

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Vesna R. Ribić

**Strukturalna analiza bazalnih inverznih granica  
u  $\text{Sn}^{4+}$  i  $\text{Sb}^{5+}$  dopiranoj vurcitnoj modifikaciji  
cink–oksida transmisionom elektronskom  
mikroskopijom i proračunima baziranim  
na teoriji funkcionala gustine**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Vesna R. Ribić

**Structural analysis of basal-plane inversion boundaries in Sn<sup>4+</sup> and Sb<sup>5+</sup> doped wurtzite modification of zinc oxide by transmission electron microscopy and calculations based on density functional theory**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

**Mentori:**

---

dr Mario V. Zlatović, vanredni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

---

dr Goran Branković, naučni savetnik Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu

**Komisija:**

---

dr Katarina K. Anđelković, redovni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

---

dr Matej Komelj, docent Fakulteta za matematiku i fiziku Univerziteta u Ljubljani i viši naučni saradnik Instituta Jožef Stefan u Ljubljani u Sloveniji

---

dr Mario V. Zlatović, vanredni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

---

dr Goran Branković, naučni savetnik Instituta za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu

Datum:

29.09.2021.

# Zahvalnica

Stići do ove doktorske disertacije nije bio nimalo lako ali je to bilo jedno divno putovanje na kojem sam srela puno izuzetnih ljudi, saradnika i prijatelja. Želela bih da se zahvalim svima koji su mi pomogli i bili uz mene na tom putovanju.

Pre svega želela bih da se zahvalim svojim mentorima, mentoru na fakultetu doc. dr Mariu Zlatoviću, koji me je uveo u osnove računске hemije, i mentoru na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, dr Goranu Brankoviću, koji me je nadahnutim diskusijama motivisao kod rešavanja problema u okviru disertacije.

U okviru ove disertacije imala sam jedinstvenu priliku da sarađujem i učim od vrhunskih stručnjaka za elektronsku mikroskopiju i kvantno–hemijske proračune. Prof. dr Aleksander Rečnik me je naučio metodama elektronske mikroskopije i osnove strukturnog modelovanja. Imala sam i veliku priliku da učim metode skenirajuće transmisionne elektronske mikroskopije od prof. dr Gorana Dražića i time mogla da steknem potrebna znanja za svoja proučavanja struktura na atomskom nivou. Tini Radošević iz Odeljenja za nanostrukturirane materijale Instituta „Jožef Stefan“ se zahvaljujem što me je naučila pripremu TEM uzoraka. Ove veštine su mi uveliko pomogle da identifikujem novu strukturu inverznih granica u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom  $\text{ZnO}$ . Zahvaljujem se i prof. dr Anton Kokalju i doc. dr Mateju Komelju koji su me savetovali u mojim početnim koracima u kvantno–hemijskim proračunima periodičnih sistema i pomogli mi u optimizaciji mojih prvih ulaznih fajlova za DFT proračune, koji su vremenom rasli u njihovoj složenosti, pa je tako raslo i moje znanje o inverznim granicama. Hvala mr Barbari Krašovec za pomoć kod pristupa superračunaru, bez kojeg ne bi bilo moguće izvršiti tako zahtevne proračune.

Hvala puno svim članovima komisije koji su uložili svoje vreme za čitanje i ispravke disertacije. Posebno hvala prof. dr Katarini Anđelković za pomoć kod realizacije procedura vezanih za disertaciju, a pre svega za njen dragoceni savet kako treba da se definiše tema disertacije da bi moj rad što pre bio fokusiran na jasne ciljeve.

Hvala i prijateljici Aleksandri Pešić, što je pored male bebe uspela da nađe vremena za lekturu moje disertacije. Hvala Saška!

Hvala svim kolegama iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja, za sve naučne savete i diskusije, zaista ste divni i rad u vašem okruženju je prijatan i inspirativan. Zahvaljujem se Stefanu i Jeli V. što su se uvek našli tu da pomognu, za šta god mi je pomoć bila potrebna. Hvala Jeli i Jeci za druženja i ćaskanja uz užinu, kao i kolegama iz kancelarije Mici, Caci i Nikoli. Hvala svim kolegama bez kojih ova disertacija ne bi bila moguća.

Možda nije uobičajeno ali zaista bih želela da se zahvalim svim ljudima koji rade u studentskoj službi na Hemijskom fakultetu. Uvek ljubazni i raspoloženi da izađu u susret i



pomognu svakom studentu. Uvek ste me oraspoložili i svaki put sam izašla srećna i puna energije iz vaše kancelarije. Hvala Vam.

Želela bih da se zahvalim svojim roditeljima, kao i bratu i sestri. Hvala vam što ste verovali u mene.

Hvala svim mojim prijateljima Mileni, Valentini, Maraji, Takici, Aci, Jeci, Ivani V. I Ivani Đ., za sve ove divne godine prijateljstva i sto ste uvek bili tu da me oraspoložite.

A za kraj da pomenem one ljude bez čije podrške ova disertacija zaista, zaista ne bi bila moguća. Ogromno hvala mom suprugu Sandiju i kćerki Mariji. Hvala za svu pomoć i podršku, za odlaske u šetnje da bi mama mogla da piše, za žrtvovanje odmora i odlaska na letovanje, za sva požrtvovanja koja ne mogu ni da nabrojim. Hvala vam, hvala i puno vas volim!

Ova disertacija je finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (evidencioni br. 451-03-9/2021-14/200053). Realizaciji istraživanja potpomogli su i bilateralni projekti između Srbije i Slovenije (BI-RS/16-17-053 i BI-RS/18-19-026), kao i ESTEEM3 program Evropske unije za istraživanja i inovacije Horizon 2020 (br. 823717), koji su mi omogućili pristup elektronskim mikroskopima u Centru za elektronsku mikroskopiju i mikroanalizu (CEMM) na Institutu „Jožef Stefan“, kao i dostup do NSC klastera.

# Strukturalna analiza bazalnih inverznih granica u $\text{Sn}^{4+}$ i $\text{Sb}^{5+}$ dopiranoj vurcitrnoj modifikaciji cink–oksida transmisionom elektronskom mikroskopijom i proračunima baziranim na teoriji funkcionala gustine

## Sažetak

Bazalne glava–glava inverzne granice (IG) u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  dopiranom  $\text{ZnO}$  su ispitivane zbog njihovih diskontinuiranih efekata u rasejavanju fonona, transportu elektrona, pa čak i p–provodljivosti. Do formiranja inverznih granica i inverzije polarnosti u vurcitrnoj modifikaciji  $\text{ZnO}$  dolazi zbog ugrađivanja specifičnih dopanata, oksidacionog stanja većeg od 2+. Iako su IG poznate još od ranih 1990–ih, još uvek postoje nerešena pitanja u vezi sa njihovom strukturom i formiranjem. U ovoj disertaciji su kombinovane napredne eksperimentalne i teorijske metode u cilju rešavanja strukture IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  dopiranom  $\text{ZnO}$  na atomskom nivou, sa posebnim fokusom na njihovo translaciono stanje i raspoređivanje katjona u ravni IG. IG(Sb) su korišćene za određivanje ključnih strukturnih elemenata koji definišu translaciono stanje IG, dok je u slučaju IG(Sn) ispitivan raspored katjona u ravni. Konstruisani su različiti modeli IG koji su dalje korišćeni u DFT proračunima u cilju izračunavanja relativne stabilnosti datih modela i energetskih doprinosa. Sledilo je sistematično preispitivanje IG u uzorcima  $\text{ZnO}$  dopiranog sa  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  pomoću HRTEM i STEM metoda i kvantifikacija pomoću simulacija i korelacija slika zasnovanih na modelima. Analiza energetskih doprinosa pojedinačnih segmenata slaganja, ukazala je da je stabilnost IG definisana slaganjem katjonske podrešetke i proporcionalna je broju kubnih veza. Energije segmenata mogu se dalje koristiti za predviđanje relativne stabilnosti novih hipotetičkih modela. Primenjena metodologija koja kombinuje elektronsku mikroskopiju na atomskom nivou sa strukturnim modelovanjem i *ab initio* proračunima, može da predvidi strukturne detalje sa preciznošću do <1 pm. Oveke precizno određene strukture imaju veliki potencijal za objašnjavanje povezanih fizičkih fenomena.

**Ključne reči:** Inverzne granice,  $\text{ZnO}$ , dopanti, strukturno modelovanje, teorija funkcionala gustine, transmisiona elektronska mikroskopija, planarni defekti, kvantne jame

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Hemija čvrstog stanja, Hemija materijala, Računarska hemija

**UDK broj:** 661.847; 612.086.3; 796.911.5:178; 532.74

# Structural analysis of basal-plane inversion boundaries in Sn<sup>4+</sup> and Sb<sup>5+</sup> doped wurtzite modification of zinc oxide by transmission electron microscopy and calculations based on density functional theory

## Abstract

Basal-plane head-to-head inversion boundaries (IBs) in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> doped ZnO were examined due to their discontinuous effects in phonon scattering, electron transport, and even p-type conductivity of ZnO. IBs trigger inversion of polarity in wurtzite ZnO, as a consequence of incorporation of specific dopants with oxidation state higher than II+. Even though IBs have been known since the early 1990s, there are still unresolved issues and open questions related to their structure. Here, advanced experimental and theoretical methods were combined to solve the structures of IBs in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>-doped ZnO, with a special focus on their translation states and in-plane cation distributions. Sb-rich IBs were used to characterize the decisive structural elements defining the IB translation states, while in Sn-rich IBs the in-plane cation ordering was investigated. Different IB models were designed and were further examined by DFT calculations to determine their stability and energetic contributions. This was followed by systematic reexamination of IBs in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> doped ZnO samples using HRTEM and STEM methods and quantified via model-based image simulations and correlation. The analysis of energetic contributions of individual stacking segment suggested that the stability of IBs is defined by their cationic stacking and is proportional to the number of cubic bonds. Energies of the segments can further be used for prediction of relative stability of new hypothetical models. The implemented methodology combining atomic-scale microscopy with structural modeling and *ab initio* calculations has the capacity to predict structural details with confidence levels down to <1 pm. With this accuracy the structures have a great potential for solving the related physical phenomena.

**Keywords:** Inversion boundaries, ZnO, Dopants, Structural modeling, Density Functional Theory, Transmission electron microscopy, Planar defects, quantum-wells

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific subfield:** Solid state chemistry, Materials chemistry, Computational chemistry

**UDC number:** 661.847; 612.086.3; 796.911.5:178; 532.74

# Sadržaj

UVOD .....	- 1 -
1.1 Inverzne granice u $\text{Sb}_2\text{O}_3$ dopiranom ZnO .....	- 2 -
1.2 Inverzne granice u $\text{SnO}_2$ dopiranom ZnO .....	- 8 -
1.3 Drugi dopanti koji formiraju IG i homologne faze.....	- 13 -
1.4 Kvantno–hemijski proračuni IG u ZnO .....	- 15 -
1.5 Ciljevi disertacije .....	- 17 -
METODE.....	- 19 -
2.1 Metode elektronske mikroskopije.....	- 19 -
2.1.1 Elektronska optika .....	- 19 -
2.1.2 Priprema uzorka.....	- 23 -
2.1.3 Elektronska difrakcija.....	- 24 -
2.1.4 Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija .....	- 29 -
2.1.5 Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije.....	- 31 -
2.1.6 Metode skenirajuće TEM.....	- 39 -
2.1.7 Spektroskopske metode .....	- 41 -
2.2 Kvantna hemija .....	- 43 -
2.2.1 Šredingerova jednačina .....	- 44 -
2.2.2 Višeelektronski sistemi i Slejterove determinante .....	- 46 -
2.2.3 Hartri–Fokova aproksimacija i samosaglasno polje.....	- 46 -
2.2.4 Teorija funkcionala gustine.....	- 47 -
2.2.5 Bazisni set .....	- 51 -
2.2.6 Bazisni set ravnih talasa.....	- 51 -
2.2.7 Pseudopotencijali .....	- 53 -
2.2.8 Strukturna optimizacija.....	- 53 -
STRUKTURNO MODELOVANJE.....	- 55 -
3.1 Gusto pakovane kristalne rešetke.....	- 55 -
3.2 Struktura ZnO .....	- 61 -
3.3 Greške slaganja u ZnO .....	- 62 -
3.4 Inverzne granice u ZnO .....	- 70 -
REZULTATI I DISKUSIJA .....	- 78 -
4.1 Inverzne granice u $\text{Sb}_2\text{O}_3$ dopiranom ZnO.....	- 79 -
4.1.1 Eksperimentalna procedura .....	- 79 -

4.1.2	Strukturna analiza IG(Sb) .....	- 83 -
4.1.3	Diskusija rezultata .....	- 98 -
4.2	Inverzne granice u SnO <sub>2</sub> dopiranom ZnO .....	- 101 -
4.2.1	Eksperimentalna procedura .....	- 101 -
4.2.2	Strukturna analiza IG(Sn) .....	- 102 -
4.2.3	Diskusija rezultata .....	- 110 -
ZAKLJUČAK .....		- 112 -
5.1	Translaciona stanja IG .....	- 112 -
5.2	Uređivanje katjona .....	- 114 -
5.3	Implikacije .....	- 115 -
LITERATURA .....		- 117 -
PRILOZI .....		- 128 -

## Lista stranih pojmova i skraćenica

Energetski procep – *orig.* Band gap

p–n homospojevi – *orig.* p–n Homojunctions

Inverzna granica (IG) – *orig.* Inversion boundary (IB)

Greška slaganja (GS) – *orig.* Stacking fault (SF)

Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije – *orig.* High–resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

glava–glava (g–g) – *orig.* head–to–head (h–h)

rep–rep (r–r) – *orig.* tail–to–tail (t–t)

Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija – *orig.* Scanning transmission electron microscopy (STEM)

Elektronska difrakcija konvergentnim snopom – *orig.* Convergent–beam electron diffraction (CBED)

Metoda koncentričnog elektronskog snopa – *orig.* Concentric electron probe (CEP)

Energetski disperziona rentgenska spektroskopija – *orig.* Energy–dispersive X–ray spectroscopy (EDS)

Spektroskopija gubitka energije elektrona – *orig.* Electron energy loss spectroscopy (EELS)

Metoda mikrodifrakcije – *orig.* Microdiffraction method

Visokougaooni obručasti detektor tamnog polja – *orig.* High–angle annular dark–field detector (HAADF)

Heksagonalno gusto pakovanje – *orig.* Hexagonal close–packed (hcp)

Međupovršina – *orig.* Interface

Teorija funkcionala gustine – *orig.* Density functional theory (DFT)

Veneltov cilindar – *orig.* Wehnelt cap

Blenda (otvor, aperatura) – *orig.* Aperture

Elektronski top sa uskim poljem emisije – *orig.* Field–emission gun (FEG)

Kamera sa spregnutim naelektrisanjem – *orig.* Charged–coupled device (CCD)

Blenda za odabir područja elektronske difrakcije – *orig.* Selected area electron diffraction aperture (SAED)

Povratno rasejanje – *orig.* Backscattering

Ravan talas – *orig.* Plane wave

Difrakcioni šablon – *orig. Diffraction pattern (DP)*  
Projektor – *orig. Camera length*  
Evaldova sfera – *orig. Ewald sphere*  
Kikuči mapa – *orig. Kikuchi map*  
Difrakcija sa konvergentnim elektronima – *orig. Convergent-beam electron diffraction (CBED)*  
Pozadinsko-fokusna ravan – *orig. Back-focal plane*  
Debljinske konture – *orig. Thickness contours*  
Uslov za dve jake refleksije – *orig. Two-beam condition*  
Frenelove pruge – *orig. Fresnel fringes*  
Regija od interesa – *orig. Region of interest (ROI)*  
Brza Furijeova transformacija – *orig. Fast Fourier transform (FFT)*  
Funkcija prenosa kontrasta – *orig. Contrast transfer function (CTF)*  
Blohov talas – *orig. Bloch wave*  
Metoda višestrukih kriški – *orig. Multislice method*  
Prvi inverzni pojas – *orig. First reverse passband*  
Direktna rezolucija – *orig. Point-to-point resolution*  
Granica rezolucije – *orig. Resolution limit*  
Međuravansko rastojanje – *orig. d-value*  
Algoritam unakrsne korelacije – *orig. Cross-corellation (XCC)*  
Obručni detektor u svetlom polju – *orig. Annular bright-field detector (ABF)*  
Toplotno difuziono rasipanje – *orig. Thermal diffuse scattering (TDS)*  
Obručne slike tamnog polja – *orig. Annular dark-field (ADF)*  
Kronekerova delta – *orig. Kronecker delta*  
Metoda samosaglasnog polja – *orig. Self-consistency field method (SCF)*  
Izmensko-korelacioni potencijal – *orig. Exchange-correlation potential*  
Aproksimacija lokalne gustine – *orig. Local density aproximation (LDA)*  
Aproksimacija generalizovanog gradijenta – *orig. Generalized gradient aproximation (GGA)*  
Bazisni set – *orig. Basis set*  
Nelokalni pseudopotencijali koji čuvaju norme – *orig. Non-local norm-conserving PPs*  
Projektorski proširen talas – *orig. Projector augmented wave (PAW)*  
Gusto pakovanje – *orig. Close-packed (cp)*  
Kubno gusto pakovanje – *orig. Cubic close-packed (ccp)*

Energetska topografija – *orig. Energy landscape*

Taloženje hemijskih isparenja – *orig. Chemical–vapor deposition (CVD)*

Ploča – *orig. Slab*

Kvantna jama – *orig. Quantum–well*

Šema hladnog razmazivanja – *orig. Cold smearing scheme*

Skenirajuća elektronska mikroskopija – *orig. Scanning electron microscopy (SEM)*

Cif fajl – *orig. Crystallographic information file (cif)*



## 1. Poglavlje

# UVOD

*“Everything is theoretically impossible, until it is done.”*

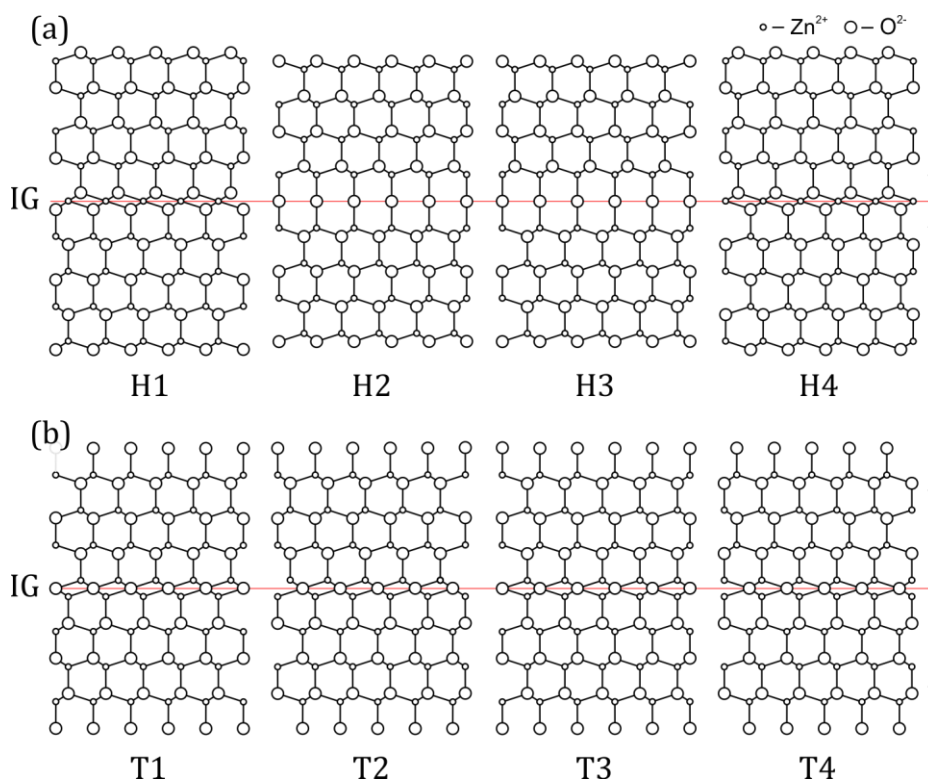
– Robert A. Heinlein

**C**ink-oksidi (ZnO) kao netoksičan, jeftin poluprovodnik sa širokim energetskim procepom ima veoma široku primenu u elektronici. Još od kada je Macuoka (*orig.* Matsuoka) uočio nelinearno električno ponašanje ZnO keramike [1], ZnO je postao atraktivan za upotrebu u varistorima (neomski otpornici) kao efikasna zaštita električnih uređaja od kratkotrajnih prenaponskih udara [2]. Osnovna funkcija ovih keramičkih elemenata je otkrivanje i blokiranje previsokog napona, i to uzastopno, bez pogoršanja. Varistori imaju sposobnost apsorpcije izuzetno visoke energije, mogu se proizvesti za polja niskog ili visokog napona i stoga su primenljivi u poluprovodnicima, kao i u elektranama. U varistorskim kompozicijama uočeno je da različiti metalni oksidi (npr.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) kontrolišu rast zrna ZnO, dok istovremeno poboljšavaju nelinearnost  $\alpha$  [1]. Dopiranje  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  je uglavnom ispitivano zbog uticaja na mikrostrukturu [3-6] i električnih svojstava koja iz toga proizilaze [2,7,8], međutim, nedavno se fokus istraživanja preusmerio na potencijalne primene ZnO u optoelektronici [9-15]. Jedan od novootkrivenih efekata dodavanja  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  je taj što u ZnO prouzrokuje provodljivost p-tipa [9-11], što otvara nove perspektive za primenu ZnO nanstrukture kod brojnih elektronskih uređaja. S druge strane, poznato je da dopiranje sa  $\text{SnO}_2$  poboljšava provodljivost n-tipa u ZnO [16], što čini ova dva dopanta atraktivnom, još uvek neistraženom kombinacijom za p-n homospojeve (*orig.* homojunctions) u ZnO [17].

Cilj ove disertacije je utvrđivanje načina na koji dopanti  $\text{Sb}^{5+}$  i  $\text{Sn}^{4+}$  modifikuju strukturu ZnO i ugrađuju se na atomskom nivou, što je neophodno za razumevanje fizičkih svojstava dopiranih ZnO materijala.

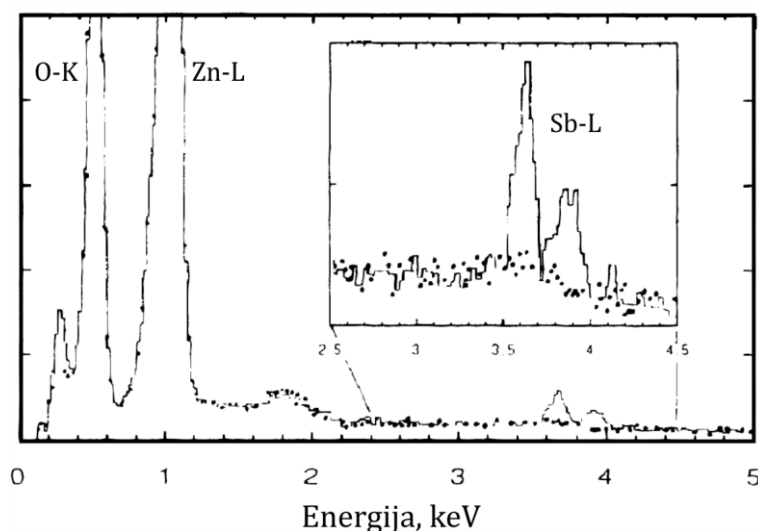
## 1.1 Inverzne granice u $\text{Sb}_2\text{O}_3$ dopiranom ZnO

Prvu vezu između dopiranja sa  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i formiranja inverznih granica (IG) u ZnO opisali su Trontelj i Kraševac [15] sugerišući da su to greške slaganja (GS) bazalnih ravni obogaćenih sa Sb. Primetili su da je prilikom dopiranja sa  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  svako zrno u mikrostrukturi ispresecano planarnim defektima, zbog čega zrna ZnO izgledaju kao „zrna kafe“, dok u slučaju kada  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nije dodat, zrna ZnO nemaju takvih defekata. Strukturna identifikacija IG nije bila jednostavna i zahtevala je napore nekoliko istraživačkih timova tokom više od jedne decenije. Prvu detaljnu strukturnu analizu IG objavili su Kim (*orig.* Kim) i Gu (*orig.* Goo) [18], koji su proučavali IG u bazalnoj ravni (*b*-IG) u varistorskoj keramici baziranoj na ZnO, koristeći kvantitativnu analizu transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (*orig.* high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM). Usled nedostatka informacija o hemijskom sastavu IG, protumačili su ih kao planarne defekte bez dopanata. U cilju utvrđivanja atomske strukture IG, Kim i Gu su konstruisali osam različitih modela, sa O ili Zn na granici, u glava-glava (*g-g*) i rep-rep (*r-r*) konfiguraciji, u kojima su polarni vektori domena ZnO usmereni ka IG ( $\rightarrow|\leftarrow$ ) i od nje ( $\leftarrow|\rightarrow$ ). U *g-g* modelima sa O na granici,  $\text{ZnO}_4$  tetraedri susednih ZnO domena dodiruju se vrhovima na granici, dok u slučaju *g-g* modela sa Zn na granici, katjoni u IG ravni dobijaju oktaedarsku  $\text{ZnO}_6$  koordinaciju. S druge strane, svi njihovi *r-r* modeli su sa O na granici,



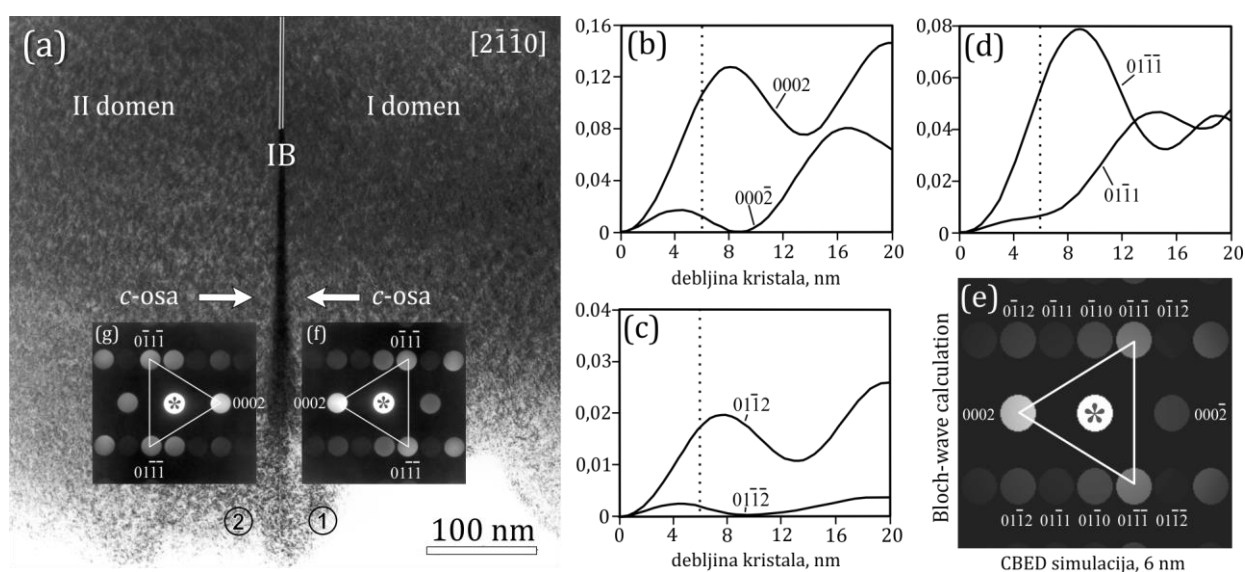
**Slika 1.1.1.** Osam hipotetičkih modela IG u čistom ZnO prikazanih u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ : (a) glava-glava ( $\rightarrow|\leftarrow$ ) i (b) rep-rep ( $\leftarrow|\rightarrow$ ) modeli, predloženi od strane Kim and Goo [18]. Strelice na desnoj strani slike pokazuju smer polarnosti, dok je crvena linija, na sredini svih modela, pozicija (0001) ravni IG. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.

koji se nalazi ili u oktaedarskoj ili trigonalno bipiramidalnoj koordinaciji. Od svih modela, izdvojili su H3 model (Slika 1.1.1), sa g-g konfiguracijom i O na granici, kao model koji najviše odgovara strukturi na njihovoj HRTEM slici i izmeroj kontrakciji O-podrešetke od 0,57 Å, koja se meri preko ravni IG. Bez prethodnog znanja o orijentaciji polarne c-ose i lokalnom hemijskom sastavu, modeli Kima i GuaKim and Goo [18] dobro opisuju moguća slaganja b-IG u ZnO. Zanimljivo je da je u jednom od njihovih ranijih radova o varistorskoj keramici na bazi ZnO, na koji se pozivaju u delu namenjenom opisu postupka procesiranja materijala, je navedeno da u sastav keramike ulazi i  $Sb_2O_3$  [19]. Iako u njihovoj interpretaciji ima nekoliko propusta, uglavnom zbog nedostatka eksperimentalnih mogućnosti, njihov rad je su veoma značajan jer je otkrio novi pravac istraživanja, koji je postao nezaobilazan u proučavanju razvoja mikrostrukture i električnih svojstava ZnO keramike [3-6]. Na osnovu rezultata istraživanja i razmatranja svojih savremenika [15,18,19], Senda (*orig.* Senda) i Brat (*orig.* Bradt) [20] su zaključili da su ti defekti inverzni blizanci bogati Sb, koji sadrže nekoliko (111) slojeva  $Zn_7Sb_2O_{12}$  spinela. Upotrebom skenirajućeg transmisionog elektronskog mikroskopa (*orig.* Scanning transmission electron microscopy: STEM) na Institutu „Maks Plank“ (*orig.* Max-Planck Institute) u Štuttgartu, Bruli (*orig.* Bruley) *i sar.* [21] su predstavili prve spektroskopske dokaze o Sb na tim planarnim defektima (Slika 1.1.2), potvrđujući da IG nastaju kao rezultat ugradnje  $Sb_2O_3$  u ZnO strukturu i stoga ne postoje u čistom ZnO. Diferencijalnom spektroskopijom (*orig.* spatial difference method), otkrili su da IG sadrže do 1 monosloj Sb, koji je u toj ravni ravnomerno raspoređen. Nekoliko godina kasnije, MekKoj (*orig.* McCoy) *i sar.* su objavili detaljnu HRTEM analizu IG [22]. Sledeći rezultate istraživanja Kima i Gua [18], sugerisali su da g-g, kao i r-r konfiguracije IG koegzistiraju u Sb dopiranom ZnO, ali su na kraju bez osnovanih dokaza predložili su g-g model sa neuređenim rasporedom Sb i Zn atoma u ravni IG. Takođe su dali tumačenje da IG nastaju u početnoj fazi sinterovanja, izdvajanjem Sb na površinama ZnO. Njihov rad imao je značajne implikacije u narednim istraživanjima mehanizma formiranja IG [3].



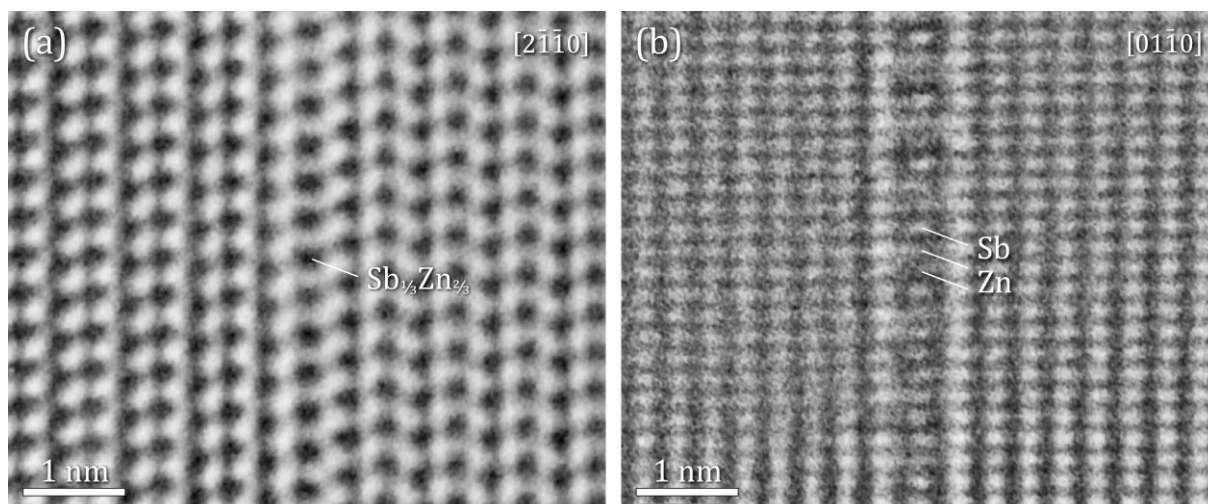
**Slika 1.1.2.** Prvo određivanje Sb u ravni IG u ZnO od strane Brulija *i sar.* [21] potvrdilo je da su IG nastale kao rezultat dodavanja  $Sb_2O_3$ . Preuzeto *i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.*

Nedoumice oko g-g i r-r konfiguracija IG trajale su sve dok Mader (*orig* Mader) i Rečnik [23] nisu razvili metodu za određivanje polarnosti u necentrosimetričnim kristalima, zasnovanu na elektronskoj difrakciji konvergentnim snopom (*orig.* convergent-beam electron diffraction: CBED), što je omogućilo jednostavno utvrđivanje g-g i r-r konfiguracija IG. Sa tim saznanjem, bilo je potrebno preciznije određivanje translacionog stanja i hemijskog sastava IG, kako bi se u potpunosti rešila njihova lokalna struktura. Zajedničkim naporima dva tima, iz Slovenije i Nemačke, razvijena je analitička metoda koncentričnog elektronskog snopa (*orig.* concentric electron probe: CEP), koja omogućava tačno određivanje koncentracije dopanata na posebnim granicama u kristalima, uključujući i IG [24]. Metoda se zasniva na snimanju serije spektara energetske disperzionom rendgenskom spektroskopijom (*orig.* energy-dispersive X-ray spectroscopy: EDS) ili spektroskopijom gubitka energije elektrona (*orig.* electron energy loss spectroscopy: EELS), sa koncentričnim snopovima na određenom mestu na IG. Pokazalo se da ova metoda daje za dva reda veličine bolju tačnost i za red veličine bolju preciznost, u poređenju sa drugim analitičkim pristupima. Preciznije, dok je diferencijalna spektroskopska metoda, koju je primenio Bruli [21], izmerila  $1,0 \pm 0,5$  udeo Sb u ravni IG, nova CEP metoda je izmerila udeo Sb u vrednosti od  $0,326 \pm 0,040$ , što je ukazalo da tačno  $\frac{1}{3}$  ravni IG zauzima Sb, dok preostale  $\frac{2}{3}$  zauzima Zn. To je istraživačima dalo neophodni podsticaj da predlože prvo celokupno rešenje lokalne strukture IG [25].

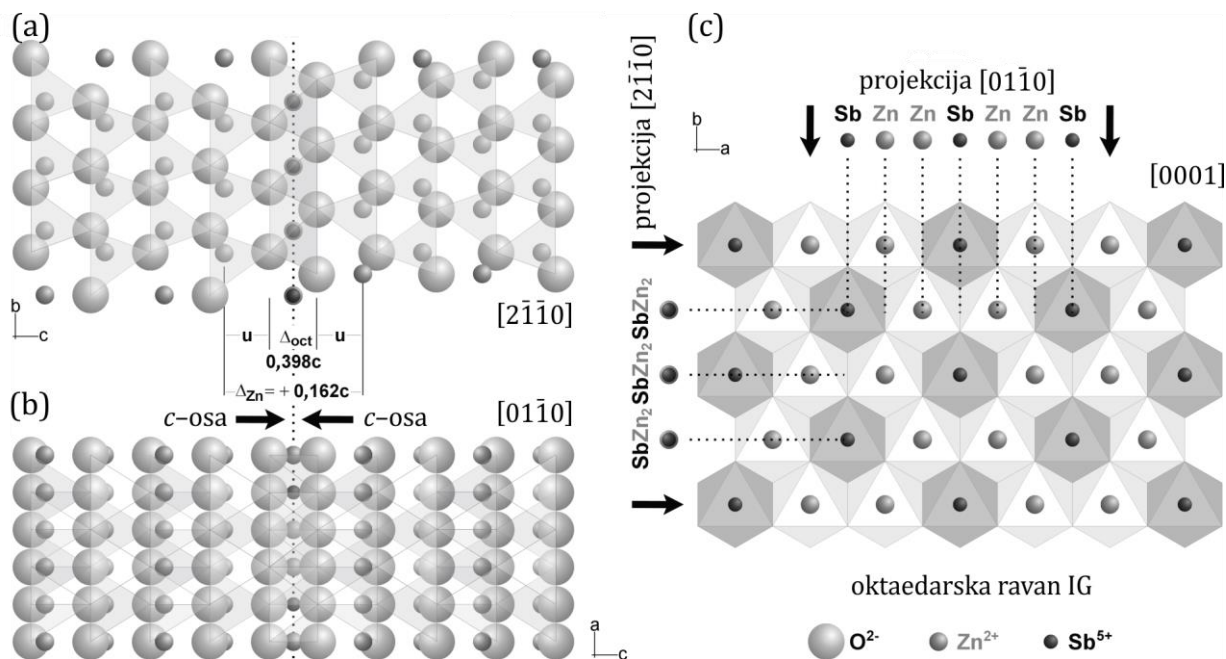


**Slika 1.1.3.** Određivanje g-g inverzije u IG(Sb) u ZnO korišćenjem mikrodifrakcione metode. Razlika u intenzitetu refleksionih parova je posledica različitih strukturnih faktora [25]. (a) TEM slika IG, (b-d) izračunati profili intenziteta za pojedinačne parove refleksija vektora  $+g$  i  $-g$ , na osnovu Blohovih (*orig.* Bloch) talasa u režimu dinamičkog rasejavanja elektrona. (e) izračunati mikrodifrakcijski uzorak za 1. Laue conu kod debljine kristala 6 nm. (e-f) eksperimentalne mikrodifrakcije snimljene na levoj ① i desnoj ② strani IG koje pokazuju g-g tip inverzije. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.

Na osnovu određivanja g–g inverzije metodom mikrodifrakcije [23], tačnog merenja hemijskog sastava IG primenom CEP metode [24], kvantitativne HRTEM analize i potpune rekonstrukcije ravni IG iz komplementarnih projekcija, Rečnik *i sar.* su rešili atomsku strukturu IG(Sb). Na osnovu njihovih istraživanja su izvedeni zanimljivi zaključci: (a) IG u Sb dopiranom ZnO imaju g–g inverziju koja dovodi kiseonik na terminacije zrna ZnO, objašnjavajući stvaranje dvostrukih Šotkijevih (*orig.* Schottky) barijera nakon dodavanja Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] (b) ravan IG se sastoji od oktaedarskog sloja sa visoko uređenom raspodelom Sb<sup>5+</sup> i Zn<sup>2+</sup>, koja izgledom podseća na saće (saćasto uređenje), i koji nije povezan sa oktaedarskim kagome (*orig.* kagome) slojevima Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> spinela, kao što su prethodno sugerisali brojni istraživači [20-22,26], (c) prosečno oksidaciono stanje po oktaedarskom mestu IG je 3+, što je nepromenljivo, odnosno isto za bilo koji dopant koji formira IG, bez obzira na njegovu valentnost, i (d) translaciono stanje IG(Sb) uključuje jednu grešku slaganja (GS<sub>1</sub>; poglavlje 3.3.) pre operacije inverzije. Njihov rad je imao važne posledice za razumevanje formiranja IG u ZnO uopšte, potvrđujući da, ako se fizički fenomeni ne proučavaju na atomskom nivou, svi zaključci su samo aproksimacije.



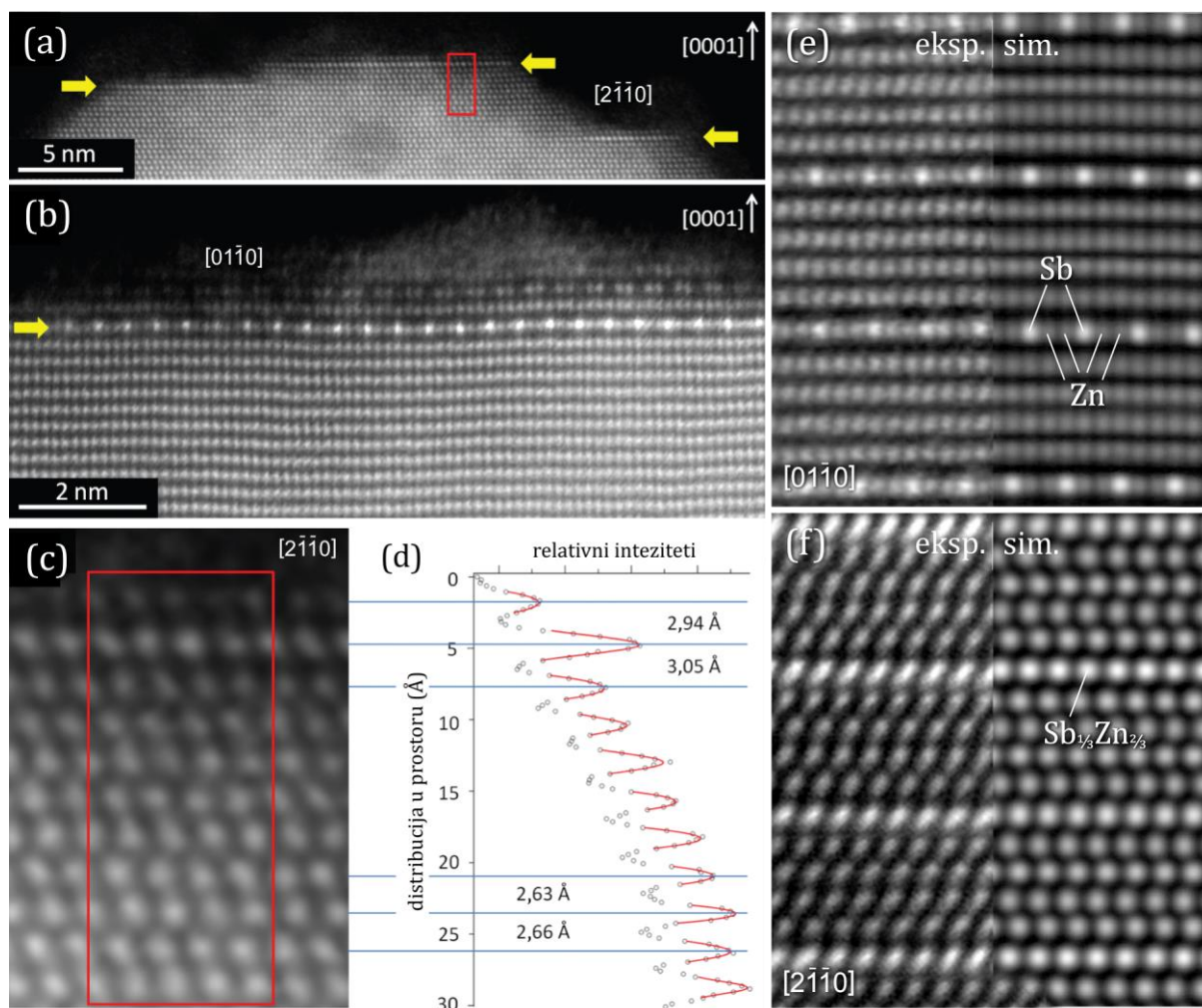
**Slika 1.1.4.** HRTEM slike IG(Sb) u ZnO, snimljene u dve niskoindeksne projekcije u kojima je ravan IG paralelna sa elektronskim snopom. Dok prva projekcija prikazuje homogen raspored katjona u ravni IG (a), druga razotkriva 1:2 distribuciju Sb:Zn (b), koja nam omogućava da rekonstruišemo raspored atoma u ravni IG i koja potvrđuje opšte 3+ pravilo naelektrisanja u b-IG u ZnO [25]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.



**Slika 1.1.5.** (a) i (b) Rekonstrukcija atomske strukture ravni IG, iz dve niskoindeksne projekcije u kojima je ravan IG paralelna sa elektronskim snopom. (c) Raspored atoma Sb i Zn u oktaedarskoj ravni IG, posledica je 3+ pravila za naelektrisanje sloja IG [25]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.

Daljim razvojem elektronske mikroskopije, fascinantno uređenje atoma Sb i Zn u ravni IG je kasnije potvrđeno HAADF-STEM (*orig.* high-angle annular dark-field STEM) metodom [17,27-29], posebnom STEM tehnikom koja detektuje nekoherentne rasejane elektrone pod visokim uglovima u oblasti obruča tamnog polja, koja je omogućila direktno posmatranje rasporeda atomskih kolona duž ravni IG. U svom istraživanju o nanoštapićima ZnO dopiranih sa Sb, Jankovič (*orig.* Yankovich) *i sar.* [17] su prvi povezali provodljivost p-tipa u ZnO sa prisustvom IG. Prema kvantnohemijskim proračunima, dodatne ravni O koje nastaju zbog g-g inverzije, ponašaju se kao akceptori elektrona, čineći ZnO stabilnim provodnikom p-tipa. Na osnovu činjenice da dopiranje sa Sb nikada ne generiše tačkaste defekte u ZnO, već isključivo IG, Jankovič *i sar.* [17], su nasuprot svim ostalim istraživanjima o provodljivosti p-tipa u Sb dopiranom ZnO, isključili opšte prihvaćeni mehanizam substitucije Zn sa Sb u vidu tačkastih defekata, kao moguće objašnjenje provodljivosti p-tipa. Njihovo otkriće stvorilo je nove perspektive za sintezu p-n homospojewa zasnovanih na ZnO. Još jedno veliko dostignuće koje je nedavno postigla istraživačka grupa Madera, iz Univeziteta u Bonu u Nemačkoj, bilo je kombinovanje g-g inverzije Sb dopiranjem i komplementarne r-r inverzije Ga dopiranjem, za sintezu novog  $(\text{Sb}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$  homolognog jedinjenja [29]. Ova nova struktura nedvosmisleno potvrđuje odnos Sb:Zn = 1:2 na b-IG i 3+ pravilo naelektrisanja oktaedarskog sloja IG, koji su odredili Rečnik *i sar.* [25] na jednostrukim IG u ZnO. Njihovo istraživanje pokazuje da se razumevanje uticaja specifičnih dopanta na strukturu glavne faze, može koristiti kao alat za dizajniranje novih modularnih struktura sa specifičnim fizičkim svojstvima.

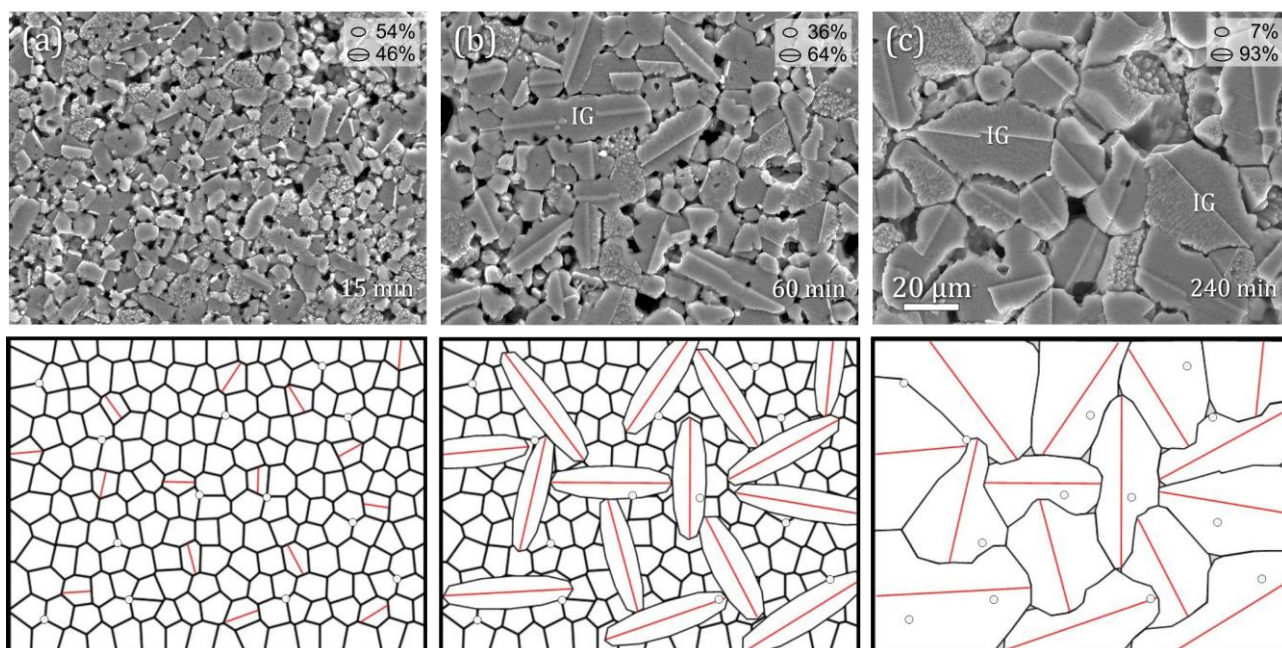




**Slika 1.1.6.** Savremene HAADF-STEM analize IG(Sb) u ZnO, pokazuju pravino uređenje katjona Sb i Zn u ravni IG u odnosu 1:2. Istraživanje Jankovića i sar. [17] je prikazano na slikama od (a) do (d), prikazuje bazalne IG(Sb) u nanoštapićima ZnO, koje su razlog za pojavu provodljivosti p-tipa, neuobičajne za ZnO. Posmatrani fenomen ima važne implikacije za sintezu p-n homospojeva u ZnO. Drugo istraživanje, prikazano na slikama od (e) do (f), koje su objavili Garling (orig. Garling) i sar. [29], koristi znanje o ugrađivanju Sb u strukturu ZnO, za sintezu novih homolognih  $(\text{Sb}_{1/3}\text{Zn}_{2/3})\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$  jedinjenja, koja ranije nisu bila poznata i koja se mogu primeniti kao termoelektrični materijali. Nova struktura je prikazana u dve niskoindeksne projekcije, otkrivajući pravilno raspoređen niz slojeva IG. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Nano Letters“ i „Journal of Solid-State Chemistry“.

## 1.2 Inverzne granice u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO

Neomska svojstva ZnO, koja se dobijaju kombinovanim dopiranjem različitim oksidima metala poznata su još od pre 50 godina zbog upotrebe u varistorima [1]. Prvi radovi su se odnosili na otkrivanje novih dopanata [30,31] i načina procesiranja koji poboljšavaju svojstva varistora. Ulogu kalaja kao dopanta u varistorskoj keramici baziranoj na ZnO prvi su proučavali Guld (*orig.* Gould) *i sar.* [32,33], koji su primetili nelinearnu strujno-naponsku zavisnost sa nižim eksponentima  $\alpha$ , u strujno-naponskoj zavisnosti  $I=kU^\alpha$ , nego što je slučaj kod nedopiranog ZnO. Otprilike u isto vreme, razvoj mikrostrukture i električne osobine varistorskih sastava na bazi ZnO sa dodatkom SnO<sub>2</sub> proučavali su Milošević *i sar.* [34]. S obzirom da SnO<sub>2</sub> nije značajno poboljšavao svojstva varistorske keramike, skoro je zaboravljen kao dopant, sve dok Daneu *i sar.* [35] nisu uočili neobičan fenomen tokom proučavanja mikrostrukture SnO<sub>2</sub> dopirane Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO keramike. Dopiranjem sa malim količinama SnO<sub>2</sub>, zrna ZnO su porasla znatno veća nego bez dodavanja SnO<sub>2</sub>. Samo ovo je već bilo alarmantno, jer je SnO<sub>2</sub> bio poznat kao inhibitor rasta zrna. Međutim, dopiranjem sa većim procentima SnO<sub>2</sub>, zrna ZnO počela su da se smanjuju. Šta se zapravo desilo? Kako to da niske koncentracije nekog dopanta prvo podstiču rast zrna, dok povećana koncentracija tog istog dopanta inhibira rast?

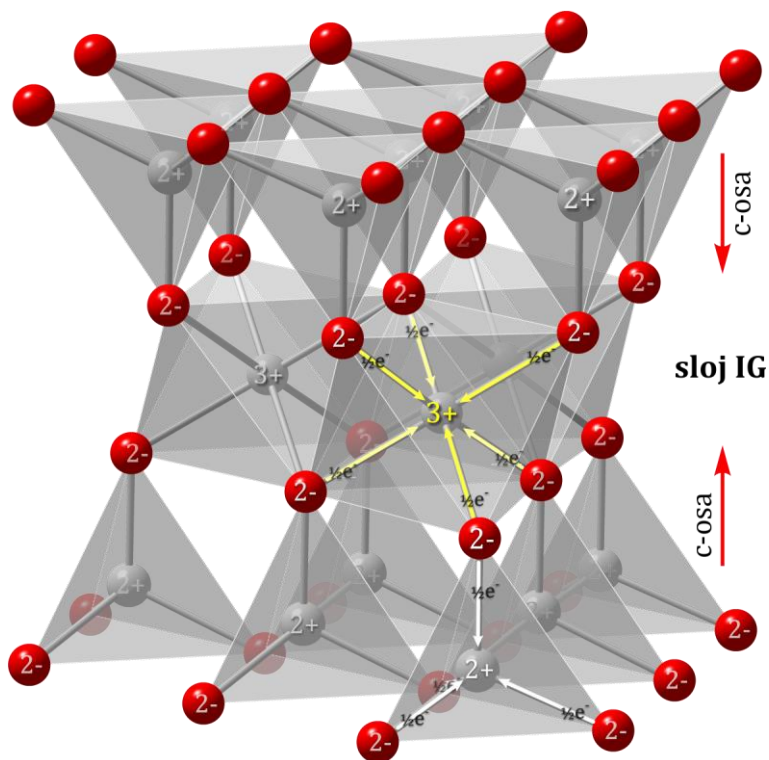


**Slika 1.2.1.** IG–indukovani rast zrna u SnO<sub>2</sub> dopiranoj ZnO keramici, prvi put identifikovan od strane Daneu *i sar.* [35]. Na početku sinterovanja, IG nukleiraju samo u nekim zrnima ZnO u zavisnosti od raspoloživosti dopanta. Ta zrna tokom rasta konzumiraju ostala 'normalna' ZnO zrna. Za ovaj tip rasta karakteristično je da zrna ZnO u početku brzo rastu duž ravni IG, sve dok se ne susretnu sa drugim zrnom sa IG. U drugoj fazi počinju da se zadebljavaju dok u celosti ne prevladaju mikrostrukturom Uz to dokazali su da čestice spinela (sive tačke) nemaju nikakvu ulogu u rastu zrna ZnO [36]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.



Pored ovog neobičnog ponašanja pri rastu zrna, autori su primetili da svako ZnO zrno sadrži i IG. Sva zrna ZnO sa IG rastu nenormalno brzo, konzumirajući sva 'normalna' ZnO zrna u blizini, sve dok u potpunosti ne izdominiraju mikrostrukturom (Slika 1.2.1). Kod većih koncentracija SnO<sub>2</sub>, IG se formiraju u većini početnih zrna ZnO, a zrna rastu mnogo manje da bi se susrela sa drugim zrnima sa IG, koja imaju istu kinetiku rasta, međutim, kada je koncentracija SnO<sub>2</sub> manja, tada je put do narednog zrna sa IG duži, a što je ujedno i put za njihov rast, pa je prema tome prosečna veličina zrna na kraju veća. Ovakvo ponašanje rasta zrna definisano je kao IG-indukovani rast zrna i utvrđeno je da je to glavni mehanizam za razvoj mikrostrukture u ZnO keramici, koji dejstvuje kroz kontrolisanu nukleaciju IG [3,4,6,36-38].

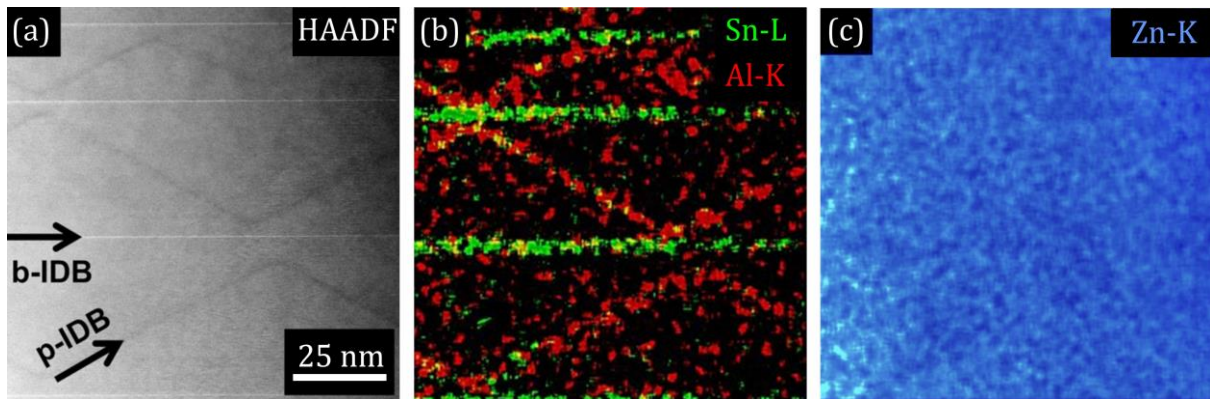
IG u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO ispitivane su metodama elektronske mikroskopije atomske rezolucije. Na osnovu 3+ pravila za prosečno naelektrisanje oktaedarskih mesta u sloju IG, koje su predložili Rečnik *i sar.* [25], a kojim je definisano naelektrisanje ravni *b*-IG u ZnO (Slika 1.2.2.), oktaedarski sloj bio bi sastavljen od Sn<sup>4+</sup> i Zn<sup>2+</sup> u razmeri 1:1. Ovo pravilo proizilazi iz Polingovog (*orig.* Pauling) pravila elektroneutralnosti u jonskim kristalima [39], prema kojem svaki atom O ravnomerno raspoređuje svoje naelektrisanje na susedne atome. Tetraedri ZnO<sub>4</sub>, u strukturi ZnO, povezani su uglovima zauzetim sa atomima O. U svakom takvom uglu su spojena četiri tetraedra, tri u istom sloju i jedan iz susednog sloja. Svaki atom O tako deli svoje naelektrisanje na četiri atoma Zn, pri čemu svaki Zn dobija četiri puta  $\frac{1}{2}e^-$ , čime se kompenzuje njegovo oksidaciono stanje 2+. Ako se isto pravilo sada primeni na oktaedarski sloj IG, može se zaključiti da svaki atom O u MO<sub>6</sub> oktaedrima takođe ima samo četiri suseda (umesto 6, što bi bilo kada bi svi katjoni u strukturi zauzimali samo oktaedarska mesta), isto kao u slučaju ZnO<sub>4</sub> tetraedara. To je zato što se podrešetka O, u strukturi ZnO, ne menja i samo katjoni zauzimaju mesta u šupljinama unutar *hcp* (*orig.* hexagonal-close-packed) rešetke. Svaki katjon na oktaedarskom mestu je vezan za šest O, tako da prima šest puta  $\frac{1}{2} \cdot e^-$ . Shodno tome, prosečno naelektrisanje katjona M je 3+. Ravan IG na taj način može da primi katjone bilo kog oksidacionog stanja, sve dok je prosečno oksidaciono stanje na 3+. Primenom CEP metode za kvantitativnu analizu međupovršina (*orig.* interface), Daneu *i sar.* [24] su veoma precizno utvrdili, da Sn<sup>4+</sup> zauzima  $0,504 \pm 0,038$  udeo sloja IG, dok ostatak oktaedarskih mesta zauzima Zn<sup>2+</sup> [40]. Pored toga, oni su takođe predložili translaciono stanje IG(Sn) koje, za razliku od IG(Sb) [25], uključuje dvostruku GS (GS<sub>2</sub>; poglavlje 3.3) i predložili moguće uređenje katjona u ravni IG.



**Slika 1.2.2.** Lokalna raspodela elektroneutralnosti oktaedarskog sloja IG u ZnO koji su predložili Rečnik i sar. [25]. Raspodele naelektrisanja od atoma O do tetraedarskog i oktaedarskog katjonskog mesta označene su belim i žutim strelicama. Veći koordinacioni broj znači i veći nivo oksidacije, pa je stoga oksidacioni broj oktaedarskih mesta 3+, za razliku od tetraedarskih koja su 2+. Orijentacija polarne c-ose, na obe strane sloja IG, prikazana je crvenim strelicama. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.

Osim u varistorskoj keramici, SnO<sub>2</sub> se veoma često koristi za dopiranje tankih filmova, nanoštapića, nanožica, nanopojaseva i drugih nanostrukture na bazi ZnO. Njegov način ugradnje u ZnO uglavnom nije jasan. SnO<sub>2</sub> je poznat kao najvažniji dopant n-tipa u tankim filmovima ZnO [16]. Zbog povećane poroznosti [41,42], tanki filmovi ZnO dopirani sa SnO<sub>2</sub> imaju izvanredne senzorske karakteristike [43-46]. Poznato je da dopiranje sa SnO<sub>2</sub> poboljšava optička svojstva [47-51], električnu provodljivost [52,53] i transportna svojstva usled smanjene otpornosti i veće koncentracije donora [54], te modifikuje energetski procep u ZnO [55-57], i poboljšava transmitancu svetlosti u opsegu od vidljivog do infracrvenog dela spektra [58-61]. Tanki filmovi ZnO dopirani sa SnO<sub>2</sub> se takođe upotrebljavaju u fotokatalizi [62-64], solarnim ćelijama osetljivim na boje [65-68], piezoelektricima [69] i termoelektricima [70]. Zanimljivo je da su mnogi autori iz navedenih istraživanja primetili povećanje zrna ZnO kod malih koncentracija SnO<sub>2</sub> i inhibiciju rasta kod većih koncentracija [41,60,65,71,72]. Poznajući ovaj efekat u keramici, takav tip rasta zrna je indikativan za prisustvo IG. To sugeriše da dopirane nanostrukture ZnO takođe mogu imati IG, pa stoga možemo pretpostaviti da se rast zrna u ovim sistemima takođe pridržava mehanizma IG-indukovanog rasta zrna [35]. Štaviše, poznato je da Sn<sup>4+</sup> ne stvara čvrsti rastvor sa ZnO i pokreće formiranje IG(Sn) čim uđe u strukturu ZnO [3].

U polikristalnim tankim filmovima ZnO, IG se prilično teško otkrivaju. Za analizu pomoću transmisiona elektronske mikroskopije bila bi neophodna priprema TEM uzorka sa površine filma [73]. S druge strane, IG se mnogo lakše uočavaju u raznim nanostrukturama, pa stoga većina radova o IG(Sn) u ZnO proizilazi iz analize tih materijala. Deng (*orig.* Deng) *i sar.* [74] zapazili su IG u Sn dopiranim nanotrakama ZnO, gde se *b*-IG pružaju duž ose [01 $\bar{1}$ 0], koja je najduža osa tih nanotraka, pokazujući ekstremni slučaj IG-indukovanog anizotropnog mehanizma rasta, otkrivenog u početnim fazama rasta IG u ZnO keramici [36]. O sličnim zapažanjima izveštavali su i drugi autori [75,76]. Studije IG u ZnO nanožicama i nanotrakama dopiranih sa Sn, praćene su izuzetno kompetitivnim istraživanjima njihove lokalne strukture primenom STEM metoda [77-81]. U tim studijama autori nisu uzimali u obzir originalne radove o određivanju hemijskog sastava IG [40] i važno 3+ pravilo za naelektrisanje [25], koje u suštini definiše raspodelu katjona na IG. Iako većina ovih studija na pravilan način tumači translaciono stanje IG, nerazumevanje pravila lokalne raspodele naelektrisanja [25] ogleda se u pogrešnim objašnjenjima zauzetosti ravni IG sa atomima Sn i njihovog lokalnog rasporeda. Nedovoljno razumevanje načina ugradnje Sn<sup>4+</sup> u strukturu ZnO i nedostatak poznavanja uloge nečistoća, vidi se i iz više puta ponovljenih pokušaja iste grupe istraživača [77-81] da objasne svoje r-r IG u SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub>, isključivo ugradnjom Sn. Naime, opšte je poznato da Sn sam po sebi ne može da formira stabilnu r-r inverziju, i da su mu zato potrebni i drugi dopanti da bi se generisala politipoidna homologna jedinjenja sa Sn [82-84]. Nesvesni kontaminacije sa Ga [77], In [79], Si [80] i Al [81] u svojim eksperimentima, ova grupa autora izveštavala je o dobijanju 'čistih' politipoidnih SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub> nanožica, dok su r-r inverzije u njihovim nanostrukturama najverovatnije bile stabilizovane nečistoćama [82,85]. U nedostatku razumevanja prethodnih radova na IG(Sn) u ZnO, Sao (*orig.* Cao) *i sar.* [77] objavili su, da IG u njihovim nanoštapićima sadrže pun sloj Sn, umesto ½ kao što proizilazi iz 3+ pravila naelektrisanja [25]. Nakon ove objave, slične zaključke doneli su Park (*orig.* Park) *i sar.* [78], i u još tri rada grupe Sao [79-81], gde su Ten (*orig.* Tan) *i sar.* [81] napokon pokazali variranje intenziteta u sloju IG, sugerišući da ravan IG možda i nije u potpunosti zauzeta sa Sn. Analizom tih radova može se zaključiti da i njihove IG poštuju ista pravila kao u drugim strukturama, te bi se očekivalo da Sn formira IG zajedno sa Zn u odnosu 1:1. S druge strane, nadovezujući se na prethodne radove o ugrađivanju Sn u ZnO, Ajhorn (*orig.* Eichhorn) *i sar.* [82] i Homke (*orig.* Hoemke) *i sar.* [85] konstruisali su složene homologne strukture sa više paralelnih IG(Sn), koristeći Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za stabilizaciju r-r inverzija između njih. Na osnovu Ritveldove (*orig.* Rietveld) analize, Ajhorn *i sar.* [82] pokazali su da novo sintetisano jedinjenje [Sn<sub>½</sub>Zn<sub>½</sub>]GaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> ima istu strukturu kao i homologno jedinjenje InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub>. U tom jedinjenju, In<sup>3+</sup> je zamenjen ekvimolarnim količinama Sn<sup>4+</sup> i Zn<sup>2+</sup> (1:1), da bi se ispoštovalo 3+ pravilo naelektrisanja [25] *b*-IG u politipoidnoj strukturi, prema prethodnim istraživanjima o pojedinačnim IG(Sn) [24,25,40]. Bez obzira na način procesiranja, postoji opšta saglasnost oko oktaedarske koordinacije u IG(Sn) i translacionog stanja IG, a s druge strane, nema opšte saglasnosti o zauzetosti i rasporedu katjona u ravni u IG(Sn).



**Slika 1.2.3.** STEM analiza (Sn, Al) ZnO. (a) HAADF-STEM slika mreže IG sastavljene od bazalnih i piramidalnih IG. Svetle horizontalne linije (b-IG) ukazuju na prisustvo težeg elementa, dok tamnije linije (p-IG) ukazuju na prisustvo lakih elemenata. EDS mapiranje potvrdilo je da su (b) b-IG zauzete sa Sn (zeleno), dok su p-IG zauzete sa Al (crveno). (c) mapa raspodele Zn prikazuje homogenu distribuciju sa vidljivim smanjenjem njegove koncentracije na oba tipa IG [85]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Journal of the American Ceramic Society“.

### 1.3 Drugi dopanti koji formiraju IG i homologne faze

Gotovo je neverovatno je koliko različitih dopanata zapravo formira IG u ZnO. Ako proučimo literaturu o dopiranom ZnO, otkrićemo da uprkos tome koliko su IG česte, njihova identifikacija obično predstavlja popriličan izazov. Još otkako su Trontelj i Kraševac [15] tumačili IG(Sb) kao GS, mnogi istraživači i dalje pogrešno tumače IG u svojim uzorcima kao GS [86-89]. Dešava se često i da se IG zbog različitih izvora kontaminacije u eksperimentima nenamerno formiraju, pa ih autori tumače kao IG u čistom ZnO [18,77-81,86-88]. Ova istraživanja ne treba zanemariti, jer nam daju važne nagoveštaje koji sve dopanti formiraju IG u ZnO. Na osnovu podataka iz objavljenih radova o dopiranom ZnO, mogu se izvesti neka opšta pravila. Pored  $\text{Sb}^{5+}$  i  $\text{Sn}^{4+}$ , pokazalo se da  $3+$  pravilo naelektrisanja IG [25] važi i za druge dopante koji formiraju  $g$ - $g$   $b$ -IG u ZnO, kao što su  $\text{In}^{3+}$  [83,90-93],  $\text{Fe}^{3+}$  [94,95] i  $\text{Mn}^{3+}$  [96]. U slučaju dopanata koji formiraju  $r$ - $r$   $b$ -IG, kao što su  $\text{Ti}^{4+}$  [97,98],  $\text{Si}^{4+}$  [84,86] i  $\text{Al}^{3+}$  [87,88], nema puno podataka o njihovoj ugradnji i strukturi ovih IG.  $\text{Ga}^{3+}$  zbog slične veličine i elektronske strukture kao  $\text{Zn}^{2+}$  ima posebno mesto među dopantima. To je jedini dopant koji formira tzv. inverzne blizance (*orig.* inversion twin: IT) u ZnO [99,100]. Dalja pravila se primenjuju u određivanje oksidacionog stanja dopanata, koje nije samo ključ za utvrđivanje njihove zauzetosti i raspodele u ravni IG, već definiše i mehanizam formiranja IG u ZnO strukturi.

Prva studija koja je analizirala mehanizam ugradnje dopanata u  $g$ - $g$   $b$ -IG, pokazala je da je zbog mobilnosti  $\text{Zn}^{2+}$ , koji na povišenim temperaturama izlazi iz strukture, ZnO sklon ugradnji drugih katjona, koji onda stabilizuju njegovu strukturu [3]. U slučaju dodavanja dopanata oksidacionog stanja  $2+$ , poput  $\text{Co}^{2+}$  ili  $\text{Ni}^{2+}$ , dolazi do popunjavanja vakancija  $\text{Zn}^{2+}$  i stabilizacije strukture ZnO. Ali kada se dodaju dopanti oksidacionog stanja  $3+$ , kao što su  $\text{In}^{3+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$ , oni takođe zauzimaju vakancije Zn, ali zbog povišenog naelektrisanja pokreću i lokalnu inverziju u ZnO strukturi. Inverzija te dopante dovodi na poziciju oktaedarske šupljine, gde se njihovo naelektrisanje kompenzuje formiranjem punog monosloja, tj. primenjuje se  $3+$  pravilo naelektrisanja IG. Svi  $3+$  dopanti koji formiraju  $g$ - $g$   $b$ -IG su primećeni u translacionom stanju koje uključuje dvostruku GS ( $\text{GS}_2$ ; poglavlje 3.3) [83,91-95]. Dopanti oksidacionog stanja  $3+$ , mogu duž bazalne i piramidalne ravni čak migrirati u ZnO, i internom difuzijom formirati  $b$ -IG i  $p$ -IG. U slučaju kada je oksidaciono stanje dopanta još veće, kao što je kod  $\text{Sn}^{4+}$  ili  $\text{Sb}^{5+}$ , njihovo naelektrisanje ne može se na jednostavan način neutralisati kroz inverziju, pa se njihova ugradnja lokalno kompenzuje sa kougadnjom  $\text{Zn}^{2+}$ . Shodno tome, dopanti višeg oksidacionog stanja kao što su  $\text{Sn}^{4+}$  i  $\text{Sb}^{5+}$ , mogu u toku rasta kristala formirati IG zajedno sa  $\text{Zn}^{2+}$ , dok je interna difuzija u ZnO strukturu onemogućena, usled njihovog prevelikog naelektrisanja.

Na osnovu činjenice da toliko različitih dopanata dovodi do formiranja IG u ZnO, pitamo se kako se različiti IG-dopanti nadmeću tokom formiranja IG. Kako bi se, na primer,  $\text{Sb}^{5+}$  i  $\text{Sn}^{4+}$  rasporedili u sloju  $b$ -IG, ako se dodaju istovremeno? Možemo li određenim dopantima u ZnO napraviti višestruke IG ili nove politipoidne strukture? Odgovor je da. Nekoliko istraživačkih grupa je to uspešno izvelo. Najviše su ispitivane mreže IG samo sa  $3+$  dopantima, poput  $\text{In}^{3+}$  [83,91-93] i  $\text{Fe}^{3+}$  [94,95,101], dok su istraživanja u kojima se može zapaziti kompetitivno uključivanje dopanata malobrojna. Kroz razumevanje kako određeni dopanti deluju u ZnO, Maderova grupa iz Univeziteta u Bonu, prva je planski sintetisala potpuno nova homologna

jedinjenja uravnoteženim dodavanjem IG-formirajućih dopanata. U svojim istraživnjima homolognih serija  $[\text{In}_{1-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x]\text{GaO}_3(\text{ZnO})_m$  [102] i  $[\text{Sn}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}]\text{GaO}_3(\text{ZnO})_m$  [82] demonstrirali su izostrukturu zamenu  $\text{In}^{3+}$  sa  $[\text{Sn}^{4+}+\text{Zn}^{2+}]$  u *b*-IG, poštujući 3+ pravilo naelektrisanja na IG, dok  $\text{Ga}^{3+}$  stabilizuje r-r inverziju formiranjem *p*-IG. Isto 3+ pravilo elektroneutralnosti [25] dalje su potvrdili Garling *i sar.* [29] izborom  $\text{Sb}^{5+}$  kao dopanta koji je formirao *b*-IG, u novom homolognom jedinjenju  $[\text{Sb}_{1/3}\text{Zn}_{2/3}]\text{GaO}_3(\text{ZnO})_3$ , zajedno sa  $\text{Zn}^{2+}$  u razmeri 1:2, jednako kao i na jednostrukim *b*-IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom  $\text{ZnO}$  [25]. Istovremeno, Homke *i sar.* proučavali su paralelne *b*-IG u homolognom sistemu dopiranom sa  $\text{Mn}^{3+}$  [96] i  $\text{Sn}^{4+}$  [85], pri čemu je r-r inverzija stabilizovana sa  $\text{Al}^{3+}$  koji formira *p*-IG. Pored toga, pokazali su da se višestrukim dopiranjem povećava ugradnja  $\text{Al}^{3+}$  u strukturu, što poboljšava provodljivost  $\text{ZnO}$ , i stabilizuje paralelne  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Sn}^{4+}$  *b*-IG, koje predstavljaju kvantne jame za rasejavanje fonona i poboljšavaju termoelektričnu efikasnost.

Na osnovu hemijskog sastava tih jedinjenja, dvostruko dopirane homologne faze možemo opšte zapisati kao  $[\text{X}_{1/(i-2)}^{i+} \cdot \text{Zn}_{1-1/(i-2)}^{2+}][\text{Y}^{3+}]\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ , gde član  $[\text{X}_{1/(i-2)}^{i+} \cdot \text{Zn}_{1-1/(i-2)}^{2+}]$  opisuje *b*-IG sa *g*-*g* konfiguracijom, dok se član  $[\text{Y}^{3+}]$  odnosi na *p*-IG koje kompenzuju r-r inverziju. Pri tome, X je dopant koji formira *b*-IG ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ) *i+* oksidacionog stanja, dok je Y dopant koji formira *p*-IG ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) oksidacionog stanja 3+. Dopant  $\text{X}^{i+}$  formira *b*-IG zajedno sa  $\text{Zn}^{2+}$  u takvoj razmeri da zadovolji 3+ pravilo naelektrisanja za *b*-IG [25], dok  $\text{Y}^{3+}$  formira r-r inverziju koja je potrebna da bi se *b*-IG ponavljale, razdvojene blokovima  $m(\text{ZnO})$ . Ova formula definiše i pravila ugradnje dopanata u homolognim jedinjenjima na bazi  $\text{ZnO}$ .

## 1.4 Kvantno–hemijski proračuni IG u ZnO

Da bismo razumeli poreklo fizičkih svojstava materijala sa IG, moramo se osloniti na kvantnohemijske proračune. Nedavno su Li (*orig.* Li) *i sar.* [103] proučavali stabilnost idealizovanih IG u čistom ZnO pomoću *ab initio* proračuna, koristeći modele Kima i Gua [18]. Suprotno eksperimentalnim dokazima Kima i Gua, pokazali su da je H4 model, sa Zn na IG, najstabilniji a ne H3 model sa O na granici (Slika 1.1.1.). Elektronska svojstva koja su Li *i sar.* dobili sa svojim proračunima, ukazala su na metalni karakter IG. Rorer (*orig.* Rohrer) i Albe (*orig.* Albe) [104] nedavno su razmatrali nedopirane IG u cilju ispitivanja eksperimentalno uočenog piezoelektričnog efekta u bikristalima ZnO sa (0001) inverzijom polarnosti [105]. Predložili su inovativan pristup za upoređivanje energije koja potiče od granica zrna i zaključili da eksperimentalno posmatrana piezoelektrična svojstva ne potiču od IG, već od naelektrisanja nepoznatog porekla, nečistoća ili dopanata. Njihov rezultat implicira da „čisti“ sistemi ne opisuju adekvatno realne IG strukture, i da je potrebna analiza dopiranih IG. Do sada nije objavljena ni jedna slična, komparativna *ab initio* studija za dopirane sisteme.

S druge strane, postoje brojne studije o stabilnosti  $M_i^{2+}O_i(\text{ZnO})_m$  homolognih jedinjenja, u kojima su i g–g b–IG i r–r inverzija formirane dodavanjem samo jednog dopanta M. Teorijski proračuni bazirani na osnovnim principima su najviše rađeni za seriju  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  [91–93]. Jan (*orig.* Yan) *i sar.* [91] pokazali su da sa povećanjem broja m slojeva ZnO raste i preferencija r–r inverzije za cik–cak konformaciju u odnosu na planarnu. Njihovo istraživanje objašnjava poreklo p–IG koje kompenzuju r–r inverziju u  $\text{In}^{3+}$  dopiranom ZnO. Veoma zanimljiv efekat, da se koncentracija nosilaca naelektrisanja u IG(In) povećava sa povećanjem broja m, primetili su Volš (*orig.* Walsh) *i sar.* [93], koristeći se proračunima baziranim na hibridnoj metodi teorije funkcionala gustine (*orig.* density functional theory: DFT). S druge strane, Sao *i sar.* [77] predložili su sličan model sa  $\text{Sn}^{4+}$  kao dopantom, i pokazali da imaju  $\text{SnO}_2(\text{ZnO}:\text{Sn})_m$  nanožice imaju anizotropna elektronska svojstva sa metalnom provodljivošću duž bazalnih IG(Sn). U sistematičnoj DFT studiji složenih homolognih jedinjenja sa dopantima oksidacionog stanja 3+,  $\text{InM}^{i+}O_i(\text{ZnO})_m$ , (M=In,Ga,Al), Da Silva (*orig.* Da Silva) *i sar.* [92] pokazali su da veći katjoni zauzimaju oktaedarska b–IG mesta, dok se manji katjoni smeštaju u p–IG mesta. Takav raspored katjona smanjuje tenzije strukture akumulirane od p–IG sa povećanjem broja m.

Dok se homologne faze sa g–g i r–r inverzijama relativno jednostavno tretiraju kvantno–hemijskim proračunima, nema mnogo *ab initio* studija koje bi se bavile stabilnošću pojedinačnih IG u ZnO. Razlog za to leži u obrnutoj polarnosti koja se ne može kompenzovati jednostavnom strukturnom translacijom. Veštački stvorena međupovršina, koja se formira na terminacijama superćelije, duž neperiodične ose koja je normalna na ravan IG, zasenjuje energiju IG i komplikuje interpretaciju rezultata. Problemu periodičnosti IG u DFT proračunima, autori su pristupili na dva načina; uvođenjem sloja vakuuma, i zadavanjem pločaste geometrije (poglavljje 3.3). Jankovič *i sar.* [17] su koristili DFT proračune da bi ispitali bazalne IG(Sb) i otkrili razlog za provodljivost p–tipa u ZnO dopiranom sa  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Za svoje proračune koristili su Rečnikov model za b–IG(Sb) [25], koji uključuje jednostruku GS ( $\text{GS}_1$ ; poglavljje 3.3), umesto dvostruke GS ( $\text{GS}_2$ ), koja se može videti iz njihovih HAADF–STEM slika (Slika 1.1.6c). Slobodne veze kompenzovane su vakancijama Zn i dovoljnim brojem protona na

*c*-površini ZnO [28]. Na osnovu HAADF-STEM studije [17,28] DFT proračuni su ukazali na trouglasto uređenje vakancija Zn u podpovršinskom sloju. Još jednu izvrsnu studiju koja kombinuje metode TEM i DFT atomske rezolucije objavili su Homke *i sar.*, na IG(Mn) [96], koji su otkrili treće translaciono stanje IG, koje se zasniva na vucitnoj rešetki bez GS (poglavlje 3.3).



## 1.5 Ciljevi disertacije

IG u ZnO, sa širokim izborom dopanata predstavljaju idealan model sistem za proučavanje mehanizama formiranja i stabilnosti planarnih defekata u kristalima. U okviru ove doktorske disertacije će fokus biti na inverznim granicama u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  dopiranom ZnO koje ispoljavaju neobične strukturne karakteristike, koje se dovode u vezu sa optoelektričnim svojstvima, pojačanim rasejavanjem fonona i transportom elektrona. S druge strane, ova dva dopanta predstavljaju jedine dopante koji su oksidacionog stanja većeg od 3+ i koji u ZnO formiraju g–g b–IG, što dovodi do samo delimično zauzetih slojeva IG, zajedno sa oktaedrski koordinisanim  $\text{Zn}^{2+}$ , koji generiše još neistražena elektronska stanja u ravni IG. Takođe, provodljivost p–tipa i n–tipa kod  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  dopiranih ZnO materijala je perspektivna za primenu kod p–n homospojeva.

Da bi se u potpunosti razumela uloga IG kod fizičkih pojava koje ih prate, potrebno je pre toga rešiti pitanja vezana za translaciona stanja i raspored katjona u slučaju dopanata sa oksidacionim stanjem 4+ i 5+. Pokazalo se da postoji nekoliko translacionih stanja za b–IG sa različitim dopantima. U vezi sa tim, ne postoji nijedna studija koja bi se bavila poreklom posmatranih varijanti translacija i predložila moguće kristalografske operacije za njihovo formiranje. Kada bi se ova pitanja razrešila, bilo bi zanimljivo uporediti relativne stabilnosti pojedinačnih translacionih stanja i identifikovati najstabilniju strukturu IG za posmatrani dopant. Što se tiče uređivanja katjona u ravni IG, prethodne studije su pokazale zadržavajući raspored 5+ dopanata ( $\text{Sb}^{5+}$ ) koji liči na saće, dok uređenje 4+ dopanata ( $\text{Sn}^{4+}$ ) još uvek predstavlja izazov, zbog složenih sternih ograničenja nastalih zbog simetrije šestog reda i 3+ pravila naelektrisanja. U okviru ove doktorske disertacije razmatrana su sledeća pitanja:

### 1 – Translaciona stanja IG

- ∴ U prethodnim istraživanjima pokazano je da su glava–glava b–IG u ZnO povezane sa GS. Možemo li dokazati postojanje GS i na koji način su one povezane sa IG?
- ∴ Koje su kristalografske operacije vezane za transformaciju GS u IG? Kakva je veza između stabilnosti pojedinih vrsta GS i odgovarajućih IG?
- ∴ Koja je termodinamički najstabilnija konfiguracija IG za određeni IG–formirajući dopant? Da li postoji favorizovana sekvencija slaganja ili može koegzistirati čak više njih?

### 2 – Uređivanje katjona u ravni

- ∴ U slučaju 4+ dopanata raspodela dva katjona u okviru simetrije šestog reda je nemoguća. Možemo li pružiti eksperimentalni dokaz načinu uređivanja 4+ dopanata u ravni IG? Postoji li neko favorizovano uređenje?
- ∴ Šta je u tom slučaju više favorizovano, uređenje kratkog ili dugog dometa? Šta diktira raspodelu katjona? Kakve su energije različitih uređenja?

### 3 – Implikacije rezultata

- ∴ Šta možemo da naučimo iz analize rezultata o mehanizmu formiranja IG i njihovim fizičkim svojstvima? Kakva je perspektiva za predviđanje takvih svojstava?
- ∴ Koliko precizno može primenjena metodologija da predvidi strukturu IG? Možemo li primeniti isti pristup za analizu ostalih planarnih defekata u kristalima?

Navedena pitanja su ključna za razumevanje strukturnih pojava povezanih sa dopiranjem ZnO sa 4+ i 5+ dopantima. Na početku disertacije predstavljene su metode koje imaju potencijal za pravilno rešavanje ovih pitanja. Do sada se kao najbolji pristup za strukturnu analizu IG pokazala kombinacija elektronske mikroskopije atomske rezolucije i kvantno-hemijskih proračuna, koja predstavlja i centralnu metodologiju korišćenu za istraživanja u okviru ove disertacije. Ove metode su predstavljene u 2. poglavlju doktorske disertacije. U prvom delu disertacije predmet istraživanja su IG koje uključuju kompleksne kristalografske operacije. Objašnjenje tih operacija, kratak uvod u osnovna pravila slaganja skvenci i opis šupljina u strukturi ZnO je obuhvaćeno 3. poglavljem ove teze. Pored opštih strukturnih aspekata, ovaj odeljak već uključuje originalne rezultate ove disertacije, vezane za strukturno modelovanje. Nakon toga sledi sistematska analiza *b*-IG u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO u 4. poglavlju, centralnom delu ove teze, koja je objavljena u okviru dva originalna naučna rada:

1. „V. Ribić, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, Z. Branković, M. Zlatović and G. Branković *New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM*. *Acta Materialia* **199** (2020) 633–648“ [106]
2. „V. Ribić, A. Rečnik, G. Dražić, M. Podlogar, Z. Branković and G. Branković *TEM and DFT study of basal-plane inversion boundaries in SnO<sub>2</sub>-doped ZnO*. *Science of Sintering* **53/2** (2021) 237–252“ [107]

U prvom radu razmatrana je stabilnost različitih translacionih stanja *b*-IG(Sb). U okviru ovog rada su doneti bitni zaključci o stabilnosti IG i mogućnosti predviđanja iste bez anganžovanja dodatnih proračuna. Ovaj rad predstavlja i potvrdu da DFT proračuni mogu veoma pouzdano predviđati strukturne karakteristike materijala. Drugi rad sadrži izuzetno vredne rezultate za ZnO dopiran sa SnO<sub>2</sub> i optoelektronsku zajednicu. U ovom radu je rešeno misteriozno uređenje Sn<sup>4+</sup> i Zn<sup>2+</sup> u ravni, koje je predstavljalo izazov za istraživanja skoro dve decenije, dok je krajnji cilj takođe bio pokazati tačan raspored katjona, što se pokazalo eksperimentalno prezahtevnim.

Na kraju, rezultati istraživanja sažeti su u 5. poglavlju, gde se raspravlja o novim uvidima u strukturu i stabilnost IG u ZnO sa mogućim implikacijama na mehanizme nukleacije i sa njima povezanim fizičkim osobinama.

## 2. Poglavlje

# METODE

U okviru ove disertacije kombinovane su eksperimentalne i teorijske metode sa ciljem proučavanja strukture inverznih granica u ZnO. U prvom delu ovog poglavlja predstavljene su osnove elektronske mikroskopije, sa fokusom na metode atomske rezolucije, dok su u drugom delu objašnjene osnove teorijskih, kvantno–hemijskih proračuna, sa naglaskom na periodične sisteme.

## 2.1 Metode elektronske mikroskopije

Direktno posmatranje međupovršina u materijalima najbolje se postiže metodama transmisiona elektronske mikroskopije (TEM), koje će biti objašnjene u ovom potpoglavlju.

### 2.1.1 Elektronska optika

Kao što je rezolucija u optičkoj mikroskopiji ograničena talasnom dužinom izvora svetlosti, tako je i u elektronskoj mikroskopiji ograničena talasnom dužinom elektrona. Korišćenje monohromatora i rendgenskih zraka kratke talasne dužine uglavnom poboljšava optičku rezoluciju, ali sa skraćivanjem talasnih dužina povećava se interakcija fotona sa sočivom, što komplikuje njihovu efikasnu manipulaciju. S druge strane, tipična talasna dužina ubrzanih elektrona u elektronskim mikroskopima je  $10^5$  puta kraća od talasne dužine vidljive svetlosti, a za razliku od rendgenskih zraka, sočiva za fokusiranje elektrona se lako izrađuju, što daje prednost elektronskoj mikroskopiji za posmatranje materijala kod većih uvećanja.

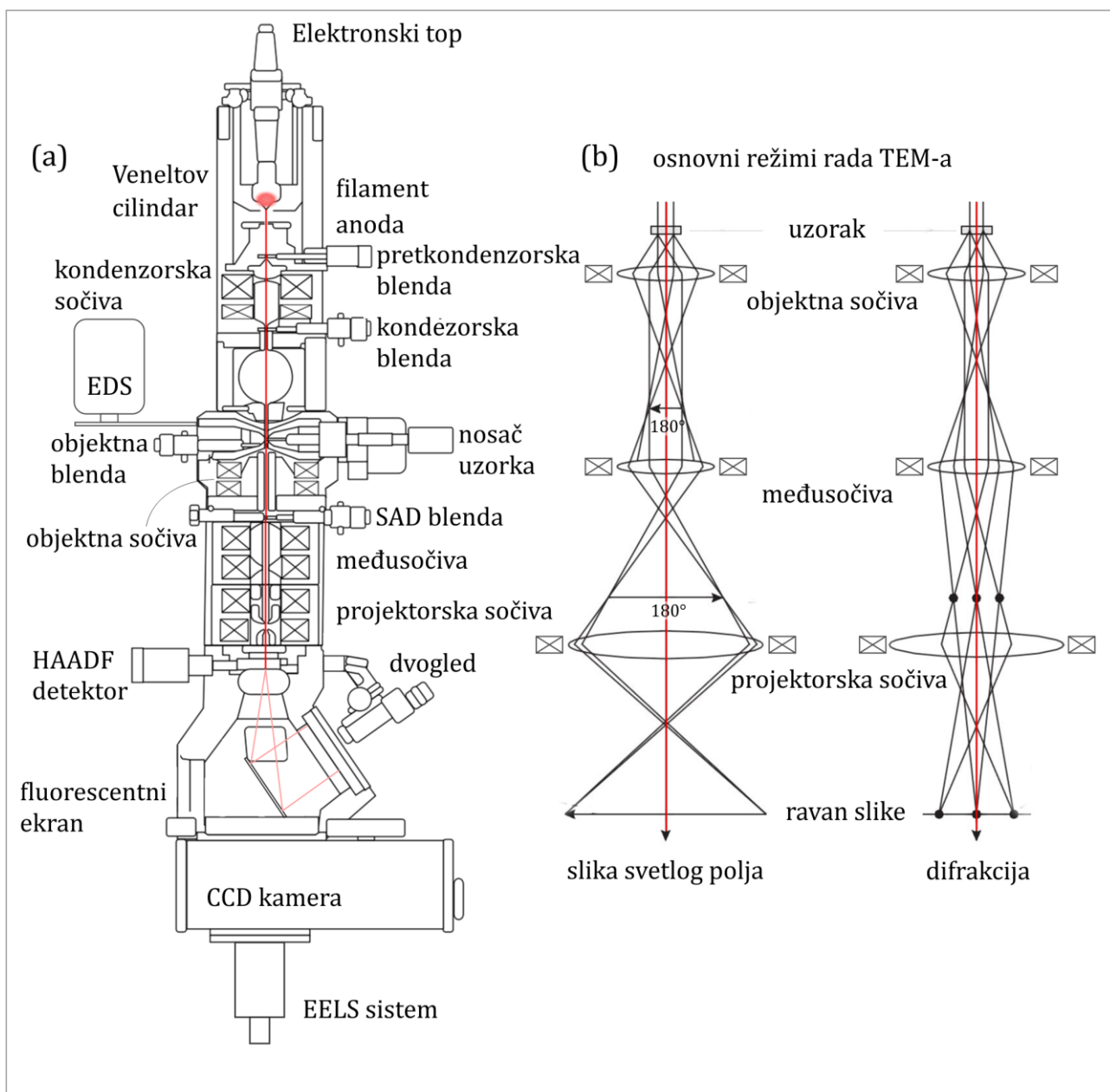
U konvencionalnim elektronskim mikroskopima, elektrone emituje termijonski izvor, odnosno katoda izrađena od volframovog filameta ili monokristala LaB<sub>6</sub>. Elektroni se generišu

čim se na filament dovede dovoljno struje da se zagreje i započne proces emisije. Elektroni koje emituje filament, kreću se u svim pravcima. Da bi se konvergirali u jedan snop, koristi se Veneltov cilindar (*orig.* Wehnelt cap). Emitovani elektroni se ubrzavaju u električnom potencijalu, odnosno ubrzavajućem naponu, ka anodi, velikim brzinama koje se približavaju brzini svetlosti. Da bismo razumeli prirodu jako brzih elektrona u TEM-u, razmotrimo karakteristične vrednosti. Na primer, sa potencijalom od 200 keV, elektroni se ubrzavaju do 208 600 km/s, što je skoro 70% brzine svetlosti. To rezultira talasnom dužinom od  $\lambda=2,51$  pm i odgovarajućim relativističkim porastom mase elektrona (skoro 40%). Ova talasna dužina je krajnja granica rezolucije koja se može postići sa elektronima od 200 keV, pod uslovima da svi elektroni imaju apsolutno paralelne putanje, jednaku brzinu, da u koloni mikroskopa nema prisutnih molekula gasa, koji im ometaju put, i da elektromagnetna sočiva nemaju nikakih defekata.

Svi naponi da se poboljša rezolucija elektronskih mikroskopa usmereni su na uklanjanje nesavršenosti, poznatih kao aberacije. U praksi, elektroni koje emituje konvencionalni termijonski izvor su nekoherentni a imaju i značajnu disperziju energije. Kao rezultat, elektronski snop ima parabolični profil intenziteta sa bržim elektronima u centru i sporijim na obodu. Zbog različitih energija ti elektroni se rasejavaju pod različitim uglovima, što dovodi do gubljenja informacije. Takođe, elektroni sa različitim putanjama rasejavaju se pod različitim uglovima što opet pogoršava rezoluciju. Varijacije u izvornoj energiji elektrona nazivaju se hromatske aberacije zbog podudarnosti sa bojom u vidnom spektru. Da bi se eliminisali spori elektroni iz snopa, koriste se kondenzorske blende. Manje blende ograničavaju snop na središnji deo paraboličnog profila, da bi se za slikanje izdvojili koherentni elektroni, što u isto vreme smanjuje intenzitet snopa i povećava udeo elektrona koji su rasejani na ivicama blende, a to opet ograničava koherenciju snopa. Dakle, uvek moramo tražiti optimum. Većinu ovih problema eliminisali su izvori sa uskim poljem emisije (*orig.* field-emission gun: FEG) koji emituju koherentnije elektrone. Dok je tipična rezolucija konvencionalnih transmisionih elektronskih mikroskopa sa termijonskim izvorom oko 2 Å, FEG mikroskopi bez dodatnih korektora aberacija postižu samo za ~20% bolju rezoluciju. Ovo poboljšanje se može činiti beznačajno, ali je veoma važno u nauci o materijalima, jer omogućava posmatranje struktura u području atomske rezolucije.

Elektronima u elektronskim mikroskopima se manipuliše elektromagnetnim sočivima primenom Lorencove (*orig.* Lorentz) sile. Elektromagneti u jednom sistemu sočiva raspoređeni su u kvadrupol ili konfiguraciju veće simetrije, omogućavajući odbijanje, pomeranje i fokusiranje elektrona. U svakom TEM-u postoje četiri glavna sistema sočiva: kondenzorska, objektna, međusočiva i projektorska sočiva. Kondenzorska sočiva služe za stvaranje primarnog elektronskog snopa pogodnog za određenu metodu. Koriste se za fokusiranje ili pomeranje snopa na uzorku. Objektna sočiva su odgovorna za sakupljanje elektrona koji izlaze iz uzorka nakon rasejanja i za generisanje prve projektovane slike. Predstavljaju najvažniji sistem sočiva i njihov kvalitet u velikoj meri određuje konačnu rezoluciju mikroskopa. Svi nedostaci na sočivu odražavaju se smanjenjem rezolucije. Međusočivima se može izabrati pozadinska fokusna ravan ili ravan slike i tako dobiti kao rezultat difrakcija ili TEM slika. Međusočiva kao objekat koriste sliku iz objektnih sočiva. Projektorska sočiva su poslednji sistem i on projektuje sliku iz međusočiva bilo na fluorescentni ekran ili uređaj za obradu slike, kao što je kamera sa

spregnutim naelektrisanjem (*orig.* charge-coupled device: CCD). Svaki sistem sočiva opremljen je setom blendi koji omogućavaju selekciju područja za dalje ispitivanje; tj. objektne blende se koriste za odabir dela rasejanih zraka da bi se pojačao kontrast ili generisale slike zavisne od difrakcijskog kontrasta, odnosno slike snimljene u svetlom polju (*orig.* bright field: BF) ili tamnom polju (*orig.* dark field: DF), dok se blenda za odabir područja elektronske difrakcije (*orig.* selected area electron diffraction: SAED) koristi se za izdvajanje segmenta iz kojeg će biti napravljena difrakcija.



**Slika 2.1.1.** Šematska ilustracija (a) delova analitičkog TEM-a opremljenog sa EDS, EELS i HAADF detektorom sa spoljašnjom STEM jedinicom, i (b) dva osnovna režima rada TEM-a: metode za snimanje u direktnom i recipročnom prostoru (difrakcija).

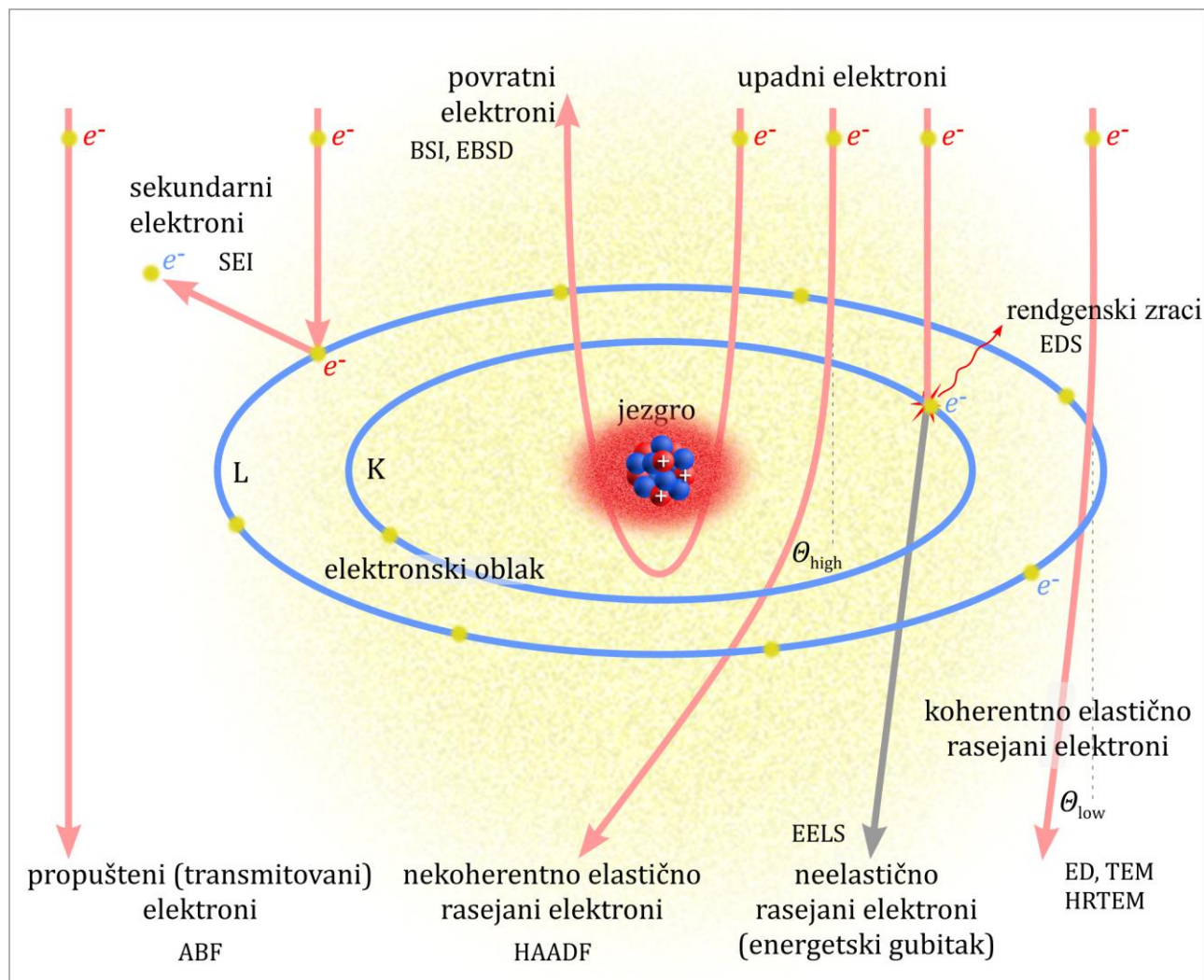
Šema TEM-a sa dva osnovna načina rada (slika i difrakcija), prikazana je na Slici 2.1.1.

Na putanji kroz materijal, elektroni se rasejavaju i na kraju apsorbiraju. Rasejanje je ključni proces u mikroskopiji, pomoću kojeg se stvara kontrast koji olakšava posmatranje materijala. Kada razmatramo interakcije snopa sa uzorkom, treba imati na umu da je u kristalnim rešetkama u stvari puno praznog prostora i da je prostor zauzet jezgrima i elektronima izuzetno mali. Stoga su sudari elektrona iz snopa sa drugim elektronima u elektronskom oblaku ili jezgrima atoma su vrlo retki. Naelektrisanje jezgra, unutar oblaka elektrona, pozitivno je i privlači upadne elektrone. Dakle, kada elektroni prođu kroz atom, uvek će biti skrenuti prema jezgru. Ova vrsta rasejanja, gde elektroni samo skreću sa svoje putanje i ne gube kinetičku energiju, poznata je kao elastično rasejanje. U retkim situacijama, kada se elektroni sudare sa elektronima u elektronskom oblaku, prilikom rasejanja i gube (ili dobijaju) neki deo svoje energije. Ova vrsta rasejanja, kada je kinetička energija elektrona promenjena, zove se neelastično rasejanje.

Oba načina rasejanja prenose važne informacije o strukturi i hemijskom sastavu uzorka. Elektroni koji se samo okrenu na elektronski oblak atoma, rasejani su pod malim uglovima. Na ovu vrstu rasejanja utiče uglavnom raspored atoma u strukturi i zbog toga se naziva koherentnim. Koherentno elastično rasejanje je najvažniji proces koji se koristi za karakterizaciju materijala sa kristalnom strukturom kroz različite TEM metode. Ukoliko prolaze dublje unutar elektronskog oblaka, veći je ugao rasejanja zbog sve većeg uticaja naelektrisanja jezgra. Sa povećanjem ugla rasejanja, koherentnost elektrona se gubi, a elektroni koji nose malo ili nimalo strukturnih informacija nazivaju se nekoherentnim. Ako elektroni prođu vrlo blizu jezgra, mogu čak biti izbačeni iz uzorka. Takvo rasejanje, gde su uglovi skretanja veći od  $90^\circ$ , poznato je kao povratno rasejanje (*orig. backscattering*). Ne manje važni od elastično rasejanih elektrona su neelastično rasejani elektroni koji su prošli kroz različite vrste sudara sa drugim elektronima u elektronskom oblaku i izgubili deo svoje kinetičke energije. Takvi sudari proizvode niz signala koji nose važne informacije o hemijskom sastavu materijala. To se dešava kroz različite scenarije, u zavisnosti od vrste sudara. Ako upadni elektron izbaci elektron iz elektronskog oblaka, dobijamo sekundarne elektrone koji potiču iz materijala, dok upadni elektroni zauzimaju njihovo mesto. Kada je energija dobijena iz upadnog elektrona dovoljna da izbaci elektron iz unutrašnjosti elektronskog oblaka u nivo iznad Fermijeve energije, dobijamo dva važna signala: rendgenske zrake i gubitak energije. Dok elektroni, koji su se sudarili sa elektronima u elektronskom oblaku nastavljaju putanju sa umanjenom energijom, rendgenski zraci se generišu u nizu lančanih događaja koji su uzrokovani prelazima elektrona iz spoljašnjih energetske nivoa da bi popunili prazninu izbačenog elektrona.

Opisani procesi rasejavanja elektrona su prikazani na Slici 2.1.2.

Kada se elektroni raseju na atomu koji je na površini uzorka, njihov put je tek započet i oni će više puta iznova proći bilo koji od gore opisanih događaja, sve dok ne prođu kroz uzorak ili budu apsorbirani. Dakle, kada gledamo TEM sliku ili difrakciju, moramo imati na umu da je to rezultat kumulativnog efekta višestrukog rasejanja, poznatog kao dinamičko rasejanje. Kao što možemo i pretpostaviti, ovaj proces nije lako protumačiti. Međutim, u slučajevima kada je kristal vrlo tanak i sastoji se od lakih elemenata, ispunjen je uslov kinematičkog rasejanja, u

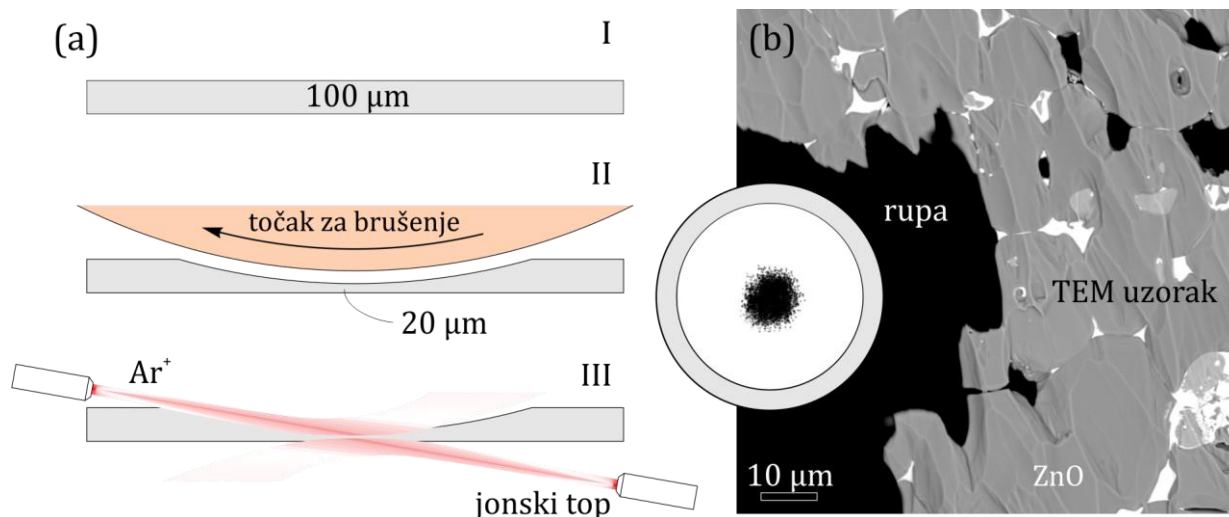


**Slika 2.1.2.** Različiti procesi rasejanja upadnih elektrona na atomu i njihova povezanost sa tehnikama elektronske mikroskopije i spektroskopije. Postoje dva glavna mehanizma rasejanja unutar atoma: elastično rasejanje, zasnovano na Kulonovim (orig. Coloumb) interakcijama, i neelastično rasejanje, nastalo zbog sudara sa elektronima.

kojem se pretpostavlja da nijedna difraktovana zraka nije počela da gubi svoj intenzitet. Ovaj uslov je važan za tumačenje difrakcija i HRTEM slika.

## 2.1.2 Priprema uzorka

Za bilo koju TEM analizu, priprema uzorka je najvažniji korak za dobijanje visokokvalitetnih slika sa korisnim informacijama. Najbrži način za pregled uzorka je mlevenje materijala u ahatnom avanu sa tučkom, nakon čega se dobijeni prah disperguje u alkoholu ili nekom drugom pogodnom rastvaraču i nanosi u vidu suspenzije koja sadrži finu frakciju našeg



**Slika 2.1.3.** (a) Standardna priprema TEM uzorka rezanjem diska (I), brušenjem jamice na sredini diska (II) i nagrivanjem jonima  $Ar^+$  do perforacije uzorka. (b) BSE slika TEM uzorka sa tipičnom keramičkom mikrostrukturom i vidljivim žlebovima koji ostaju nakon jonskog nagrivanja. Debljina uzorka u blizini rupe iznosi nekoliko nanometara, što je pogodno za HRTEM analizu.

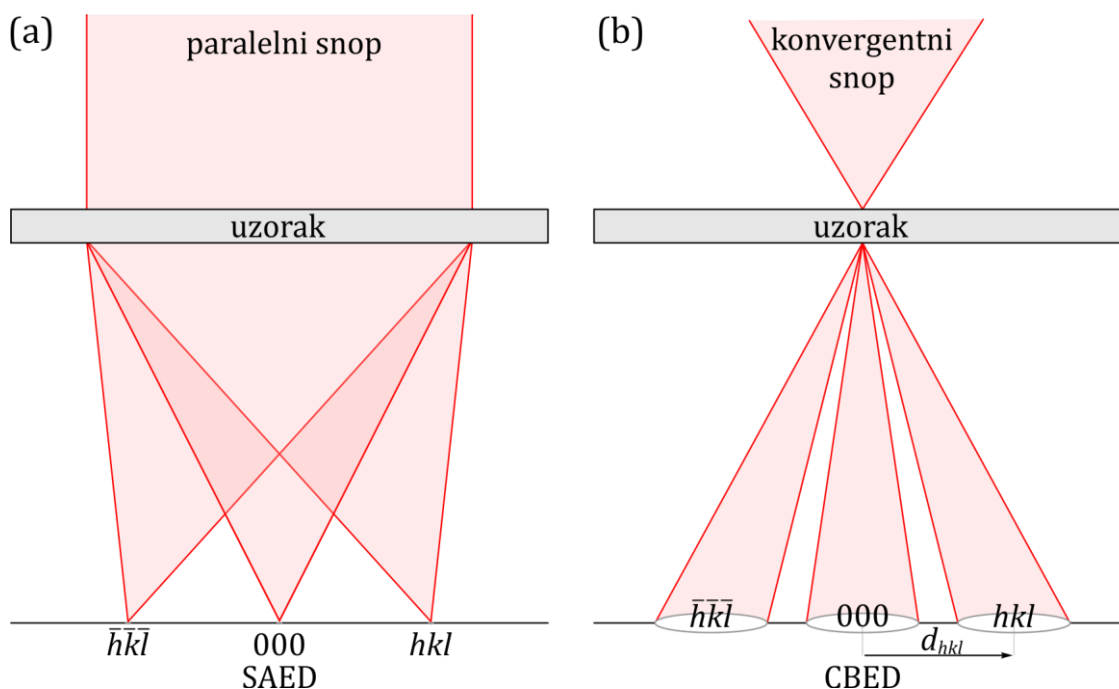
uzorka na Cu- ili Ni-foliju pokrivenu tankom ugljeničnom mrežom. Takve čestice su tanke usled cepanja kristalnih zrna tokom mlevenja. Nažalost, takav uzorak je koristan samo za ispitivanje karakteristika zrna, dok se međusobni odnosi između zrna u mikrostrukтури gube. Ovi odnosi su očuvani u konvencionalnim TEM uzorcima. Standardna procedura za pripremu TEM uzorka uključuje ultrazvučno bušenje (*Sonicut380, SBT Ltd., Kalifornija, SAD*) sinterovanih tableta, u diskove prečnika 3 mm. Zatim se diskovi mehanički bruse do debljine  $\sim 100 \mu m$  i fino poliraju dijamantskom pastom u gradaciji od  $3/1/1/2 \mu m$ . Da bi se napravila tanka folija za TEM, diskovi se dalje stanjuju do  $20 \mu m$  točkom za izdublivanje (*Dimple Grinder, Gatan Inc., Pensilvanija, SAD*). Za postizanje elektronski providnih područja za TEM posmatranje, primenjuje se jonsko nagrivanje (*Pips691, Gatan Inc., Kalifornija, SAD*) sa jonima  $Ar^+$ , pod upadnim uglom od  $10^\circ$  ili manje. Konačna jonska abrazija i poliranje nastavlja se sve do perforacije uzorka. Glavni koraci u pripremi perforiranog TEM uzorka prikazani su na Slici 2.1.3a, dok Slika 2.1.3b prikazuje BSE sliku (*orig. back-scattered electron image*) TEM uzorka.

Pre TEM rada, na slabo provodljive materijale se nanosi sloj amorfnog ugljenika debljine nekoliko nanometara. Time se poboljšava provodljivost uzorka i sprečavaju neželjeni efekti nagomilavanja naelektrisanja na površini.

### 2.1.3 Elektronska difrakcija

Prvi signal koji izlazi iz uzorka su kolektivni ravni talasi elektrona rasejanih kroz kristal. Prva slika koja se pojavljuje u pozadinsko-fokusnoj ravni objektnih sočiva je, stoga, elektronska





**Slika 2.1.4.** Dva načina elektronske difrakcije na kristalu putem (a) paralelnog ili (b) konvergentnog snopa upadnih elektrona. U uslovima paralelnog snopa, upadni elektroni imaju paralelne putanje i sakupljaju se u difrakcionim maksimumima, dok kada se snop konvergira na uzorak, elektroni ulaze u uzorak pod različitim uglovima i stvaraju difrakcione diskove u zadnjoj fokalnoj ravni objektivnih sočiva.

difrakcija (ED), tj. projekcija našeg objekta u recipročnom prostoru. ED sadrži bitne informacije iz našeg uzorka, uključujući kompletni strukturni otisak našeg uzorka.

Pod uslovom paralelnog elektronskog snopa, zraci rasejani pod malim uglovima sakupljaju se u difrakcionim maksimumima (tačkama) u pozadinsko-fokusnoj ravni objektivnih sočiva. Pod ovim uslovima, svaka ravan rešetke našeg uzorka stvara jednu refleksiju u difrakciji. S druge strane, ako je snop upadnih elektrona fokusiran na uzorak, elektroni ulaze u uzorak pod raširenim uglovima, tj. konvergencijom snopa, i stvaraju difrakcione diskove u pozadinsko-fokusnoj ravni. Dva načina difrakcije elektrona prikazana su na slici 2.1.4.

U nanokristalnim uzorcima, gde zrna imaju različitu orijentaciju, iste ravni rešetke će se rasejavati radijalno u više tačaka sa istim rastojanjem od nerasejanog centralnog snopa, stvarajući difrakcioni prsten. Svaki set ravni rešetke formiraće po jedan prsten, pri čemu su prečnici tih prstenova proporcionalni sa međuravanskim rastojanjem  $d$ , dok je njihov intenzitet proporcionalan vrednosti kinematičkog strukturnog faktora za odgovarajuće ravni. Difrakcioni prstenovi se mogu uporediti sa difrakcijom rendgenskih zraka, pa tako možemo koristiti XRPD (*orig.* X-Ray Powder Diffraction) kartice za identifikaciju  $hkl$  indeksa difrakcionih prstenova, kao što je prikazano u Tabeli 2.1.1 i Slici 2.1.5a. Što su nanočestice sitnije, a SAED blenda veća, difrakcioni prstenovi će biti homogeniji. Za odabir područja sa kojeg želimo da generišemo difrakciju koriste se blende za ograničavanje polja, i ovaj režim naziva se difrakcija elektrona iz izabranog područja (*orig.* selected area electron diffraction: SAED). Kako se u difrakcionim

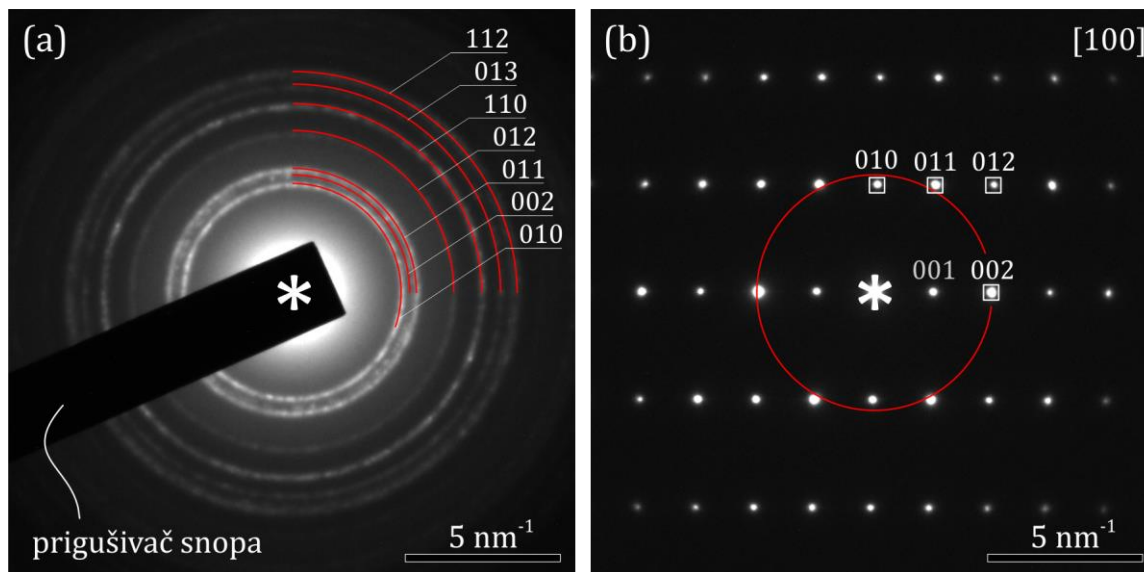
maksimumima zbira celokupni intenzitet upadnog elektronskog snopa, njihov intenzitet, pogotovo centralni u tankim delovima kristala, često bude toliko visok da bi spalili CCD kameru, čak i kada se koriste niske gustine struje i male SAED blende. Da bismo blokirali intenzitet centralnog snopa, dodatno koristimo prigušivač snopa kako bismo sprečili oštećenje senzora.

Ako, s druge strane, snimimo monokristal orijentisan duž određene kristalografske projekcije, dobićemo u pozadinsko–fokusnoj ravni objektnih sočiva difrakciju te zone. Budući da su elektroni kolektivno rasejani kroz jedan kristal, difrakcioni maksimumi, odnosno refleksije, raspoređeni su u skladu sa simetrijom posmatrane zone (*orig.* diffraction pattern: DP). Pomoću DP možemo izmeriti  $d$ -vrednosti kao i uglove između ravni kristalne rešetke, i proučavati moguće superstrukturno uređenje među osnovnim refleksijama ili čak meriti intenzitet difrakcionih maksimuma koji sadrže informacije o debljini uzorka pa i hemijskim varijacijama u uzorku. Kod interpretacije difrakcija u TEM-u moramo biti svesni da intenziteti zavise od debljine uzorka i da se neke refleksije, koje su u kinematičkom režimu rasejanja inače zabranjene, mogu upaliti usled višestrukog rasejanja. Takvi artefakti se pojavljuju kada se snažno rasejani Bragovi (*orig.* Bragg) elektroni ponovo koherentno rasejavaju, i tako doprinose intenzitetu bilo osnovnih ili zabranjenih refleksija.

**Tabela 2.1.1.** Indeksiranje difrakcionih prstenova.  $D^*$  – prečnik difrakcionog prstena u recipročnom prostoru,  $d_{ED}$  – izmerena  $d$ -vrednost iz difrakcionog prstena ( $d_{ED} = 20/D^*$ ),  $d_{XRD}$  –  $d$ -vrednost određene ravni rešetke iz XRD podataka, intenzitet refleksije i  $(hkl)$  indeks ravni rešetke npr. [108].

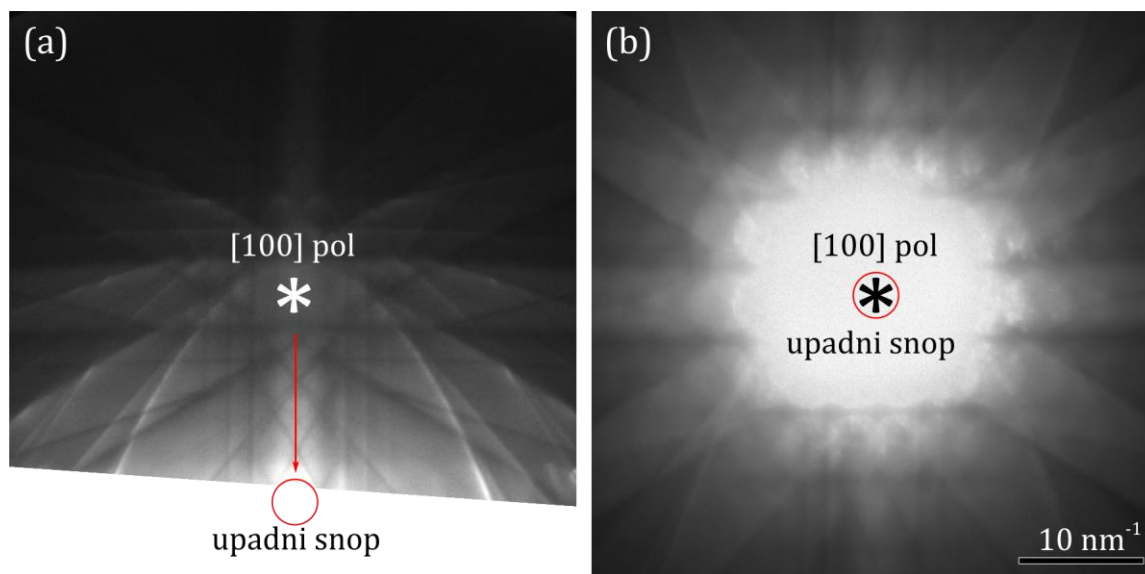
$D^*$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$d_{ED}$ [ $\text{Å}$ ]	$d_{XRD}$ [ $\text{Å}$ ]	Intenziteti []	$hkl$
7,092	2,82	2,8147	569	1 0 0
7,692	2,60	2,6035	415	0 0 2
8,065	2,48	2,4761	999	1 0 1
10,526	1,90	1,9113	212	1 0 2
12,346	1,62	1,6250	308	1 1 0
13,699	1,46	1,4774	265	1 0 3
14,706	1,36	1,3786	220	1 1 2

Na Slici 2.1.5b prikazan je tipičan SAED snimak duž ose [100] zone ZnO. (001) refleksija je zabranjena prostornom grupom  $P6_3mc$ , ali ima relativno visok intenzitet zahvaljujući režimu dinamičkog rasejanja. Dok intenziteti pojedinačnih difrakcionih maksimuma u tankom kristalu odgovaraju strukturnim faktorima odgovarajućih ravni strukture, sa povećanjem debljine kristala te razlike polako nestaju, a difrakcioni maksimumi dobijaju sve više i više jednak intenzitet dok centralni snop gubi svoju jačinu, sve dok na kraju, čitav DP ne izbledi u difuznoj pozadini neelastično rasejanih elektrona. Tehnike difrakcije elektrona neophodne su za analizu modularnih struktura, kristalografskih odnosa između epitaksijalno povezanih faza ili precipitata, orijentacija domena, blizanaca i mnogih drugih kristalografskih izazova.



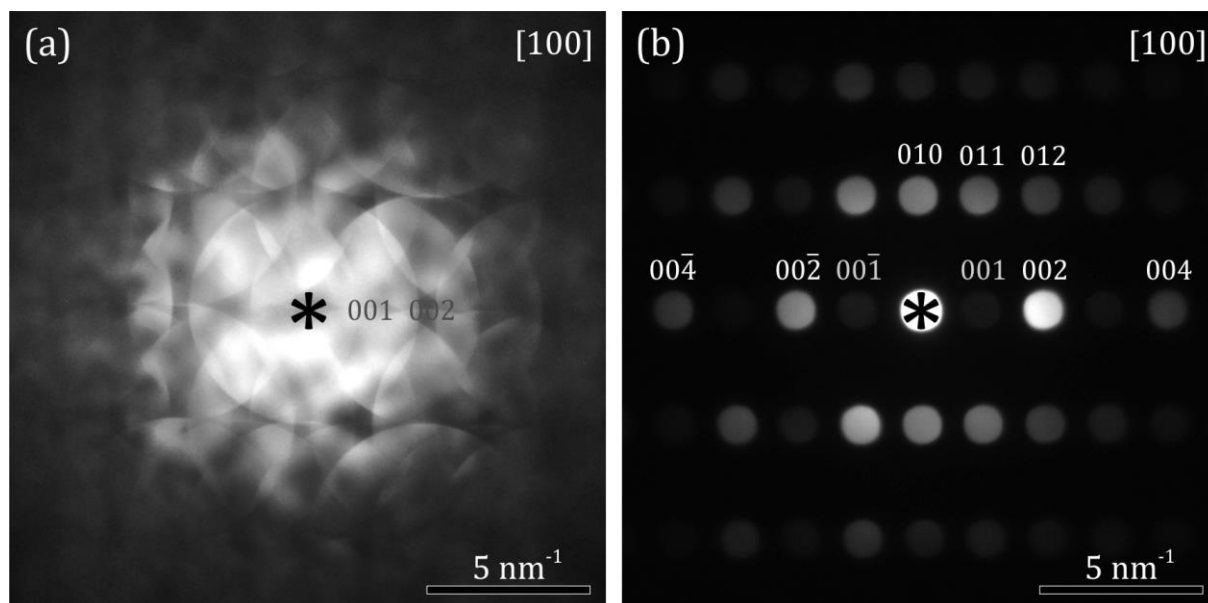
**Slika 2.1.5.** Elektronska difrakcija (a) nanokristalnog ZnO i (b) ZnO kristala u [100] projekciji. Udaljenosti refleksija od centralnog snopa\* odgovaraju Bragovim uglovima odgovarajućih ravni rešetke. Za tanke kristale ili nanočestice njihov intenzitet je proporcionalan strukturnim faktorima tih ravni. Refleksija (100) (b) je zabranjena refleksija, koja sa debljinom dobija intenzitet dinamičkim rasejanjem. Prigušivač snopa koristi se za blokiranje intenzivnog centralnog snopa, da taj ne bi ošteti CCD senzor.

Kod orijentisanja kristala u određenu projekciju potrebno je da skupimo snop u debljem delu uzorka korišćenjem srednje kondenzorske blende, da ne bismo spalili uzorak, i pređemo u režim difrakcije bez korišćenja SAED blende. Kao rezultat, dobijamo mrežu širokih pojaseva, koji su projekcije porodice ravni na tzv. Evaldovoj sferi (*orig.* Ewald sphere), koji se ukrštaju u čvorovima, koji odgovaraju polovima kristalne strukture. Taj fascinantni efekat, generisan kolektivnim elastičnim i neelastičnim rasejanjem elektrona, zove se Kikuči mapa (*orig.* Kikuchi map), a ravni i polovi zovu se Kikuči linije i čvorovi. Kikuči linije stvaraju nekoherentno i neelastično rasejani elektroni koji se naknadno rasejavaju kod nižih Bragovih uglova. Kako se mogu te Kikuči linije koristiti za postavljanje kristala u određenu orijentaciju, odnosno čvor? Kod malih uvećanja projektora (tzv. dužine kamere; *orig.* camera length), možemo u pozadinsko-fokusnoj ravni posmatrati projekciju Evaldove sfere. U tome režimu, koristeći nagibe goniometra, uz praćenje Kikuči linija kao neku vrstu autoputeva, vozimo (naginjemo) kristal u određeni pol, uporedno sa snopom elektrona, tj. optičkom osom mikroskopa. Završno naginjanje vrši se u SAED režimu. Primer Kikuči čvora ZnO kristala van [100] pola, i u [100] polu, prikazan je na Slici 2.1.6.



**Slika 2.1.6.** Korišćenje Kikuči čvora za orijentisanje ZnO kristala u niskoindeksnu zonu. (a) Kikuči slika [100] čvora ZnO van zone. (b) Korišćenjem  $x$ - i  $y$ -nagiba goniometra, [100] pol postavljamo paralelno sa upadnim snopom elektrona, zbog čega pol dobije na intenzitetu.

Kada želimo da dobijemo finije strukturne detalje sa našeg uzorka, uključujući polarnost kristala, hiralnost, elemente tačkovne i prostorne grupe, strukturne faktore, deformaciju rešetke, valentna elektronska stanja, prirodu hemijske veze i debljinu kristala, koristimo difrakciju sa konvergentnim elektronima (*orig.* convergent-beam electron diffraction: CBED). Za razliku od SAED, ova metoda koristi konvergentni snop elektrona koji omogućava prikupljanje 3D informacije iz kristalnih struktura. Ako u SAED uočimo da intenziteti difraktovanih zraka zavise od debljine kristala, ovaj efekat je još upadljiviji u CBED načinu. U kinematičkom režimu, gde primarni difraktovani zraci tek dobijaju na intenzitetu, Mader i Rečnik [23] pokazali su da intenziteti Bajfutovih (*orig.* Bijvoet) parova refleksija,  $+g$  i  $-g$ , koji uključuju komponentu polarne  $c$ -ose, zavise direktno od amplitude strukturnih faktora za te ravni. Na osnovu tog zapažanja predložili su jednostavan metod tzv. mikrodifrakciju, za identifikaciju orijentacije polarne ose u necentrosimetričnim kristalima, zasnovanu na CBED. Ova metoda koristi CBED uslove na veoma tankim kristalima, do debljine u kojoj važi kinematička aproksimacija rasejanja, a difrakcioni diskovi imaju homogeni profil intenziteta. Da bismo izveli taj eksperiment, prvo moramo odabrati dovoljno malu kondenzorsku blendu da se difrakcioni diskovi u DP ne bi preklapali. Uzorak se dovede do eucentrične visine sočiva objektiva i nagne u željenu zonsku osu. Kada je elektronski snop fokusiran na samu ivicu uzorka, primećujemo difrakcione diskove slabih intenziteta, gde se prve pokazuju refleksije sa najvišim realnim komponentama strukturnih faktora. Kako pomeramo snop u uzorak, kompletni CBED obrazac evoluirao sa homogenim intenzitetima diskova sve do tačke prevrtanja, gde počinju da se razvijaju složene karakteristike kontrasta unutar diskova zbog dinamičkog rasejanja. Poređenje mikrodifrakcije iz tankog kristala ZnO u [100] projekciji, korišćenjem normalne i male kondenzorske blende, prikazano je na Slici 2.1.7. Razlika u intenzitetima

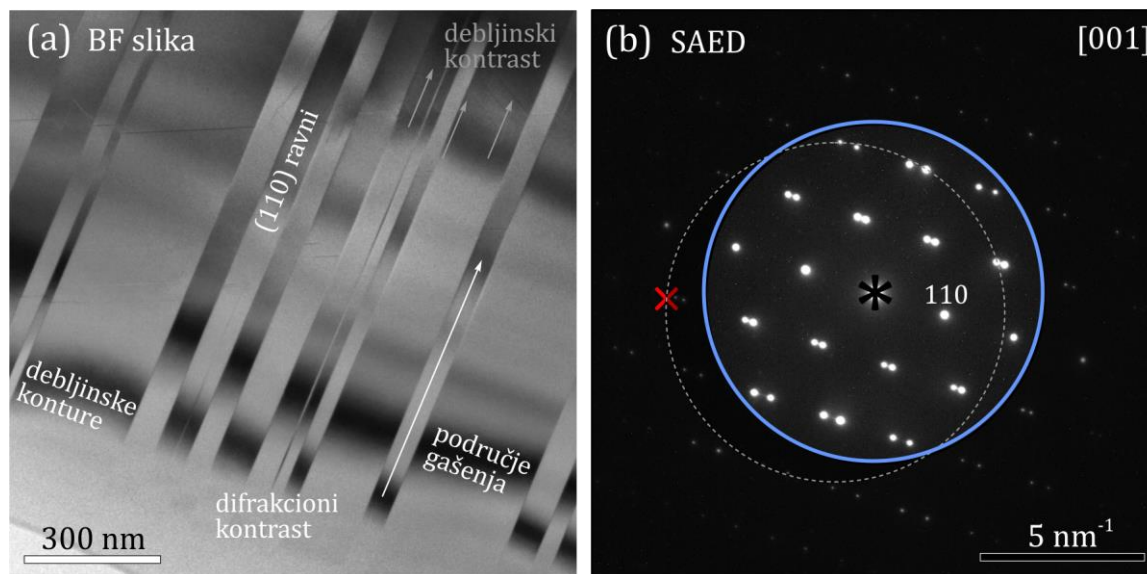


**Slika 2.1.7.** Difrakcija sa konvergentnim snopom elektrona (CBED) na ZnO kristalu korišćenjem (a) velike ili (b) male kondenzorske blende. Za interpretaciju CBED slika potrebno je birati takvu veličinu blende da se difrakcijski diskovi ne prekrivaju. Na slici (b) izražena je asimetrija intenziteta refleksija koje uključuju komponentu  $c$ -ose. Asimetrija je posledica različitih strukturnih faktora zbog necentrosimetričnosti vurtitne strukture, gde katjoni zauzimaju samo jedan tip tertraedarskih mesta.

difrakcionih diskova ukazuje na necentrosimetričnu prirodu vurtitne strukture. Rečnik *i sar.* [25] primenili su ovu metodu za određivanje  $g$ - $g$  tipa IG u Sb dopiranom ZnO.

#### 2.1.4 Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija

Dualna talasno-čestična priroda čini elektrone praktičnom sondom za ispitivanje materijala od makroskopskih pa sve do atomskih dimenzija. Tokom rasejanja, elektronima kao česticama menja se amplituda, a kao talasima, faza. Oba svojstva značajno doprinose kontrastu TEM slike. Pri malim i srednjim uvećanjima dominira tzv. amplitudni kontrast, dok kod većih uvećanja sve izraženiji postaje fazni kontrast, koji omogućava uvid u strukturne karakteristike manje od jednog nanometra. U zavisnosti od koherencije rasejanih elektrona postoje dva bitna doprinosa amplitudskom kontrastu. Koherentni, elastično rasejani (Bragovi) elektroni generišu difrakcioni kontrast koji zavisi od orijentacije kristala. S druge strane, nekoherentni, elastično (Raderfordovi; *orig.* Rutherford) rasejani elektroni, kao izvor nastanka debljinskog kontrasta, zavise od debljine i atomske gustine kristala. Ova dva efekta se najbolje vide na polikristalnim uzorcima, gde kristali koji su blizu niskoindeksne zone i rasejavaju više elektrona na Bragove refleksije, izgledaju tamnije od onih daleko od bilo kojeg pola. Takođe, zrna kristala sa većom atomskom gustinom izgledaju tamnije, jer ima srazmerno više nekoherentnih rasejanja na atomima sa višim  $Z$  (rednim brojem), nego na lakšim atomima.



**Slika 2.1.8.** Studija polisintetičkog blizančenja u aragonitu: (a) TEM slika sa (b) refleksijama [001] zone. Bela strelica na slici (a) prikazuje rastojanje između dva gašenja intenziteta primarnog snopa koja zavise od strukture, refleksije, i talasne dužine elektrona. Naizmenična smenjivanja tamnih područja gašenja kroz domene blizanaca, dobijaju se ekscentričnim pomeranjem blende objektiva (x). Plavi krug u SAED slici (b) pokazuje pravilno pozicioniranje objektne blende u HRTEM režimu (potpoglavlje 2.1.5).

Da bi se poboljšao kontrast slike kod srednjih uvećanja (do 100 000 $\times$ ), često se koriste blende objektiva, koje su umetnute u pozadinsko-fokusnu ravan objektivnih sočiva, gde se formira difrakcija. Korišćenje blende povećava udeo Bragovog rasejanja u formiranju slike i na taj način se povećava amplitudni kontrast, kao što je prikazano na Slici 2.1.8a. To postizemo postavljanjem blende objektiva koncentrično oko primarnog snopa u režimu difrakcije, tako da iste refleksije budu ravnomerno obuhvaćene u otvoru blende (Slika 2.1.8b). Slika koja sadrži primarni snop (\*) je slika svetlog polja (BF). Alternativno, ako odaberemo jedan ili više difraktovanih zraka bez centralnog snopa, dobićemo sliku tamnog polja (DF). Ovaj režim se koristi za vizuelizaciju orijentisanih domena ili precipitata u kristalima.

Korišćenjem blendi objektiva postizemo zanimljive efekte dinamičkog rasejanja elektrona. Debljinske konture predstavljaju neke od tih efekata, koje se periodično pojavljuju na višestrukim dubinama specifičnim za materijal, definisanih kao debljina ili udaljenost gašenja. Ova periodična karakteristika rezultat je ekstinkcije izabrane refleksije u korist difraktovanih zraka, zbog višestrukog rasejanja kroz dubinu kristala. Ovaj efekat ne treba mešati sa konturama savijanja koje se pojavljuju kao tamnije i svetlije pruge zbog gubljenja difrakcijskog uslova u tankoj kristalnoj foliji koja je savijena ili deformisana. Oba efekta su izraženija kada je kristal orijentisan blizu zone niskog indeksa ili kod uslova za dve jake refleksije (*orig. two-beam condition*). Zatamnjenje kristala usled tzv. difrakcionog kontrasta može se koristiti kao pomoć pri postavljanju uzorka u odgovarajuću projekciju. Postavljanje kristala u određenu projekciju uz posmatranje Kikuči čvorova u recipročnom prostoru često nije lak zadatak, jer možemo prilikom naginjanja goniometra izgubiti posmatrano područje,

posebno kada je zrno malo a držač uzorka nije baš u eucentričnoj visini objektiva. Da se ovo ne bi desilo, zapamtimo pravce nagiba i naginjanje završimo u režimu slike. Kada kristal nagnjemo bliže polu, on postaje sve tamniji i zrnastiji zahvaljujući povećanom udelu Bragovog rasejanja. Fino naginjanje u zonu se zatim vrši u SAED režimu.

### 2.1.5 Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije

Kod većih uvećanja (iznad 100.000 $\times$ ) menja se mehanizam formiranja kontrasta. Kada su u pitanju rezolucije za ispitivanje strukturnih karakteristika materijala na atomskom nivou, nastanak slike adekvatnije opisuje teorija faznog kontrasta. Fazni kontrast nastaje zbog interferencije između refleksija puštenih kroz objektu blendu, zato je pažljivo postavljanje blende od velike važnosti (Slika 2.1.8b) ako želimo da dobijemo koherentnu sliku faznog kontrasta. HRTEM slika zahteva uslov paralelnog snopa upadnih elektrona, upotrebu većih objektnih blendi i najtanje moguće uzorke. Svaka konvergencija snopa jako iskomplikuje interpretaciju faznog kontrasta. Za razliku od amplitudskog kontrasta, fazni kontrast je izraženiji kod visokih ubrzavajućih napona, gde je veći udeo elektrona koherentno rasejan. Mrežne slike i Frenelove pruge (*orig.* Fresnel fringes) su tipični primeri faznog kontrasta.

Za interpretabilno snimanje strukturnih detalja kod dimenzija manjih od 2 Å, neophodno je da mikroskop bude u vrhunskom stanju. Potrebno je maksimalno umanjiti bilo koje instrumentalne i spoljašnje nestabilnosti ili kontaminacije kolone mikroskopa, a sistemi izvora i sočiva moraju biti savršeno podešeni. Ako nismo u mogućnosti da postignemo takve uslove rada, svaki napor uložen u snimanje uzorka visoke rezolucije je gubljenje vremena. Visokonaponske i elektromagnetne nestabilnosti, kao i pomeranje uzorka predstavljaju komplikacije pri dužim ekspozicijama (vreme snimanja slike > 1 s). Da bi HRTEM slika bila upotrebljiva za analizu, zbir fluktuacija mora biti manji od granice preciznosti određivanja atomskih pozicija sa HRTEM metodom, 0.5 Å [109]. Stoga HRTEM snimamo isključivo u optimalnim uslovima, pri tome pokušavajući da izbegnemo previše debele delove uzorka (>10 nm) zbog pojačanih dinamičkih efekata i projekcije sa prevelikim nagibom (> 5°), zbog menjanja fokusa unutar vidnog polja. U tankom delu uzorka kristalna folija nikada nije savršeno ravna zbog lokalnih relaksacija tokom jonskog nagrivanja. Stoga je Bragov uslov koji dobijemo sa SAED iz šireg područja zapravo prosečna projekcija, koja ne važi tačno na svakome mestu u našoj regiji od interesa (*orig.* region of interest: ROI). U takvim okolnostima završno naginjanje uzorka vrši se na tačnom mestu odakle želimo da dobijemo HRTEM sliku. To radimo kontrolom paralelnosti Kikučijeveg čvora sa optičkom osovinom mikroskopa sa minimalnom gustinom struje u CBED režimu, i finim podešavanjem uzorka u režimu slike sa malom objektnom blendom, kako bi se pojačao amplitudski kontrast i primetilo zatamnjenje kristala kad se projekcija približi jakom Bragovom uslovu (zoni). Ako je uzorak veoma deformisan prilikom jonskog nagrivanja, možemo se u krajnjem slučaju osloniti na bušenje rupa fokusiranim snopom elektrona oko naše ROI. Rupe deluju kao zamke za rezidualno naprezanje, ostavljajući naše područje relaksirano od nepoželjnih deformacija.



Ako ne pre, sa pažljivim podešavanjem elektronsko-optičkih sistema mikroskopa počinjemo tokom rada sa HRTEM-om. Da bismo snimili kvalitetnu HRTEM sliku, napon objektnih sočiva treba prvo podesiti na standardnu vrednost za optimalnu rezoluciju, a uzorak mora biti doveden do eucentrične visine (*orig.* eucentric height) pomoću z-regulatora. Nakon toga sledi poravnanje visokonaponskog centra sa optičkom osom mikroskopa i korigovanje objektnog astigmatizma. Ta dva sistema su odlučujuća za kvalitet HRTEM slika. Za korekcije objektnog astigmatizma bismo tanak sloj amornog materijala, koji je često prisutan na površini kristalne folije nakon jonskog nagrizanja. Bilo koja orijentisana tekstura izražena u amornom materijalu, pri većim uvećanjima (iznad 500 000×), znak je prisutnog astigmatizma objektnih sočiva, koji se može ukloniti podešavanjem objektnih stigmatora. Ispravke astigmatizma najlakše izvodimo pomoću brze Furijeove (*orig.* Fourier) transformacije (FFT), koja u zavisnosti od stepena deformacija prikazuje elipsoidne ili čak hiperbolične pojaseve u FFT spektru amornog materijala. Kada se astigmatizam ispravi, FFT mora da prikazuje koncentrične prstenove kod bilo koje vrednosti fokusa. U realnoj slici bi to odgovaralo zrnastom izgledu amornog filma bez vidljivog prioritnog pravca. Astigmatizam se takođe može indukovati kada je materijal magnetan ili je intenzivna Bragova refleksija presečena objektnom blendom (kao što je prikazano na Slici 2.1.8b). Iako se drugo može lako izbeći sa pažljivijim postavljanjem blende, magnetno indukovani astigmatizam, koji potiče od uzorka, može se samo donekle popraviti stigmatorima, ali rezultirajuća HRTEM slika nikada neće dostići željenu rezoluciju. Takođe važno je napomenuti da se astigmatizam mora ispraviti prilikom svakog pomeranja objektno blende, pa čak i pozicije uzorka. Tokom rada u HRTEM-u trebalo bi da budemo svesni histereza elektromagnetnih sočiva i vremenske stabilnosti podešavanja elektronsko-optičkih sistema, zbog čega povremeno moramo iznova podesiti sve sisteme, pa i sam nagib uzorka, zbog zanošenja (*orig.* drift) goniometra i lokalnih relaksacija kristala pod uticajem elektronskog snopa. Bez spoljašnjih nestabilnosti, goniometar i sistemi sočiva postaju sa vremenom sve stabilniji i takve uslove je potrebno najodlučnije iskoristiti, jer uzorak broji elektrone. Naime, sa prosečnom gustinom snopa koju koristimo kod HRTEM-a (~160 pA), naime svake sekunde više od 1 milijarde elektrona pogodi uzorak. Kinetička energija upadnih elektrona je toliko velika da probijaju do stotinu nanometara debljine, pri čemu prolaze kroz intenzivne interakcije sa atomima. U tom procesu materijali su prilično jako bombardovani elektronima, što dovodi do narušavanja kristalne strukture putem elektronske iradijacije. Dakle, ako ne želimo da se naš uzorak uništi pre nego što dobijemo sliku, moramo raditi brzo i sa puno strpljenja.

U toku snimanja HRTEM slika sve vreme moramo voditi računa o eucentričnoj visini našeg uzorka. Ona se poremeti svaki put kad idemo na novo područje ili korigujemo orijentaciju kristala. Ispravljanje visine uzorka podešavanjem fokusa, menja standardni napon sočiva i stvara beskorisne HRTEM slike. Najbolji način da se proverii eucentrična visina uzorka je fino pomeranje z-regulatora, pri visokoj rezoluciji, posmatranjem delokalizacije kontrasta od ivice kristala ka vakuumu, poznatog kao Frenelove pruge. Višestruke pruge kod standardne vrednosti napona na objektnim sočivima ukazuju da smo daleko od eucentrične visine, ali kako se približavamo toj visini, broj pruga se smanjuje, a počinjemo da zapažamo mrežnu sliku u kristalnom i zrnastu u amornom pojasu na rubu kristalne folije. Na nekoliko nanometara udaljenosti od eucentrične visine, na ivici tanke folije pojavi se zatamnjen pojas kad je uzorak nadfokusiran, odnosno beo pojas kada je uzorak podfokusiran. Na eucentričnoj visini, sve



karakteristike delokalizacije potpuno nestaju i jedva vidimo uzorak. Ovo stanje poznato je kao Gaussov fokus. Od tog uslova nadalje, možemo početi da koristimo fokus objektiva da bismo postigli željeni kontrast slike. Pre snimanja HRTEM slika, često je preporučljivo izračunati simulirane HRTEM slike i pronaći uslove fokusiranja koji sadrže optimalan prenos informacije za naš uzorak. To bi obično bio pojačan kontrast na strukturnim karakteristikama koje nas zanimaju (npr. pozicije atomskih kolona). Sa simuliranim HRTEM slikama pri ruci, eksperimentalni rad je puno efikasniji. Slike koje pokazuju očigledne znakove astigmatizma ili zanošenja uzorka treba odbaciti.

Za razliku od optičke mikroskopije, kod elektronske mikroskopije visoke rezolucije najbolje slike ne dobijamo u Gausovom fokusu. Da bismo pravilno protumačili slike izvan fokusa, moramo razumeti prenos elektronskog talasa  $\psi_0(X,Y)$  kroz fokusnu ravan objektnih sočiva  $f$  nakon što izađe iz uzorka. Amplituda elektronskog talasa  $\psi_z(x,y)$ , u području važnom za HRTEM sliku, kvantitativno je opisana sledećom jednačinom [110]:

$$\psi_z(x,y) = A \cdot \psi_0(x,y) * \mathcal{P}_z(x,y) \quad (2.1.1)$$

gde je  $A$  kompleksna konstanta  $i/\lambda f$ ,  $x$  i  $y$  koordinate realnog prostora,  $\psi_0(x,y)$  je amplituda talasa u fokusu, i  $\mathcal{P}_z(x,y) = \exp(-\pi i \cdot (x^2+y^2)/\lambda z)$  je Frenelov propagator koji prenosi informaciju kroz sistem sočiva. Integracija preko kompleksne amplitude  $\psi_0(X,Y)$  u opsegu fokusa objektiva daje dobru aproksimaciju za dvodimenzionalnu kompleksnu amplitudu [110]:

$$\psi_z(x,y) = i/\lambda f \cdot \exp(-2f\pi i/\lambda) \cdot \iint \psi_0(X,Y) \cdot \exp[-\pi i/\lambda f [(x-X)^2+(y-Y)^2]] \cdot dX \cdot dY \quad (2.1.2)$$

dok se kompleksna amplituda u pozadinsko-fokusnoj ravni može izraziti kao [110]:

$$\psi_d(X,Y) = A' \cdot (i/\lambda f) \cdot \mathcal{F}[\psi_0(x,y)] \quad (2.1.3)$$

gde je  $\mathcal{F}[\psi_0(x,y)]$  Furijeova transformacija realne slike objekta, koja je jednaka skupu diskretnih amplituda njegovog difrakcionog šablona za koherentni snop elektrona. Za  $u = X/\lambda f$ ,  $v = Y/\lambda f$  i kompleksnu konstantu  $A' = \exp[-\pi i \cdot (X^2+Y^2) \cdot (1/d-z/f^2)/\lambda]$ , kompleksnu amplitudu u pozadinsko-fokusnoj ravni možemo da zapišemo kao [110]:

$$\psi_d(X,Y) = \exp[-\pi i \cdot (X^2+Y^2) \cdot (1/d-z/f^2)/\lambda] \cdot (i/\lambda f) \cdot \iint \psi_0(x,y) \cdot \exp[2\pi i \cdot (ux+vy)] \cdot dx \cdot dy \quad (2.1.4)$$

što pokazuje da se uslov koji je srazmeran Furijeovoj transformaciji amplitude izlaznog talasa objekta nalazi u pozadinsko-fokusnoj ravni objektnih sočiva. Uključujući funkciju blende  $P(u,v)$ , bilo koji pomeraj faze  $\chi(u,v)$ , uveden sa aberacijama objektnih sočiva (2.1.8), se može zapisati u obliku funkcije prenosa kontrasta (*orig. contrast transfer function: CTF*):

$$P(u,v) \cdot \exp[i\chi(u,v)] \quad (2.1.5)$$

odakle je modifikovana amplituda u pozadinsko-fokusnoj ravni jednaka:

$$\psi'_d(X,Y) = A' \cdot (i/\lambda f) \cdot \mathcal{F}[\psi_0(x,y)] \cdot P(u,v) \cdot \exp[i\chi(u,v)] \quad (2.1.6)$$

Inverzna Furijeova transformacija (IFT) rezultujućeg izraza za amplitudu u pozadinsko-fokusnoj ravni, svodi se na izraz koji opisuje realnu amplitudu fazne slike [110]:

$$\psi_i(x',y') = \mathcal{F}[\mathcal{F}[\psi_0(x,y)]] * \mathcal{F}[P(u,v) \cdot \exp[i\chi(u,v)]] \quad (2.1.7)$$

što pokazuje da je svaka tačka funkcije objekta razmazana CTF-om. Svako sočivo mikroskopa ima svoju transfernu funkciju, međutim samo objektna sočiva, pa donekle i prva međusočiva, važna su za prenos informacije sa našeg uzorka.

Kao što smo videli, odlučujući ograničavajući faktor za prenos informacije sa uzorka su aberacije objektnih sočiva. Elektroni koji prolaze kroz spoljašne zone sočiva prelamaju se jače od onih koji prolaze bliže optičkoj osi objektiva. Rezultat aberacija je da određen deo elektrona dolazi u fokus pre Gausove ravni slike. Iskazan koordinatama pozadinsko-fokusne ravni, fazni pomak  $\chi(u,v)$ , koji kombinuje doprinose fokusa  $f$  i sferne aberacije  $C_s$ , iznosi [110]:

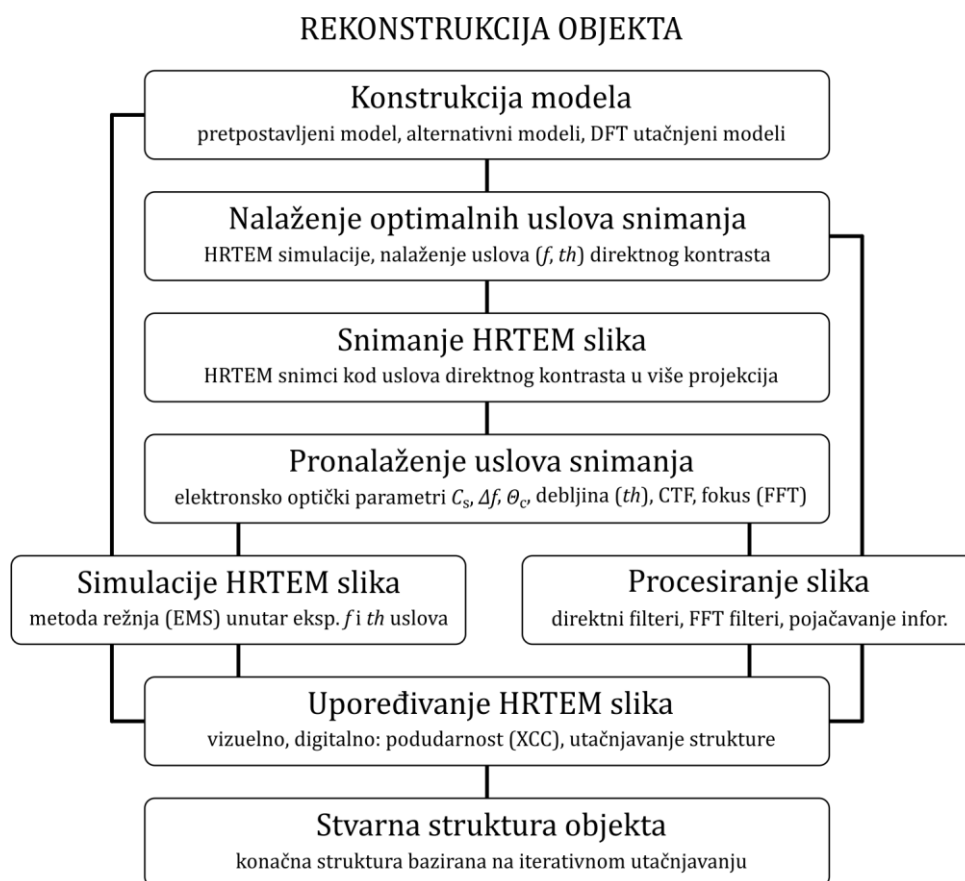
$$\chi(u,v) = 2\pi \left[ \frac{1}{2} f \lambda (u^2 + v^2) + \frac{1}{4} C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 \right] \quad (2.1.8)$$

i naziva se još koherentna CTF. U realnosti, CTF je prigušena brojnim nekoherentnim efektima. Visoke prostorne frekvencije, koje se odražavaju u finim strukturnim detaljima, prigušene su prostornom i vremenskom koherencijom. Takođe se mora uzeti u obzir širenje fokusa,  $\Delta f$ , nastalo usled fluktuacija talasnih dužina elektrona u mikroskopu. Mogući izvori su disperzija energije emitovanih elektrona, električne fluktuacije sočiva, fluktuacije napona i, u manjoj meri, gubici energije u samom uzorku. Ovi faktori doprinose nekoherenciji silaznih elektrona i uvode se upotrebom konstante hromatske aberacije,  $C_c$ .

HRTEM analiza omogućava rešavanje različitih problema vezanih za atomske strukture kristala, strukturne defekte i međupovršine. Zbog komplikovanog formiranja slike, HRTEM snimci se ne mogu interpretirati intuitivno, nego su potrebne simulacije. Kodovi za simulacije danas su vrlo pouzdani i pravilno reprodukuju kontrast eksperimentalnih HRTEM slika. U ovim kodovima se generalno primenjuju dva različita algoritma, metoda Blohovitih talasa (*orig.* Bloch wave) i metoda višestrukih kriški (*orig.* multislice). Ti algoritmi zasnivaju se na opisivanju elektronskih interakcija kao zbira ravnih talasa, koji su pojedinačna rešenja Šredingerove (*orig.* Schrödinger) jednačine za interakcije elektrona u periodičnom potencijalu, omogućavajući proračun njihovog dinamičkog rasipanja. Za razliku od Blohove metode, koja se oslanja na periodičnu funkciju objekta, u metodi višestrukih kriški periodičnost nije potrebna i omogućava primenu u simulaciji HRTEM slika neperiodičnih sistema, poput međupovršina i defekata u kristalima. Ova metoda problem rasejanja elektrona u kristalima rešava podelom kristala kroz debljinu na tanke kriške koje sadrže pojedinačni sloj atoma, tako da se dinamičko rasejanje opisuje kao niz jednostavnih kinematičkih događaja. Projektovani potencijal iz jednog sloja širi se na drugi sloj pomoću Frenelove funkcije prostiranja, pa se ponovo rasipa po sledećem sloju i tako dalje kroz ceo uzorak. Gornja granica debljine je < 20 nm za materijale sa niskim Z.

Zbog složenosti objekata, s jedne, i kompleksnog formiranja slike sa druge strane, strukturu objekta nije moguće jednostavno dobiti sa HRTEM slike. Svi kodovi za simulacije, prema tome, zahtevaju i strukturno modelovanje. Korisnički modeli koriste se kao objekat za HRTEM simulacije. Kod konstrukcije objekta mora se voditi računa da su konstruisani modeli fizički smisleni i da uz to što bolje reprodukuju detalje na eksperimentalnoj HRTEM slici. Za što pouzdaniju interpretaciju strukture korisno je snimiti HRTEM slike istog objekta kod više različitih fokusa i orijentacija da bismo mogli na kraju da ga potpuno 3D rekonstruišemo. U bilo

kom trenutku moramo biti svesni da je mikroskopija samo alat koji u najboljem slučaju može pružiti dobru projekciju našeg objekta, dok sam postupak rekonstrukcije objekta moramo obaviti sami. Koristan komplementarni pristup koji se može koristiti za predviđanje strukturnih svojstava objekta su DFT proračuni, detaljnije obrađeni u potpoglavlju 2.2. Šematski prikaz kvantitativne HRTEM analize i rekonstrukcije objekta prikazan je na Slici 2.1.9.



**Slika 2.1.9.** Šema kvantitativne HRTEM analize i rekonstrukcije objekta.

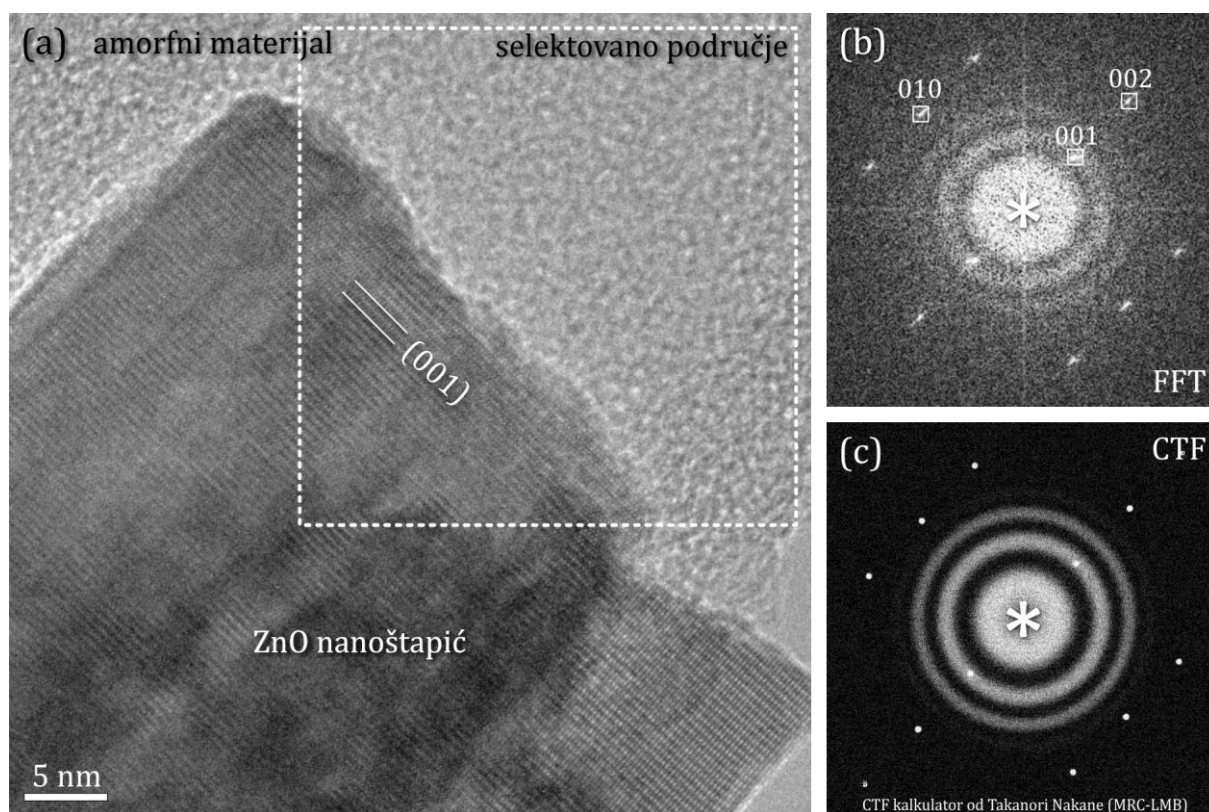
Pre tumačenja strukturnih detalja sa HRTEM slika, želimo da znamo koje karakteristike u kontrastu odgovaraju pozicijama atoma. U vrlo tankim kristalima, sa lakim elementima ( $th < 2$  nm;  $Z \sim 1,5/\text{Å}^3$ ), gde važi kinematička aproksimacija objekta slabe faze, kontrast slike se može direktno protumačiti kao jednostavna funkcija fokusa objektnih sočiva,  $f$ :

$$f_n = -[\lambda C_s \cdot (8n+3)/2]^{1/2} \quad (2.1.9)$$

gde je  $\lambda$  talasna dužina upadnih elektrona,  $C_s$  je sferna aberacija objektnih sočiva, a  $n$  broj propusnih opsega takozvanog direktnog kontrasta. Za neparne vrednosti  $n$ , mesta velike atomske gustine (tj. stubovi atoma u datoj projekciji) su tamna, a ona sa malom atomskom gustinom (kanali u strukturi) svetla, dok je za parne vrednosti  $n$  kontrast slike inverzan. Najbolji

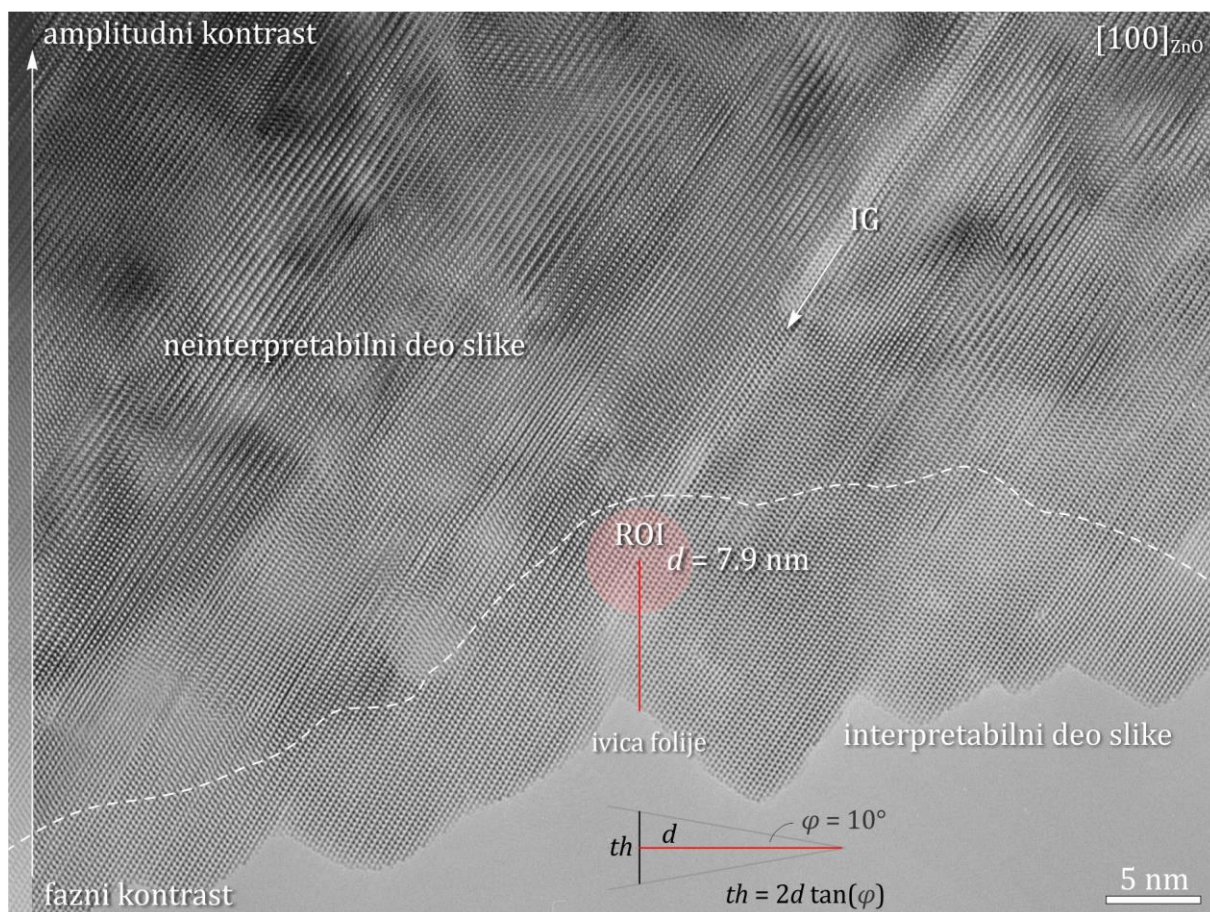
kontrast postizemo kod negativnih vrednosti  $f$  (bela Frenelova pruga), stoga to područje nazivamo defokus. Prvi pojas propusnosti, kod  $n=0$ , poznat je kao Šerzerov fokus (*orig.* Scherzer;  $f_{Sch} = -42,5$  nm kod 200 keV), gde su stubovi atoma sa većim  $Z$  tamni, dok su u drugom pojasu propusnosti, kod  $n=1$ , poznatom kao prvi inverzni pojas (*orig.* first reverse passband;  $f_{frp} = -64,9$  nm), stubovi atoma sa većim  $Z$  svetli. Ovo je najdalje koliko je moguće intuitivno tumačiti HRTEM bez simulacija.

Pre simulacija slike, moramo dakle raspolagati strukturnim modelom, elektronsko-optičkim parametrima i informacijom o debljini posmatranog područja. Deo elektronsko-optičkih parametara, kao što su ubrzavajući napon, prečnik objektne blende, sferna aberacija i širenje fokusa dobija se iz instrumentalnih specifikacija mikroskopa, dok se ostali, vezani za debljinu kristala i eksperimentalni fokus, mogu izdvojiti iz slika. To se radi direktno iz eksperimentalnih HRTEM slika tokom ili posle sesije na mikroskopu. Najbolji način da se vizualizuje CTF, koja nosi informaciju o fokusu, je snimanje FFT sa amornog filma na ivici uzorka (Slika 2.1.10a). CTF se pojavljuje u vidu koncentričnih pojaseva, sa sve većom



**Slika 2.1.10.** Određivanje eksperimentalne vrednosti fokusa iz tanke kristalne folije. (a) ZnO nanoštapić u  $[100]$  projekciji. Označeno je područje (b) FFT spektra, koji pokazuje karakterističnu difrakciju za tu projekciju i tri obruča sa amornog materijala u okolini. Bragove refleksije služe kao referenca za određivanje fokusa sa upoređivanjem izračunatih CTF i maksimuma u FFT spektru. (c) simulacija Bragovih refleksija za  $[100]$  zonu ZnO i FFT spektra kod fokusa  $f = -240$  nm. (001) refleksija je vidljiva zbog doprinosa drugih zraka u dinamičkim uslovima rasejanja. Debljina kristala je nepovoljna za tumačenje strukture.

frekvencijom kako se protežu u recipročni prostor gde se postepeno priguše (Slika 2.1.10b). Pojasevi svetlog kontrasta u CTF odgovaraju prostornim frekvencijama u kojima imamo dobar prenos informacija, dok zatamnjenja između njih predstavljaju područja kroz koja informacija ne prolazi. Idealna prenosna funkcija bila bi ravna sve do granice rezolucije, međutim zbog prirode elektromagnetnih talasa, CTF oscilira u zavisnosti od vrednosti  $f$  i  $C_s$  (2.1.8). Najbolja aproksimacija direktnog prenosa je Šercerov fokus, koji pokazuje najudaljeniji direktni prenos kontrasta od svih uslova fokusiranja. Mesto gde CTF Šercerovog fokusa preseče apscisu nazivamo direktnom rezolucijom (*orig. point-to-point resolution*) koja zavisi od kvaliteta objektnih sočiva, koherencije izvora elektrona i ubrzavajućeg napona. Prenos informacije možemo dobiti i na višim prostornim frekvencijama, u oscilatornom delu funkcije, preko granice direktne rezolucije mikroskopa, sve dok CTF prenosi informaciju iz objekta. Ta vrednost zove se granica rezolucije (*orig. resolution limit*) i zavisi od intenziteta prigušenja



**Slika 2.1.11.** HRTEM slika šireg područja ZnO kristala sa IG (bela strelica), dislokacijama i brojnim GS. Oko 10 nm širok pojas slike u tankom delu sadrži informaciju koja se može tumačiti, dok je deblji deo kristalne folije, sa jakim kontrastnim karakteristikama uzrokovanim lokalnim naprezanjima, suviše složen za interpretaciju. Stoga je bitno da je kristal u tankom delu u tačnoj orijentaciji, ali ne nužno i u debelom delu. ROI ukazuje na region, odakle procenjujemo debljinu kristala prema jednačini (2.1.10).



signala. Ako, na primer, ravni koje želimo da posmatramo padnu u pojas bez transfera, ove ravni neće biti vidljive u HRTEM slici. Tako možemo za naš materijal odabrati određenu vrednost  $f$ , kod koje ćemo imati prenos informacije za tačno određena međuravanska rastojanja ( $d$ -vrednosti), i s tim ćemo postići snimanje kvalitetne mrežne slike uzorka u projekcijama u kojima su međuravanska rastojanja manja od direktne rezolucije mikroskopa, npr.  $[01\bar{1}0]$  zona u ZnO sa rastojanjima  $(11\bar{2}0)$  ravni od  $1,6 \text{ \AA}$  (npr. Slika 4.1.7b).

Objektni fokus dakle možemo da koristimo ne samo kao ključni parametar za dobijanje visoko kontrastnih HRTEM slika, već i kao alat za otkrivanje najfinijih strukturnih detalja sa međupovršina. Optimalni defokus za naš uzorak i izabranu projekciju je taj gde barem dve porodice ravni sede na maksimumima CTF. Zbog toga je vrlo preporučljivo pronaći optimalne uslove za prenos informacije računanjem CTF pre TEM sesije što će uštedeti puno vremena za rad. Primer određivanja eksperimentalnog fokusa iz amorfnog filma na ZnO nanoštapu prikazan je na Slici 2.1.10. HRTEM slika snimljena je 200 keV FEG-TEM (2010F, Jeol Ltd., Japan) mikroskopom ultra visoke rezolucije sa sferičnom aberacijom,  $C_s = 0,48 \text{ mm}$  i širenjem fokusa,  $\Delta f = 8 \text{ nm}$ . Sa ovim parametrima, mikroskop postiže direktnu rezoluciju od  $0,19 \text{ \AA}$  i ima ograničenju informacija na  $1,1 \text{ \AA}$ . HRTEM Slika 2.1.10a je snimljena kod ugla konvergencije zraka,  $\theta_c = 1,2 \text{ mrad}$ . Eksperimentalna vrednost fokusa određena je FFT transformacijom amorfnog materijala na ivici kristalne folije, uz referentne refleksije kristala. Takvo određivanje fokusa je prilično tačno i pomaže u pronalaženju uslova za simulirane slike tokom rekonstrukcije objekta.

Poslednji parametar potreban za simulacije HRTEM slika je debljina kristala. Debljina kristala se procenjuje merenjem udaljenosti našeg područja od ruba kristalne folije,  $d$ . Uzimajući u obzir ugao jonskog glačanja,  $\varphi$ , dobijamo debljinu uzorka,  $th$ , kroz sledeću relaciju:

$$th = 2d \cdot \tan(\varphi) \quad (2.1.10)$$

Primer merenja debljine uzorka prikazan je na Slici 2.1.11.

Kontrast HRTEM slike periodično se menja sa fokusom kao i sa debljinom kristala. Zbog toga moramo često simulirati čitavu mapu  $f$  naspram  $th$ , da bi pronašli eksperimentalni uslov koji odgovara našoj HRTEM slici. To je veoma bitno ako hoćemo da na kraju pravilno utvrdimo položaje atoma u proučavanoj strukturi. Dostupno je nekoliko kodova za pouzdanu simulaciju HRTEM slika. U ovoj tezi korišćen je softverski paket EMS [111], koji primenjuje opšte prihvaćene teorijske osnove za simulacije slika i difrakcija u elektronskoj mikroskopiji.

Osnovna svrha mikroskopije visoke rezolucije nije proučavanje struktura savršenih kristala, već lokalnih strukturnih diskontinuiteta poput planarnih defekata i međupovršina. Međutim, ako želimo da utvrdimo atomsku strukturu takvog defekta ili međupovršine u kristalu, prvo moramo poznavati odgovor idealnog kristala na eksperimentalne uslove snimanja. U tu svrhu obično izračunamo mapu slika na kojima menjamo fokus i debljinu kristala, da pronađemo uslove koji odgovaraju našoj eksperimentalnoj slici. Kada pronađemo te uslove, koristimo superćelije koje uključuju defektnu strukturu koju proučavamo. Modelovanje superćelija zahteva što više informacija o objektu, i to ne samo njegova translaciona svojstva, koja se mogu dobiti difrakcijom ili direktno sa mrežnih slika, već i sve diskontinuitete u lokalnoj strukturi i hemijskom sastavu.

Poređenje eksperimentalnih i simuliranih HRTEM slika vrši se prvo vizuelno. Ako simulacije ispravno reprodukuju eksperimentalnu sliku u njenim glavnim karakteristikama, treba samo još da usavršimo poklapanje sitnih detalja. To poređenje se vrši digitalno. Pošto je strukturna informacija na eksperimentalnim HRTEM slikama zamršena nekoherentnim rasejanjem na sloju amorfnog materijala koji prekriva kristalnu foliju, njihovo direktno upoređivanje sa simulacijama ne daje pouzdan rezultat. U takvim slučajevima moramo eksperimentalne slike obraditi kako bismo poboljšali odnos informacije i šuma i olakšali njihovo poređenje sa simulacijama. U tu svrhu koristimo uobičajene protokole za smanjenje šuma u realnom ili recipročnom prostoru, kao što su zbrajanje slika periodičnog strukturnog motiva čime postizemo eliminaciju šuma, ili raznovrsne adaptivne FFT metode [109]. Korišćenjem bilo kojeg filtera uvek moramo da obratimo pažnju da ne izgubimo ključne informacije iz eksperimentalnih slika. Konačno poređenje se vrši korišćenjem algoritma unakrsne korelacije (*orig. cross-corellation: XCC*) koji nam kao rezultat daju meru podobnosti slike. U tom procesu često moramo korigovati lokalnu strukturu iterativnim utačnjavanjem ili putem DFT proračuna.

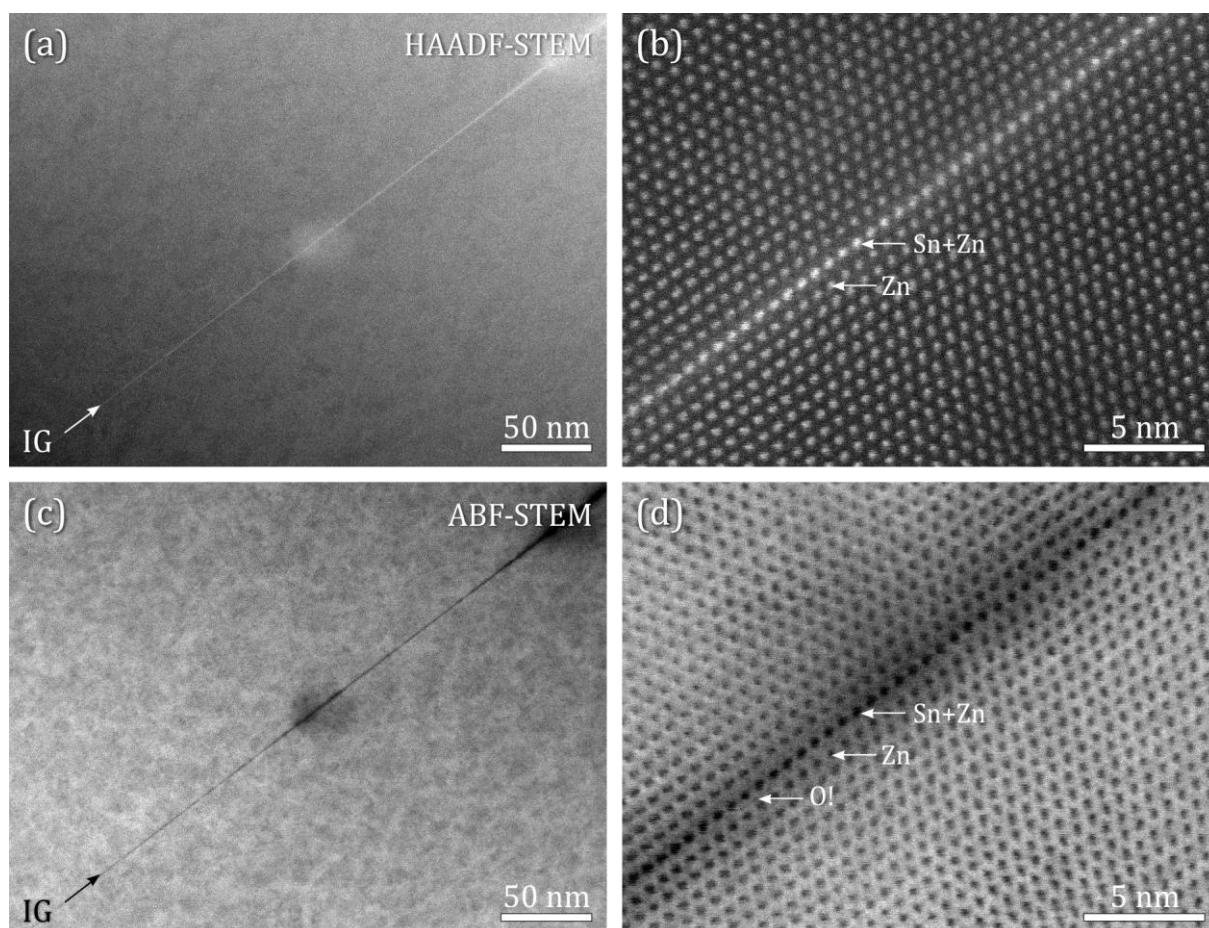
Primeri strukturnog modelovanja i rekonstrukcije složenijih međupovršina (GS i IG u ZnO), dati su u okviru 3. i 4. poglavlja, koja se odnose na strukturno modelovanje i rezultate ove disertacije.

### 2.1.6 Metode skenirajuće TEM

U transmisijom elektronskom mikroskopu takođe možemo snimiti kombinovane strukturne i hemijske informacije na atomskom nivou. Nova generacija analitičkih transmisijom elektronskih mikroskopa sa korigovanom aberacijom sonde danas redovno postiže rezolucije ispod 0,1 nm. Većinu te informacije ne nose koherentno rasejani elektroni, već elektroni koji su rasejani pod većim uglovima kod kojih se koherencija, kao glavni nosilac strukturne informacije, gubi. Dakle, ako bismo mogli selektivno da formiramo HRTEM sliku tim elektronima, slika bi bila homogeno siva. Da bismo imali koristi od tih nekoherentnih elektrona, generišemo izuzetno malu sondu koja ima veličinu u opsegu atomskih kolona i skeniramo je preko izabranog područja uzorka. Zbog skeniranja, metoda se naziva skenirajuća transmisijom elektronska mikroskopija (*orig. scanning transmission electron microscopy: STEM*). Za razliku od HRTEM, gde se cela slika formira odjednom, u STEM se slika generiše piksel po piksel, dok elektronski snop putuje preko uzorka po definisanoj mreži skeniranja. Kako je kod STEM dimenzija snopa uporedive dimenzije sa atomskim kolonama, novonastali signali formiraju semikoherentnu sliku strukture koju snop skenira. Da bi kontrast STEM slike mogao da se interpretira, upadni zraci moraju biti paralelni optičkoj osi mikroskopa u bilo kom trenutku, inače se rasipanje ne odvija pod identičnim uslovima i formiranje slike bilo bi previše složeno za interpretaciju. Dakle, čak i ako sonda skenira preko uzorka, upadni ugao upadnih elektrona ne sme da se menja.

Snimanjem uzoraka pod-angstremskom (*orig. Ångström*) sondom daje nam mogućnost za ispitivanje materijala sa različitih aspekata koristeći elektrone rasejane pod različitim uglovima. Kao u HRTEM-u, možemo koristiti koherentno rasejane elektrone pod malim uglovima za formiranje STEM slika u svetlom polju (BF) sa dominirajućim Bragovim doprinosima rasejanja ( $\theta < 10$  mrad). Uključivanje centralnog snopa čini sliku zavisnom od

debljine. Alternativno, možemo koristiti obručni detektor u svetlom polju (*orig.* annular bright-field: ABF) koji isključuje centralni snop i skuplja samo Bragove refleksije pod malim uglovima ( $\theta = 3\text{--}25$  mrad). Takve ABF slike su veoma osetljive na položaje atomskih kolona i omogućavaju posmatranje lakih atoma u okruženju teških atoma. Na BF-STEM snimcima elektroni prolaze kroz kanale strukture, a kolone atoma se vide kao tamne tačke. Kod većih uglova ( $\theta = 25\text{--}50$  mrad), Bragovi doprinosi postepeno se gube, a drugi doprinosi poput Raderfordovog elastičnog rasejanja i neelastičnog pobuđivanja fonona toplotnim difuznim rasipanjem (*orig.* thermal diffuse scattering: TDS) počinju da dominiraju. Slike koje se formiraju pod ovim uglovima nazivaju se obručne slike tamnog polja (*orig.* annular dark-filed: ADF). Kod vrlo visokih uglova rasejanja ( $\theta = 50\text{--}200$  mrad), koristimo tzv. visokouglaone obručaste detektore tamnog polja (*orig.* high-angle annular dark-filed: HAADF) za snimanje tog signala. Slike prikupljene pod visokim uglovima uglavnom nemaju više Bragovog doprinosa i njihov intenzitet zavisi od rednog broja atoma,  $Z$  ( $I \propto Z^{1,6\sim 2,0}$ ). Teži elementi imaju veći udeo rasejanih elektrona, zbog



**Slika 2.1.12.** STEM slike IG(Sn) u ZnO, snimljene pomoću (a) i (b) HAADF detektora i (c) i (d) ABF detektora. Kod niske rezolucije, slike prikazuju ravan IG kao belu liniju sa HAADF i kao crnu liniju sa ABF detektorom. Mrlja u centru slika je nastala usled gomilanja kontaminacija nakon skeniranja kod visokog uvećanja. Pri većoj rezoluciji, HAADF-STEM slika prikazuje položaj katjona; svetle tačke duž ravni IG ukazuju na prisustvo težih atoma (Sn!). ABF slika takođe raskriva položaje kiseonika.



većih jezgara, dok je kod lakših elemenata udeo rasejanih elektrona kod velikih uglova manji. HAADF-STEM tako omogućava snimanje mrežnih slika u Z-kontrastu koje za razliku od HRTEM-a omogućavaju direktnu identifikaciju struktura, jer kontrast slike potiče direktno od atomskih kolona, a nije zakomplikovan CTF-om. Zahvaljujući nezavisnim detektorima, prikupljanje signala kod različitih uglova, HAADF-STEM i ABF-STEM slike mogu se istovremeno snimati, kao što je prikazano na Slici 2.1.12.

Postoje, međutim, dva važna nedostatka koja ograničavaju upotrebu STEM-a; i to su elektronska iradijacija uzorka i distorzije skeniranja. U poređenju sa HRTEM načinom, gde se slika formira pomoću jakih Bragovih refleksija, signali Raderfordovih rasejanih elektrona i TDS-a su slabi i stoga su nam kod STEM-a potrebne znatno veće gustine elektrona što mnogi uzorci ne mogu da podnesu. Da bi se za STEM snimanje obezbedilo dovoljno signala, pa i potrebna rezolucija, sav intenzitet upadnog snopa elektrona koncentriše se u sondu prečnika  $\sim 0,1$  nm, što za kratko vreme izaziva intenzivne interakcije sa uzorkom na jako malom prostoru i slično je bombardovanju kristalne strukture. U materijalima koji slabo provode elektrone, skeniranje može da prouzrokuje znatnu štetu u kristalnoj strukturi. To je još posebno intenzivno u tankoj kristalnoj foliji koja je potrebna za rad na visokoj rezoluciji. Pošto svaki materijal ima svoj specifični odgovor na elektronsku iradijaciju, te probleme rešavamo od slučaja do slučaja. Brzo skeniranje uglavnom smanjuje ove efekte, ali obično to ide na štetu kvaliteta signala. Drugi problem koji ozbiljno ograničava interpretaciju STEM slika na atomskoj rezoluciji su distorzije skeniranja koja proističu iz nestabilnosti u okolini i nestabilnosti samog instrumenta [112]. O uticaju tih nestabilnosti na kvalitet slike u HRTEM-u nismo diskutovali, jer efekti nisu toliko značajni kao u STEM-u. Dok te nestabilnosti u HRTEM uzrokuju širenje kontrastnih karakteristika, što je obično, mada netačno, dodeljeno većoj konvergenciji snopa, u STEM-u se distorzije pojavljuju sa neredovnim prekidima, u momentu kad se nestabilnosti dogode, dok sonda skenira preko uzorka. One se vide kao talasaste deformacije slike ili zanošenje strukture, u zavisnosti od učestalosti, intenziteta i trajanja nestabilnosti. Postoji nekoliko izvora nestabilnosti u STEM-u: akustične i mehaničke vibracije, elektromagnetne i naponske nestabilnosti, nestabilnosti STEM elektronike, koje imaju kratke frekvencije; varijacije pritiska ili temperature pa i nepoželjno klizanje uzorka zbog kontaminacije ili nakupljenog piezoelektričnog potencijala, koji se javljaju tokom rada i uzrokuju zanošenje slike tokom skeniranja. Kao rezultat, STEM slike snimljene na atomskoj rezoluciji nikad se ne mogu direktno uporediti sa simulacijama, što ograničava rekonstrukciju objekta. Postoji nekoliko metoda za uklanjanje distorzija obradom slika. Najbolji način za smanjenje opsega tog problema je poboljšavanje stabilnosti instrumenata i pratećih instalacija za kvalitetan STEM rad pri atomskoj rezoluciji.

## 2.1.7 Spektroskopske metode

Pored raznovrsnih tehnika difrakcije i slike, transmisiona elektronska mikroskopija nudi mogućnost hemijske analize posmatranih uzoraka. Hemijske informacije, kao što su elementarni sastav, koordinacija atoma, stanje oksidacije, pa i priroda hemijskog vezivanja, mogu se istražiti različitim spektroskopskim tehnikama, uz najčešće korišćene energetske-

disperzionu rendgensku spektroskopiju (*orig.* energy-dispersive x-ray spectroscopy: EDS) i spektroskopiju gubitaka energije elektrona (*orig.* electron energy-loss spectroscopy: EELS). Obe metode mogu se istovremeno primeniti u TEM ili STEM načinu rada.

Kao što smo videli u potpoglavlju 2.1.1, sudaranje upadnih elektrona sa elektronima u elektronskom oblaku oslobađa fotone različitih talasnih dužina. Deo fotonskog spektra predstavljaju rendgenski zraci. Disperzija talasnih dužina x-zraka u fotonskom spektru zavisi od elementarnog sastava ozračenog dela uzorka. Emitovani rendgenski zraci snimaju se EDS detektorom, postavljenim iznad uzorka (Slika 2.1.1) i pretvaraju se u signal zavisano od njihove talasne dužine. Kako svaki element ima svoje karakteristične spektralne linije, EDS omogućava hemijsku identifikaciju elemenata u rendgenskom spektru. Korišćenje mogućnosti upravljanja snopom u TEM-u, daje nam neograničene mogućnosti u odabiru ROI sa kojeg želimo da napravimo analizu. Korišćenjem STEM načina možemo proizvesti spektralne slike, gde svaki piksel predstavlja hemijsku analizu na određenom mestu. U analitičnoj mikroskopiji posebna pažnja je posvećena analizi međupovršina. Valter (*orig.* Walther) i sar. [24] razvili su metod koncentrične elektronske sonde (CEP) koji omogućava precizno određivanje malih količina dopanata (tj. manje od jednog atomskog sloja) na posebnim granicama, kao što je IG u ZnO, i daje za dva reda veličine preciznije rezultate od ostalih analitičkih pristupa. Oslanja se na snimanje serije EDS spektara sa različitim prečnicima snopa, svi centrirani na određenom mestu na IG. Može se primeniti sa EDS (ili EELS) i eliminiše neželjene efekte debljine uzorka poboljšavajući tačnost. Primer primene CEP analize na IG(Sn) u ZnO prikazan je u poglavlju o rezultatima ove teze.

Za razliku od EDS, gde analiziramo produkte raspadanja neelastičnog rasejanja elektrona, EELS metoda posmatra gubitak energije elektrona generisan u tim neelastičnim događajima. Promena energije elektrona beleži se pomoću obručastog fotomultiplikatora, smeštenog direktno ispod kolone mikroskopa (Slika 2.1.1). Sa ovom konfiguracijom, elastično rasejani elektroni prolaze kroz centralni otvor EELS detektora, dok se neelastično rasejani elektroni, koji nose informacije o hemijskom sastavu i oksidacionom stanju atoma u ozračenom delu uzorka, sakupljaju na detektoru. Treba napomenuti da se deo neelastično raspršenih elektrona može i elastično raspršiti u dinamičnom procesu rasipanja, što znači da sadrže ne samo hemijske već i strukturne informacije. Kako su ti doprinosi vrlo mali u čitavom energetsom spektru, oni nose informacije o okruženju određenog elementa. Fina struktura energetskih rubova (*orig.* energy loss near-edge spectrum: ELNES) karakterističnih za taj element, koristi se za određivanje elektronske strukture posmatranih atoma i njihove koordinacije sa najbližim susedima.

Svaka od opisanih metoda u ovom poglavlju pruža neki specifični aspekt posmatrane strukture koji može biti od suštinskog značaja za rekonstrukciju istražene strukturne karakteristike, a elektronski mikroskopi pružaju odličan alat za takve eksperimente.

## 2.2 Kvantna hemija

Osnovni postulati kvantne hemije, koje su osmislili veliki umovi prošlog stoleća, napretkom računarske tehnologije postali su široko dostupni današnjim naučnicima. Danas svako može koristiti prednosti kvantne hemije da bi razrešio pitanja i nepoznanice u raznolikim naučnim oblastima. Mnoga nova interdisciplinarna istraživanja proistekla iz fizike, hemije, nauke o materijalima i nauke o živim sistemima, koriste kvantno hemijske proračune kao alat za analizu i predviđanje različitih fenomena.

Kvantna hemija se može definisati kao upotreba principa kvantne mehanike u proučavanju hemijskih sistema. Ona može objasniti sve fizičke i hemijske osobine atoma i molekula, pružajući nam kompletan i objedinjen opis njihove hemijske i elektronske strukture. Svakako, potpun kvantni opis sistema je još uvek previše nepraktičan, a njegovo izračunavanje neretko van mogućnosti i najmodernijih superkompjuteru. Ovo je dovelo do racionalnih fizičkih i hemijskih aproksimacija koje su žrtvovala nešto od tačnosti da bi omogućile razumnu brzinu izračunavanja i korišćenje manje računarske snage.

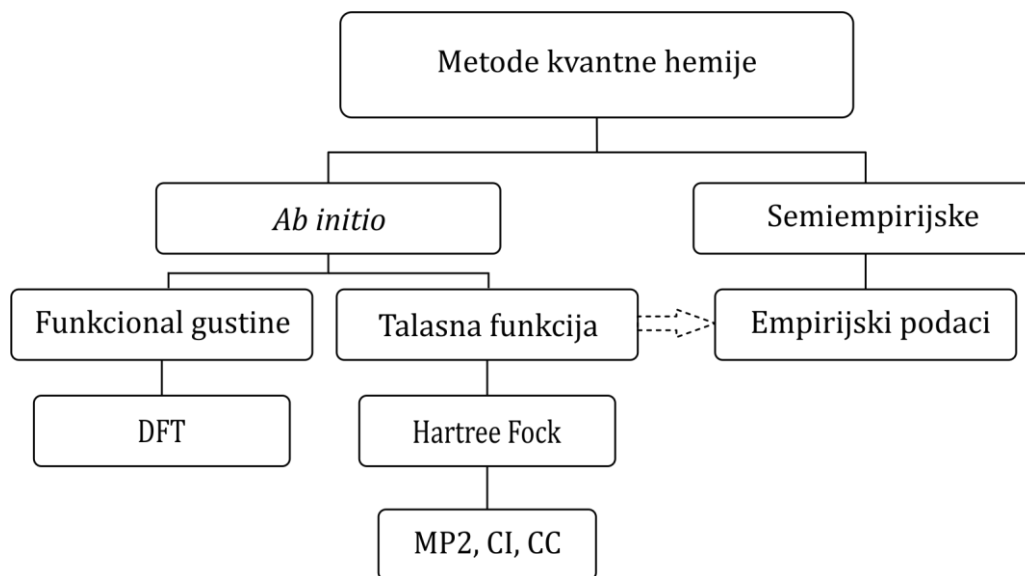
Kada govorimo o metodama kvantne hemije, najčešće mislimo na *ab initio* metode, ili metode prvog principa kvantne mehanike, koje ne koriste eksperimentalne podatke. Kada radimo sa sistemima sa velikim brojem atoma, možemo koristiti semiempirijske metode, koje upotrebljavaju poznate empirijske korelacije. Kategorizacija kvantno hemijskih metoda je prikazana u šemi na Slici 2.2.1.

*Ab initio* metode se mogu podeliti u dve grupe:

(i) metode koje računaju talasnu funkciju, i

(ii) metode koje kao polaznu osnovu koriste elektronsku gustinu.

Iako će obe metodologije dati tačno rešenje za svaku opservablu, osnovne jednačine kvantne hemije su teško rešive čak i za najmanje sisteme. Stoga se u oba pristupa traže najbolje aproksimacije kvantno hemijskih opisa realnih opservabli [113,114].



**Slika 2.2.1.** Podela metoda kvantne hemije; MP2 (Second-order Møller-Plesset theory), CI (Configuration interaction), CC (Coupled cluster).

Teorijska istraživanja u ovoj tezi izvedena su primenom *ab initio* kvantno hemijskih proračuna, i stoga će u ovom poglavlju biti ukratko objašnjeni osnovni principi.

### 2.2.1 Šredingerova jednačina

Vremenski nezavisna Šredingerova jednačina [115,116] nam pruža polaznu osnovu za nerelativistička kvantno hemijska izračunavanja. Rešavanjem Šredingerove jednačine za dati sistem, dobijamo njegovu talasnu funkciju ( $\Psi$ ), koja sadrži sve informacije o tom sistemu. Vremenski nezavisna Šredingerova jednačina za molekularni sistem koji sadrži  $M$  jezgara i  $N$  elektrona može biti napisana kao [117]:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.2.1)$$

gde  $\Psi_i$  predstavlja talasnu funkciju  $i$ -tog stanja sistema, koja zavisi od  $3M$  prostornih koordinata jezgara  $\vec{R}_i$  i člana  $\vec{x}_i$  sastavljenog od  $3N$  prostornih koordinata  $\vec{r}_i$  i  $N$  spinskih koordinata  $s_i$  elektrona. Ukupna energija stanja označenog sopstvenom funkcijom  $\Psi_i$  ima sopstvenu vrednost  $E_i$ . Hamiltonijan ( $\hat{H}$ ) je diferencijalni operator koji odgovara ukupnoj energiji:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.2)$$

gde  $A$  i  $B$  označavaju dva jezgra koja interaguju, dok  $i$  i  $j$  predstavljaju interagujuće elektrone.  $M_A$  je masa jezgra  $A$  izražena kao umnožak mase elektrona. Rastojanje između dve čestice je označeno sa  $r$ , kada se radi o elektronu ili sa  $R$ , za dva jezgra. Laplasov operator  $\nabla_q^2$  predstavlja zbir diferencijalnih operatora u Kartezijanskim koordinatama.

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (2.2.3)$$

Sve navedene jednačine su uprošćene korišćenjem sistema atomskih jedinica, u kome se fizičke veličine izražavaju kao umnošci fundamentalnih konstanti. Na ovaj način se sve fizičke konstante svode na jediničnu vrednost i mogu biti zanemarene u svim jednačinama [117].

Pošto prva dva člana u jednačini (2.2.2) odgovaraju kinetičkoj energiji elektrona ( $\hat{T}_e$ ) i jezgara ( $\hat{T}_N$ ), dok preostali članovi odgovaraju potencijalnim energijama interakcija jezgro–elektron ( $\hat{V}_{eN}$ ), elektron–elektron ( $\hat{V}_{ee}$ ) i jezgro–jezgro ( $\hat{V}_{NN}$ ), ovu jednačinu možemo zapisati i u pojednostavljenom obliku, kao zbir pojedinačnih doprinosa članova kinetičke i potencijalne energije:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2.4)$$

Zbog činjenice da Hamiltonijan zavisi od stepena slobode i jezgra i elektrona, kompletna Šredingerova jednačina može biti rešena tačno samo za sisteme sa jednim elektronom oko jednog jezgra, odnosno, ograničena je na sisteme sa dva tela. Za sisteme koji uključuju tri ili više interagujućih čestica (sistemi sa više tela), rešenje se može naći samo pomoću aproksimacije. Rešavanje talasne funkcije se može pojednostaviti uvođenjem Born–Openhajmerove (*orig.* Born–Oppenheimer) aproksimacije [118], koja posmatra kretanje elektrona i jezgara nezavisno jedno od drugog, zbog ogromne razlike u njihovim masama [119].

Prema ovoj aproksimaciji, član za kinetičku energiju, koji odgovara jezgrima ( $T_N$ ), se može zanemariti, pošto su jezgra mnogo veće mase nego elektroni, što nam dozvoljava da kažemo da su jezgra gotovo potpuno stacionarna u odnosu na kretanje elektrona. Iz istih razloga član  $V_{NN}$  se može posmatrati kao konstanta. Prema ovoj aproksimaciji, u jednačinu (2.2.4) se mogu uvesti tri pojednostavljenja: (i) razdvajaju se delovi Hamiltonijana za jezgra i elektrone, (ii)  $T_N$  član postaje nula, i (iii)  $V_{NN}$  član postaje konstanta. Posle ovih promena, ukupna energija sistema se može iskazati kao [120]:

$$E_{tot} = E_e + V_{NN} \quad (2.2.5)$$

gde,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.2.6)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2.7)$$

Član  $\hat{V}_{eN}$ , koji se odnosi na privlačni potencijal jezgara prema elektronima, se u teoriji funkcionala gustine obično definiše kao eksterni potencijal,  $\hat{V}_{ext}$ . Ovaj potencijal može takođe poticati iz spoljašnjeg izvora, kao što su električno ili magnetno polje [117].

Pri rešavanju Šredingerove jednačine mora se voditi računa da rešenje jednačine mora da ispuni određene granične uslove [120]. Važan granični uslov, koji je definisao Born [121], odnosi se na verovatnoću nalaženja čestice u određenom delu prostora. Naime, proizvod talasne funkcije i njenog kompleksno konjugovanog oblika u nekoj tački  $r$ , predstavlja verovatnoću nalaženja čestice u toj tački. Posledica ovoga je da kvadrat elektronskog dela talasne funkcije predstavlja elektronsku gustinu u nekoj određenoj tački prostora. Ako integralimo kvadrat talasne funkcije po celom prostoru, verovatnoća pronalaska čestice je 1, pošto ona mora negde da se nalazi [122]:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.2.8)$$

gde je integral preko celog prostora označen sa  $d\tau$ . Talasna funkcija koja ispunjava ovaj uslov se označava kao normalizovana. Pošto rešenja Šredingerove funkcije moraju takođe biti i ortotogonalna:

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \quad (m \neq n) \quad (2.2.9)$$

oba uslova, ortogonalnost i normalizacija, se mogu izraziti kao Kronekerova delta (*orig.* Kronecker delta) ( $\delta_{mn}$ ):

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn} \quad (2.2.10)$$

Kronekerova delta u ovom kontekstu može imati vrednosti 1 za  $m = n$ , ili 0 za bilo koji drugi slučaj. Talasne funkcije koje zadovoljavaju ove uslove su ortonormalne [122].

Born–Openhajmerova aproksimacija ne uprošćava dovoljno hamiltonijan za sisteme sa više čestica. Da bi se talasna funkciju učinila prikladnom za proračune, moraju se uvesti dodatne aproksimacije. Postoje dva pristupa rešavanju talasne funkcije sistema sa više čestica, direktno računanje talasne funkcije i računanje funkcionala gustine.

## 2.2.2 Višeelektronski sistemi i Slejterove determinante

Da bi se povinovala Paulijevom (*orig.* Pauli) principu isključenja [123], elektronska talasna funkcija mora biti antisimetrična, tj. mora da menja svoj znak kada se elektroni razmene, i mora biti izražena kao determinanta [124,125]. Interakcija između elektrona, koja proističe iz antisimetričnosti, jeste interakcija izmene. Slejter (*orig.* Slater) [126] je predložio metod za pronalaženje rešenja Šredingerove jednačine normalizacijom determinanti koje odgovaraju antisimetrizovanoj talasnoj funkciji, kao i integral izmene [127]. Slejterova determinanta višeelektronskog sistema se može opisati kao:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)| \quad (2.2.11)$$

gde je  $N$  broj elektrona, a  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$  su spinske orbitale.

## 2.2.3 Hartri–Fokova aproksimacija i samosaglasno polje

Hartrijeva (*orig.* Hartree) aproksimacija pretpostavlja da se elektroni kreću nezavisno jedan od drugog i interaguju međusobno samo kroz uprosečenu potencijalnu energiju. Na ovaj način je moguće talasnu funkciju za  $N$ -elektronski sistem rešiti kao proizvod  $N$

jednoelektronskih talasnih funkcija, predstavljenih jednom Slejterovom determinantom. Jednoelektronske funkcije se takođe zovu i spinske orbitale i mogu odgovarati atomskim, molekulskim ili orbitalama Blohovog tipa (*orig.* Bloch-type) [119].

Hartrijeva jednačina se bazira na problemu samosaglasnosti, gde se rešenje dobija iterativnom procedurom i orbitale se računaju polazeći od njihovog efektivnog potencijala. Ova procedura počinje rešavanjem Hartrijeve jednačine za proizvoljan set orbitala. Kasnije se novodobijeni set orbitala koristi za naknadne iteracije. Izračunavanje se ponavlja dok se ne postigne željena konvergencija, tj. sve dok se dobijene orbitale ne razlikuju od prethodno upotrebljenih za manje od postavljenog praga tolerancije. Procedura se zove metoda samosaglasnog polja (*orig.* self-consistency field: SCF) [117].

Pošto Hartrijeva aproksimacija nije u obzir uzimala antisimetriju, nju su u isto vreme, nezavisno jedan od drugog, uveli Fok (*orig.* Fock) [128] i Slejter [129]. Oni su u Hartrijevu aproksimaciju uveli razmenu čestica. Nova, kombinovana aproksimacija dobila je ime Hartri-Fokova (HF) aproksimacija. HF jednačina za rešavanje jednoelektronske talasne funkcije ima sledeću formu:

$$\hat{F}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2.12)$$

gde je  $\hat{F}$  Fokov operator,  $\phi_i(\mathbf{r})$  jednoelektronska talasna funkcija, a  $\varepsilon_i$  odgovarajuća sopstvena vrednost. Fokov operator predstavlja efektivni jednoelektronski Hamiltonijan rešen SCF metodom. On se izražava kao:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + J + K \quad (2.2.13)$$

gde je član  $J$  Hartrijev (Kulonov) operator a član  $K$  Fokov operator (operator izmene).  $Z_n$  je naelektrisanje jezgra,  $\mathbf{r}$  pozicija elektrona, a  $\mathbf{R}_n$  pozicija jezgra [119].

Najveći nedostatak HF metode je što ne može tačno da opiše elektronske korelacije. U SCF proceduri, pretpostavlja se da se elektroni kreću u prosečnom potencijalu ostalih elektrona. Po ovoj aproksimaciji, na trenutni položaj elektrona ne utiču elektroni u njegovoj neposrednoj blizini. U realnosti elektroni su više korelirani i energija je bitno veća. Razlika između HF i stvarne energije je korelaciona energija. Još jedan nedostatak HF aproksimacije je da je izvodljivija kada su mali molekuli u pitanju nego za kristale [122].

HF metodi je sledila cela serija novih, Post-Hartri-Fok metoda, čija namera je bila da u proračun uključe deo elektronske korelacije, koji je nedostajao u originalnoj metodologiji.

## 2.2.4 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (*orig.* density functional theory: DFT) je najčešće korišćen alat za modelovanje u savremenoj nauci o materijalima. Osnovni princip DFT je baziran na zameni  $N$ -elektronske talasne funkcije, koja zavisi od  $3N$  promenljivih, sa elektronskom gustinom koja zavisi samo od tri promenljive i zato je manje komplikovana za upotrebu. Koncept su uveli

Tomas (*orig.* Thomas) [130] i Fermi (*orig.* Fermi) [131], a sledili su ih Hohenberg (*orig.* Hohenberg) i Kon (*orig.* Kohn) [132], koji su bili pioniri u pronalaženju veze između osnovnog stanja elektronske gustine i osnovnog stanja elektronske talasne funkcije, u odsustvu magnetnog polja. Oni su dokazali da osnovno stanje elektronske gustine jednoznačno definiše osobine materijala i minimalizuje totalnu energiju [119].

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) & \longleftarrow & \rho(\mathbf{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) & \longrightarrow & \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \end{array}$$

**Slika 2.2.2.** Šematsko predstavljanje Hohenberg–Konove teorije; sistem iteragujućih čestica (opisan talasnom funkcijom  $\Psi_i$ ) u spoljašnjem potencijalu  $\hat{V}_{ext}$  je definisan osnovnim stanjem elektronske gustine  $\rho(\mathbf{r})$ , koja odgovara osnovnom stanju talasne funkcije  $\Psi_0$ .

Hohenberg i Kon su reformulisali problem više tela u odnosu na elektronsku gustinu ali ga zapravo nisu rešili. Implementacija DFT za upotrebu u realnim sistemima je počela sa Kon–Šamovom (*orig.* Kohn–Sham) metodom [133], u kojoj je problem više čestica, koji proističe iz interakcije N elektrona u statičnom spoljašnjem potencijalu, rešen zamenom sa pomoćnim (*orig.* auxiliary) sistemom sačinjenim od N neinteragujućih elektrona pod uticajem različitog efektivnog potencijala. Rezultat Kon–Šamove postavke je SCF procedura slična HF. Osnovna razlika je dodatak korelacionog funkcionala izmene, koji ispravlja pogreške u upotrebljenom kinetičkom funkcionalu, nedostatak odgovarajuće razmene za istospinske elektrone, i ostatak korelacije [119]. Ova postavka se izražava Kon–Šamovom jednačinom, po kojoj se najniža energija određuje korišćenjem metode Ojler–Lagranžovog (*orig.* Euler–Lagrange) multiplikatora, podložnoj normalizaciji talasne funkcije. Kon–Šamove orbitale  $\phi_i$  i njihove energije  $\varepsilon_i$  su povezane jednačinom [117]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2.14)$$

u kojoj je  $V_{eff}$  efektivni potencijal, koji zavisi od gustine i može se izraziti kao:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.2.15)$$

gde je korelacioni potencijal izmene  $V_{xc}$  funkcional izvoda izmensko–korelacionog (*orig.* exchange–correlation) potencijala  $E_{xc}$  koji odgovara gustini:

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.2.16)$$

Osnovno stanje gustine  $\rho(\mathbf{r})$  pomoćnog sistema je isto kao i osnovno stanje gustine pravog sistema [127].

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\phi_i|^2 \quad (2.2.17)$$



U praksi, određivanje osnovnog elektronskog stanja, prema Kon–Šamovom DFT–ju, uključuje iterativni proces koji sadrži sledeće korake: (i) odabir („nagađanje“) gustine naelektrisanja sistema definisanog ulaznim podacima, (ii) izračunavanje potencijala iz odabrane gustine naelektrisanja, (iii) dijagonalizaciju Kon–Šamove jednačine na izračunatom potencijalu, (iv) izračunavanje gustine naelektrisanja iz izračunatih Kon–Šamovih orbitala, (v) poređenje nove gustine naelektrisanja sa starom i ponavljanje postupka ukoliko se razlikuju. Ukupna energija se može odrediti kada se postigne samosaglasnost. Ovom procedurom izlazna gustina naelektrisanja je definisana kao funkcional početne gustine naelektrisanja.

Nije sigurno da će samo upotreba gustine naelektrisanja dobijene kao rezultat ( $\rho^{out}$ ) ulazne vrednosti gustine naelektrisanja ( $\rho^{in}$ ) rezultovati konvergencijom, pošto ne postoji sigurnost da će ova tehnika dati smanjenu vrednost svih komponenti greške. Zbog toga se može upotrebiti jednostavan algoritam mešanja (*orig. mixing*):

$$\rho^{new} = \alpha \rho^{out} + (1 - \alpha) \rho^{in} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.2.18)$$

Do konvergencije se lako dolazi sa malim vrednostima  $\alpha$ . Postoje neki napredniji algoritmi (Brojdenov, Andersenov) koji kombinuju  $\rho^{in}$  i  $\rho^{out}$  brojnih prethodnih iteracija da bi odredili najbolju ulaznu kombinaciju za sledeći korak.

Drugi način za određivanje osnovnog elektronskog stanja pomoću DFT–a je preko globalne minimalizacije energetske funkcionala pod ortonormalnim ograničenjima. Ovaj pristup uključuje sličnu proceduru, ali sa gradijentom energetske funkcionala.

Za razliku od Hartri–Fokove metode, Kon–Šamov DFT je tačna metoda, ona daje tačnu elektronsku gustinu i ne sadrži aproksimacije. Ali pošto je određivanje izmensko–korelacione interakcije uglavnom postalo komplikovano u DFT, neophodno je uvesti neke aproksimacije. Dve glavne *ab initio* aproksimacije su aproksimacija lokalne gustine (*orig. local density approximation*: LDA) i aproksimacija generalizovanog gradijenta (*orig. generalized gradient approximation*: GGA).

### *Aproksimacija lokalne gustine*

LDA je aproksimacija koja se primenjuje u DFT proračunima, gde se izmensko–korelaciona energija u bilo kojoj poziciji  $r$  može u potpunosti izračunati iz elektronske gustine ( $\rho$ ) u tom položaju, to jest iz lokalne elektronske gustine. Za svaku tačku u prostoru elektronska gustina mora biti jednoznačna. U stvarnosti, ovi uslovi su primenljivi samo na uniformno distribuiran elektronski gas, gde je elektronska gustina ista u svakoj poziciji, pa se može očekivati da se dobri rezultati dobijaju samo za sistem sa malim lokalnim promenama u elektronskoj gustini [134]. Uprkos tome, u praksi LDA daje prilično tačne rezultate za različite sisteme. LDA funkcional izmene je prvi predložio Dirak (*orig. Dirac*) [135] i može se opisati sledećom jednačinom [127]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.2.19)$$

gde je  $E_{XC}^{LDA}$  izmensko–korelaciona energija,  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  je izmensko–korelaciona energija po jedinici homogenog elektronskog gasa gustine  $\rho(\vec{r})$ .  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  se može raščlaniti:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (2.2.20)$$

gde je  $\varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$  korelaciona energija, a  $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$  energija izmene elektrona u homogenom elektronskom gasu, koji je definisan kao:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.2.21)$$

Popularne LDA metode su Vosko–Vilk–Nusair (*orig.* Vosko–Wilk–Nusair: VWN) [136], Perdju–Cunger (*orig.* Perdew–Zunger, PZ81) [137], Kol–Perdju (*orig.* Cole–Perdew, CP) [138] i Perdju–Vang (*orig.* Perdew–Wang, PW92) [139]. Popularnost LDA donekle opala razvojem izmensko–korelacionog funkcionala koji se sastoji od gradijenta gustine.

#### Aproksimacija generalizovanog gradijenta

Za očekivati je da LDA ima ograničenja koja potiču od toga da elektronska gustina u molekulima uobičajno prilično odstupa od prostorne uniformnosti. Ovo je razlog zašto se pojavila GGA, klasa funkcionala koja je razvijena kao nadogradnja LDA, sa dodatkom člana za gradijent gustine. Uopštena forma je data kao [117]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.2.22)$$

gde su  $\rho_\alpha$  i  $\rho_\beta$  dve spinske gustine. Član za izmensko–korelacionu energiju se može dalje rasčlaniti na član energije izmene  $E_X^{GGA}$  i član korelacione energije  $E_C^{GGA}$ :

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.2.23)$$

gde je izmena definisana kao:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.24)$$

gde funkcija  $F$  zavisi od parametra lokalne nehomogenosti  $s_{\sigma}$ , označenog kao gradijent redukovane gustine za spin  $\sigma$  [117]:

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.2.25)$$

Najpopularniji GGA funkcional su predložili Perdju, Burk i Ernzerhof (*orig.* Perdew, Burke, Ernzerhof: PBE) [140] i on se bazira na racionalnoj funkciji redukovanog gradijenta.

Vremenom su se aproksimacije usavršavale, omogućavajući da DFT postigne visoku tačnost uz relativno male zahteve za računarskim resursima. Bez obzira na aproksimacije, DFT daje izvrsne rezultate kada su u pitanju strukturne osobine, kao parametri rešetke, dužine veza, atomska struktura, vezivne i privlačne energije, vibracione osobine. Prednost DFT je i da daje dobre rezultate za komplekse prelaznih metala. Međutim, uprkos konstantnim unapređenjima, DFT još uvek ne opisuje dobro osobine kao što su energije međumolekulskih interakcija, prelazna stanja, pobuđenja prenosa naelektrisanja, feromagnetizam i energetski procep poluprovodnika [141]. Da bi se ova ograničenja prevazišla, predložena su neka rešenja u obliku modifikovanih funkcionala [142] i dodatnih članova [143-145].

## 2.2.5 Bazisni set

U HF i DFT proračunima elektronska talasna funkcija je obično predefinisana bazisnim setom (*orig. basis set*), setom funkcija koje konvertuju parcijalne diferencijalne jednačine u algebarske jednačine pogodne za izvršavanje na računaru. Izbor bazisnog seta je jako važan, pošto on mora biti dovoljno veliki da pravilno opiše talasnu funkciju. Bazisni set može biti sastavljen od lokalizovanih funkcija (Gausijanskih orbitala, orbitala Slejterovog tipa, itd.) ili može biti bazisni set ravnih talasa. Jednoelektronska talasna funkcija  $\phi_i$  je predstavljena kao linearna kombinacija bazisnog seta  $\chi_\mu$  sledećom jednačinom [146]:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.2.26)$$

gde je  $c_{\mu i}$  ekspanzioni koeficijent čijom varijacijom se dobijaju stanja najniže energije.

## 2.2.6 Bazisni set ravnih talasa

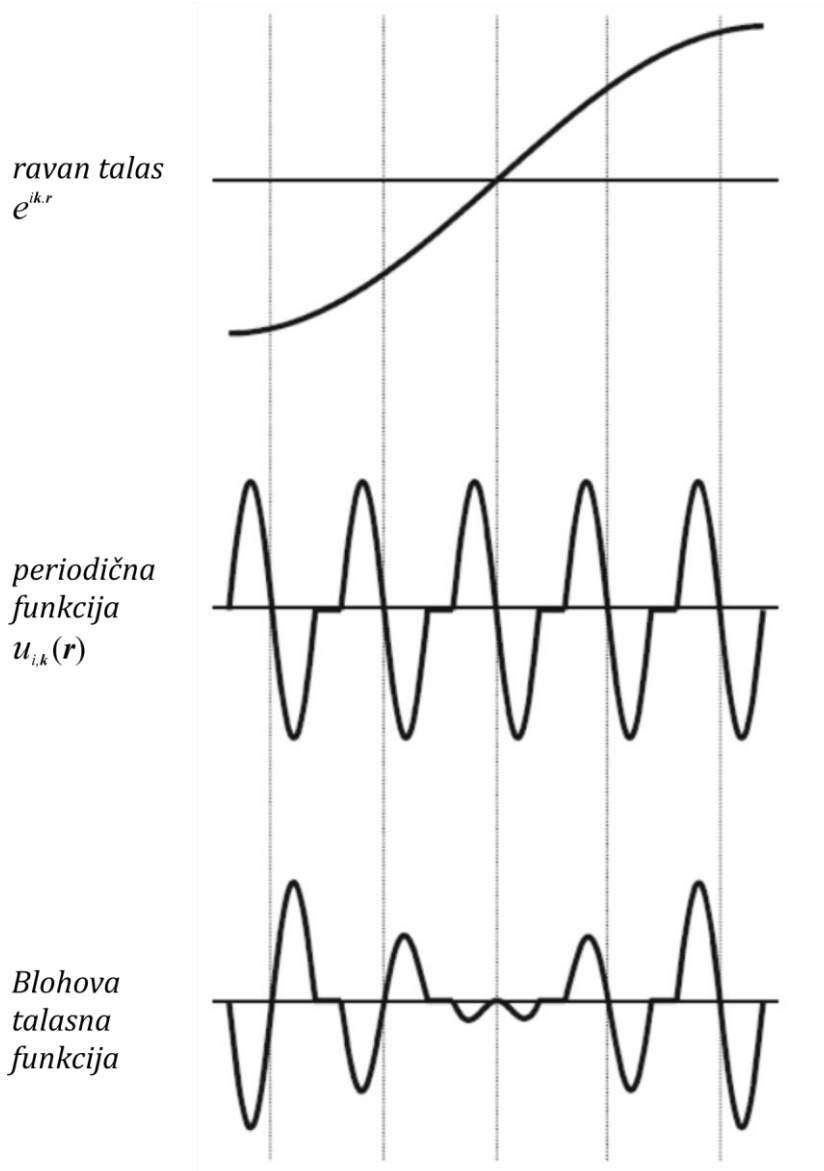
Upotreba ravnog talasa je prirodan izbor za periodični sistem i on proizilazi iz Blohove teoreme prema kojoj elektronska talasna funkcija u periodičnom sistemu može biti predstavljena kao proizvod ravnog talasa i funkcije koja ima istu periodičnost kao i kristalna rešetka tog sistema. Ova teorema proizilazi iz činjenice da elektroni u čvrstim telima osećaju ukupan elektrostatički potencijal koji proizvode joni u periodičnoj rešetki i ostali elektroni. Blohove talasne funkcije se mogu izraziti kao [147]:

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (2.2.27)$$

gde je  $\phi_{i,k}(\mathbf{r})$  jednoelektronko stanje periodičnog sistema,  $\mathbf{k}$  je talasni vektor sa intenzitetom koji je određen dimenzijama jedinične ćelije,  $u_{i,k}(\mathbf{r})$  je periodična funkcija sa periodičnošću rešetke, koja zadovoljava sledeću jednačinu:

$$u_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{i,k}(\mathbf{r}) \quad (2.2.28)$$

gde je  $\mathbf{R}$  vektor rešetke [119].



**Slika 2.2.3.** Prikaz nastajanja Blohove talasne funkcije [147]. Prilagođeno i preuzeto uz dozvolu „Springer International Publishing AG“

Ako je periodična funkcija razvijena upotrebom ravnog talasa koji je određen vektorima odgovarajuće rešetke, talasna funkcija se kompletno svodi na funkciju ravnih talasa:

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2.29)$$

gde je  $c_{i,k+\mathbf{G}}$  ekspanzioni koeficijent (Furijeova komponenta),  $\mathbf{G}$  je vektor odgovarajuće rešetke. U teoriji, za kompletan opis bilo bi neophodno da se koristi beskonačan broj ravnih talasa, ali pošto za talase visoke energije ekspanzioni koeficijenti teže nuli, u obzir se uzimaju samo talasi sa određenim vrednostima kinetičke energije, tzv. *cut-off* vrednostima.

## 2.2.7 Pseudopotencijali

Izbor bazisnog seta za čvrsta tela je prilično problematičan zbog različitog ponašanja elektronske talasne funkcije blizu jezgara i u međuprostoru. Oko jezgara, talasne funkcije su snažno vezane i brzo promenljive, dok u međuprostoru sporije variraju i mirnije su. Osim toga, uloga elektrona unutrašnjih orbitala je zanemarljiva za interakciju između atoma i hemijske reakcije, jer jedino valentni elektroni učestvuju u vezivanju, provodnosti i pobuđivanju. Da bi se ovaj problem razrešio, mogu se koristiti pseudopotencijali, kada Šredingerovu jednačinu rešavamo samo za valentne elektrone i puni potencijal je zamenjen sa ravnijim i „glatkijim“ potencijalom, pseudopotencijalom (PP). Ovaj gladak i ravniji potencijal se zatim primenjuje samo na određene, granične udaljenosti, dok je drugde pseudopotencijal jednak punom potencijalu. *Ab initio* PP se izvode iz DFT proračuna svih elektrona na jednom atomu. Pseudopotencijal mora da zadovolji određene uslove, tačnost i prenosivost. Nelokalni pseudopotencijali koji čuvaju norme (*orig. non-local norm-conserving PPs*) [148] u potpunosti odgovaraju ovim uslovima. Oni uključuju nelinearnu korekciju za jezgra i mogu da opišu osobine jonskog rasejanja u različitim atomskim okruženjima [149]. Iako su veoma tačni, pseudopotencijali koji čuvaju norme su računarski veoma zahtevni i zahtevaju visoke *cut-off* vrednosti. Da bi se proračuni izvršili sa najmanjim mogućim *cut-off* vrednostima, Vanderbilt (*orig. Vanderbilt*) [150] je uveo ultrameke pseudopotencijale. Ultrameki PP koriste redukovane ravne talase uz očuvanje iste tačnosti. Ovo je postignuto dodavanjem člana u gustini naelektrisanja i silama, uvođenjem uslova ortonormalnosti za elektronska stanja kroz preklapajuće matrice i povećanjem elektronske gustine u zonama jezgra da bi se uspostavilo potpuno naelektrisanje. Obzirom da omogućavaju brza i tačna izračunavanja, ultrameki PP su veoma popularni i često se koriste u DFT proračunima čvrstog stanja. Još jedna tačna i efikasna metoda je često u upotrebi, metoda projektorski proširenih talasa (*orig. projector augmented wave: PAW*) [151]. PAW metoda je bazirana na linearnoj transformaciji koja mapira talasnu funkciju svih elektrona na ravnu pomoćnu talasnu funkciju koja se može opisati u razvoju ravnih talasa. Proračuni su razdvojeni na ravan talas i nekoliko članova sa jednim centrom. Bez obzira na izbor, svi pseudopotencijali se moraju testirati pre njihove upotrebe za proračune.

## 2.2.8 Strukturna optimizacija

Skoro svako izračunavanje u kvantnoj hemiji počinje optimizacijom strukture. Čak i za najmanji molekul ili ćeliju rešetke, mora se izvesti strukturna optimizacija dužina veza, uglova ili parametara rešetke, u odnosu na zadate postavke proračuna (bazisni set, funkcional, metoda). To je zbog toga što eksperimentalni strukturni parametri u proračunima ne rezultiraju u minimumu energije i sila između atoma. Optimizovani strukturni parametri se dalje mogu upotrebiti za složenije proračune.

Geometrija molekula ili periodičnih struktura se može zadati Kartezijanskim koordinatama gradivnih atoma, unutrašnjim koordinatama definisanim pomoću skupa dužina, uglova i torzionih uglova veza ili frakcionim koordinatama karakterističnim za kristalne strukture gde je neophodno unapred dodeliti i informaciju o simetriji kristala (prostornoj

grupi) i parametrima jedinične ćelije. Svi ovi različiti načini zadavanja strukture ukazuju na pozicije atoma, odnosno pozicije jezgara.

Jednom kada su poznati položaji jezgara ( $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ ), može se uvesti koncept energije zavisne od položaja jezgara  $E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ . Cilj optimizacije geometrije je pronalaženje ravnotežne konfiguracije sistema, pronalaženjem vrednosti  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$  koje odgovaraju lokalnim minimumima ukupne energije. Ovo je tipični problem matematičke optimizacije gde se minimum energetske funkcije pronalazi preko njenog izvoda, u odnosu na položaj jezgra,  $\partial E / \partial \mathbf{R}_\mu$ . Ovi izvodi su takozvane Helman–Fejnmanove (*orig.* Hellmann–Feynman) intramolekulske sile ( $F_\mu$ ). Prema Helman–Fejnmanovoj teoremi sila koja deluje na jezgro u atomskom sistemu je klasična elektrostatička sila kojom na to jezgro deluju druga jezgra i distribucija naelektrisanja elektrona [152]. Ova teorema nam dopušta da procenimo sile koje deluju na atom direktno iz izvoda spoljašnjeg potencijala  $\partial V / \partial \mathbf{R}_\mu$ .

$$F_\mu = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mu} = - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\mu} d\mathbf{r} \quad (2.2.30)$$

Procedurom optimizacije je definisano da li će se atomi pomerati oko svojih početnih pozicija dok se sile ne minimalizuju, odnosno dok  $F_\mu = 0$  za svako  $\mu$ .

U periodičnom sistemu postoje dve mogućnosti za strukturnu optimizaciju: (i) relaksiranje položaja atoma, i (ii) optimizacija parametara rešetke. Moguće je takođe izvesti i potpunu optimizaciju, kao i ograničenu, zadržavajući neke parametre ili pozicije atoma nepromenljivim dok se ostali relaksiraju.

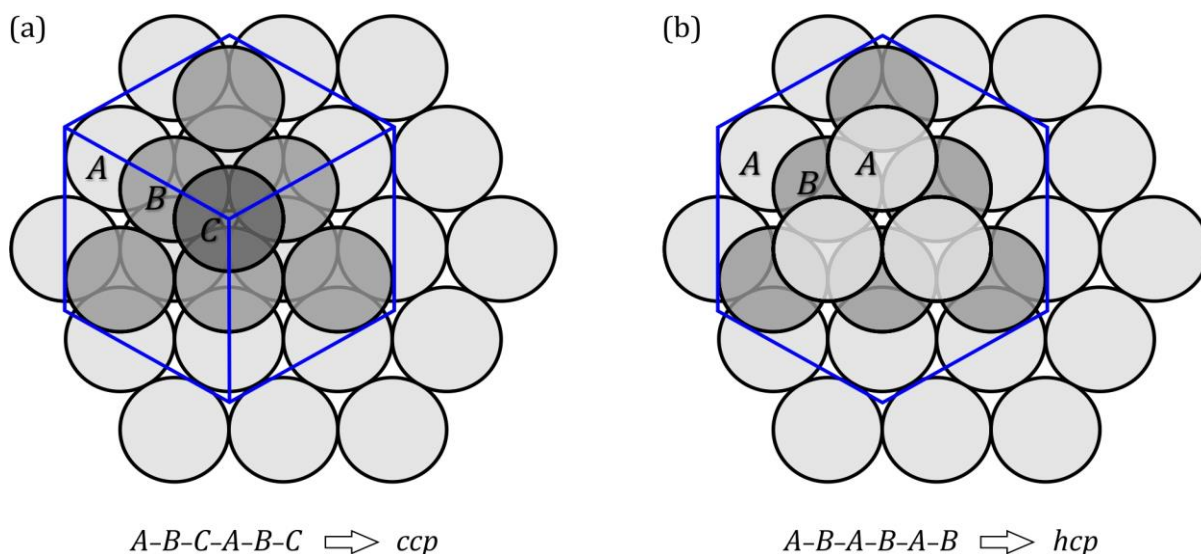
### 3. Poglavlje

# STRUKTURNO MODELOVANJE

**P**rvi deo ovog poglavlja predstavlja uvod u gusto pakovane strukture, neophodan za razumevanje translacionih stanja u ZnO. Nakon toga sledi opis uočenih, kao i hipotetičkih modela grešaka slaganja (GS), koje igraju ključnu ulogu u formiranju IG u strukturi ZnO.

## 3.1 Gusto pakovane kristalne rešetke

Da bismo razumeli kristalne rešetke, poput vrcita i sfalerita, pogledajmo elementarne principe konstruisanja struktura. U jedinjenjima sa pretežno jonskom vezom, dominantne atomske vrste organizuju se u gusto pakovane rešetke (*orig.* close-packed: *cp*), dok atomske vrste koje su u manje zastupljene, zauzimaju raspoložive šupljine. Ako su, međutim, atomske vrste jednakobrojne, kao što je slučaj kod ZnO, dva elementa prave dve međusobno isprepletene *cp* podrešetke. Kristalne *cp* rešetke se mogu formirati na samo dva načina, što dovodi do dva osnovna tipa struktura, kubne (*orig.* cubic close-packed: *ccp*) i heksagonalne (*orig.* hexagonal close-packed: *hcp*). Najveća gustina pakovanja atoma unutar jednog sloja postiže se heksagonalnim rasporedom, i to je osnovna karakteristika atomskih slojeva u *cp* strukturama. Da bismo izgradili *cp* podrešetku, prvo se postavi jedan *cp* sloj atoma, kojem dodeljujemo veliko latinično slovo A. Energetski najpovoljnija pozicija za postavljanje drugog *cp* sloja, označenog sa B, nalazi se iznad trouglastih šupljina nastalih među atomima osnovnog sloja A. Iako postoje tri moguće pozicije za postavljanje atoma iz sloja B, u suštini nema razlike koju od njih ćemo izabrati, jer su sve simetrijski ekvivalentne. Kritična razlika se dešava postavljanjem trećeg sloja; atome možemo postaviti u novi položaj C, koji se nalazi iznad preostalog kanala koji prolazi kroz slojeve A i B, ili treći sloj vratimo na mesto prvog sloja, odnosno u položaj A. U pogledu uređenja kratkog dometa, oba položaja su podjednako povoljna.



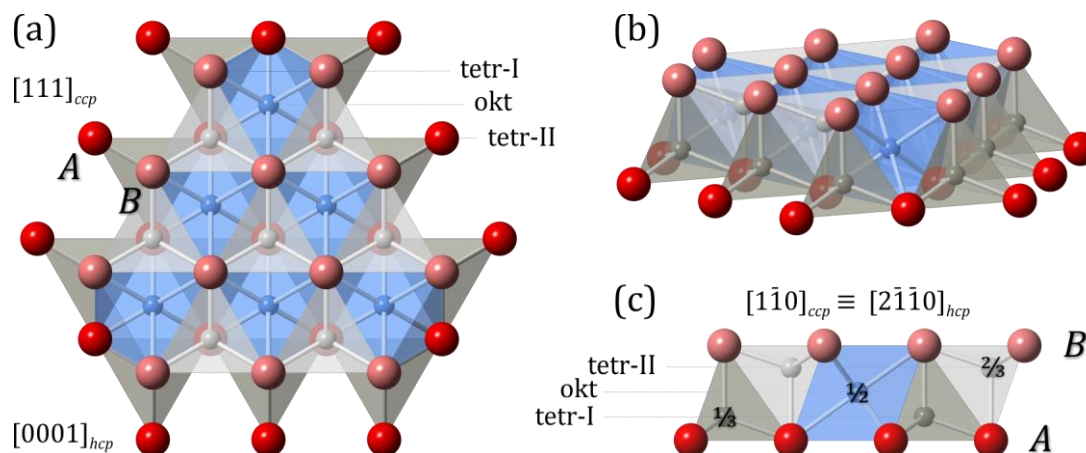
**Slika 3.1.1.** Poređenje (a) kubnog i (b) heksagonalnog gustog pakovanja slojeva atoma. U zavisnosti položaja, slojevi su označeni latiničnim slovima A, B ili C. Razlika između dva načina slaganja proizlazi iz postavljanja trećeg sloja u sekvenci. Plavi okviri ilustruju vezu između [111] i [0001] projekcija *ccp* i *hcp* atomskog rasporeda.

U prvom slučaju dobijamo kubno gusto pakovanu (*ccp*) rešetku, koja generiše kubnu sekvencu .. *A-B-C* .. , a u drugom heksagonalno gusto pakovanu (*hcp*) rešetku sa heksagonalnom sekvencom .. *A-B* .. . Konstrukcija *ccp* i *hcp* rešetki prikazana je na Slici 3.1.1.

Iz poređenja prikazanog na Slici 3.1.1., može se videti da su kubne i heksagonalne strukture veoma slične, sastoje se od identičnih slojeva, samo raspoređenih na drugačiji način. Kristalografski, osa normalna na *cp* slojeve je u *ccp* rešetki je [111], dok je ekvivalentna osa u *hcp* rešetki [0001]. Bez obzira na konačne strukture koje ćemo dobiti, ove dve ose uvek ostaju naša referentna tačka za poređenje struktura građenih na osnovu *ccp* i *hcp* rešetki.

Ako pažljivije pogledamo ove rešetke shvatićemo da obe imaju karakteristične šupljine između atoma. Između bilo koja dva susedna *cp* sloja postoje tri vrste šupljina: tetraedarska usmerena vrhom prema gore (sa centrom na  $\frac{1}{3}$  međuslojne udaljenosti), oktaedarska (sa središtem na sredini međuslojne udaljenosti) i druga tetraedarska usmerena vrhom nadole (sa središtem na  $\frac{2}{3}$  međuslojne udaljenosti). Tetraedarske šupljine nastaju kada se iznad trouglaste šupljine jednog *cp* sloja nalazi atom iz sledećeg *cp* sloja, dok se kod oktaedarske šupljine iznad trouglaste šupljine nalazi druga šupljina sa vrhom usmerenim na suprotnu stranu. Šupljine u *cp* rešetkama prikazane su na Slici 3.1.2.

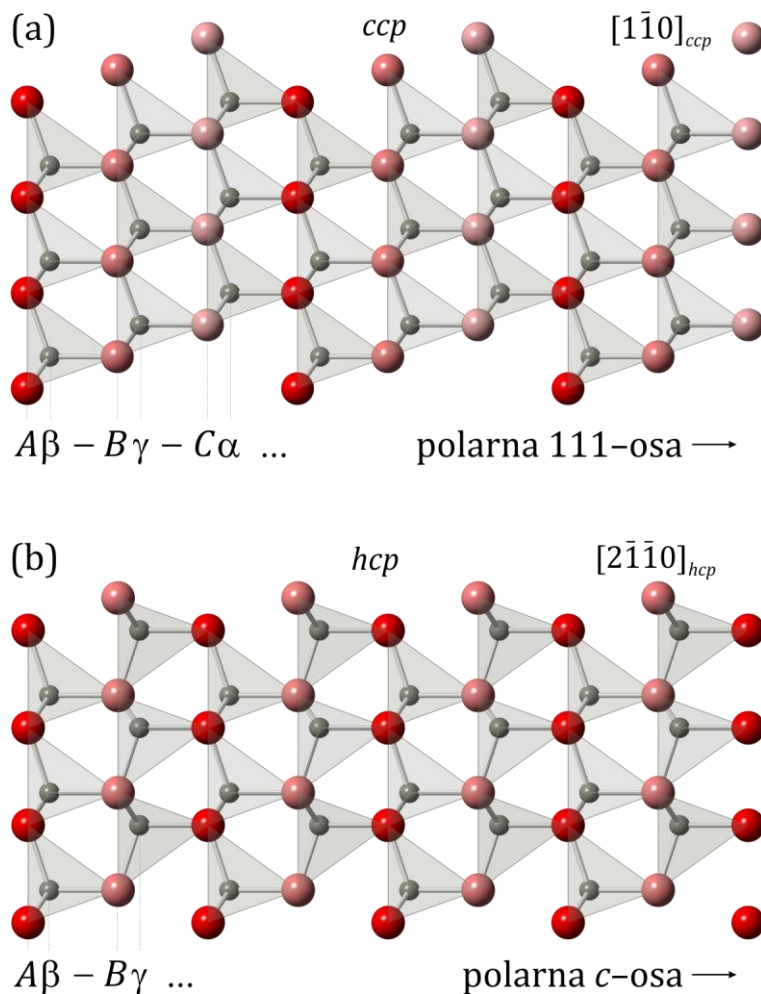




**Slika 3.1.2.** Šupljine između dva *cp* sloja atoma (A i B); tetraedarska usmerena vrhom nagore (tetr-I, siva), oktaedarska (okt, plava) i tetraedarska usmerena vrhom nadole (tetr-II, bela). (a) projekcija duž normale na *cp* slojeve, koja odgovara  $[111]$  osi kubne i  $[0001]$  osi heksagonalne strukture. Oktaedri su smešteni između dva sloja tetraedara. (b) nagnuta projekcija, da bi se videla raspodela oktaedarskih i tetraedarskih mesta; (c) bočna projekcija, pogodna za posmatranje sekvence slaganja, koja odgovara  $[1\bar{1}0]$  osi kubne i  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  osi heksagonalne strukture. Pozicije šupljina između *cp* slojeva A i B označene su sa  $\frac{1}{3}$  (tetr-I),  $\frac{1}{2}$  (okt) i  $\frac{2}{3}$  (tetr-II).

Na Slici 3.1.2 vidimo da je prostor između dva *cp* sloja atoma ispunjen šupljinama tri tipa, što nam daje mogućnost da proizvedemo širok spektar različitih kristalnih struktura. Međuprostorni slojevi su identični bez obzira na tip strukture (*ccp* ili *hcp*). Kako svaki tip tih šupljina može samostalno da formira gusti sloj atoma, samo je deo njih zapravo zauzet. Zauzete su ili šupljine samo jednog tipa, npr. samo tetraedarske šupljine u vurcitu i sfaleritu, i samo oktaedarske u kamenjoj soli i troilitu, ili mešane, kao u strukturi spinela. Samo u slučaju kada su zauzeta oktaedarska mesta, ili jednak udeo od oba tetraedarska, struktura ima centar simetrije i takve strukture su centrosimetrične, u svakom drugom slučaju su necentrosimetrične.

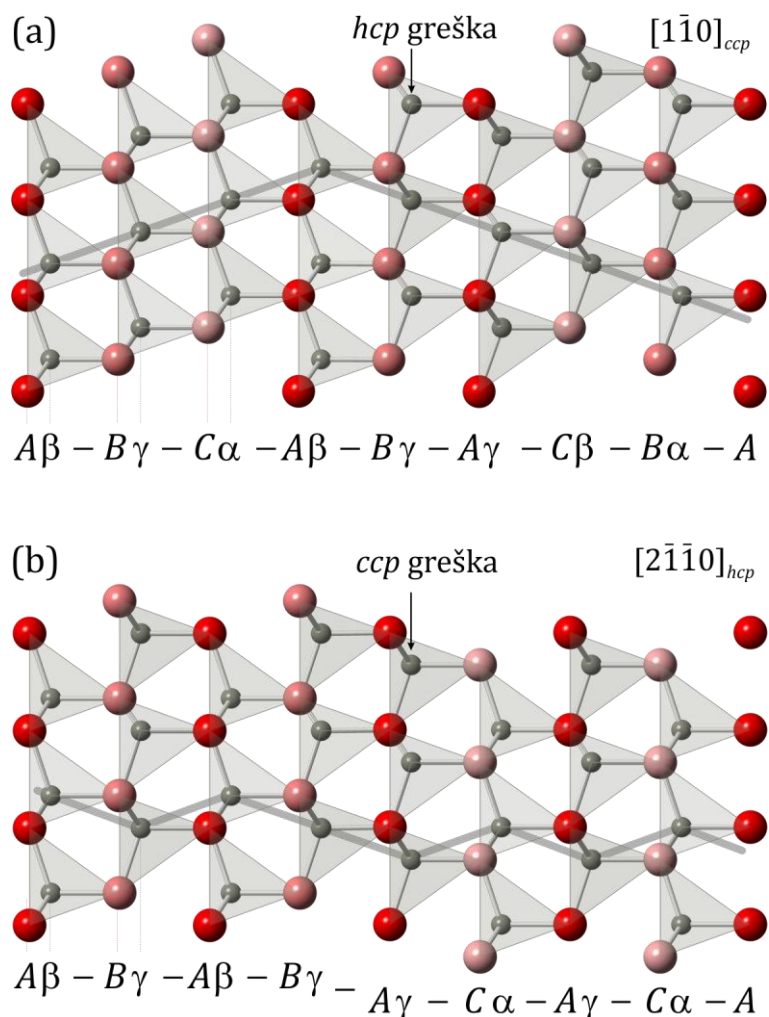
Na primer, u jednostavnom oksidu poput ZnO, anjonska podrešetka se sastoji od kiseonika, a jedan set raspoloživih šupljina zauzima cink. U najčešća dva polimorfa ZnO, sfaleritu (*ccp*) i vurcitu (*hcp*), jedan set tetraedarskih mesta je potpuno zauzet, dok su oktaedarska i drugi set tetraedarskih mesta prazni. To dovodi do necentrosimetrične prirode ova dva polimorfa. Koristeći kombinovani teorijski pristup, koji uključuje klasičnu Monte–Karlo (*orig.* Monte–Carlo) molekularnu dinamiku i *ab initio* simulacije izvedene metodom energetske topografije (*orig.* energy landscape), Zagorac *i sar.* [153] su predvideli i druge strukturne modifikacije ZnO, koje su stabilne pri visokim pritiscima ili temperaturama, uključujući centrosimetrične strukturne modifikacije kamene soli (*ccp*) i troilita (*hcp*), gde atomi Zn zauzimaju oktaedarske šupljine. Dva najčešća polimorfa ZnO, sfalerit i vurcit, prikazana su na Slici 3.1.3.



**Slika 3.1.3.** Dve strukturne modifikacije ZnO u podudarnim projekcijama: (a) sfalerit u  $[1\bar{1}0]$  projekciji, i (b) vurcitu u  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  projekciji sa odgovarajućim sekvencama slaganja, gde su atomi O (crvena boja) označeni velikim latiničnim slovima (A, B, C), a atomi Zn (siva boja) malim grčkim slovima. U oba slučaja zauzet je samo jedan set tetraedarskih mesta, što dovodi do polarnosti strukture.

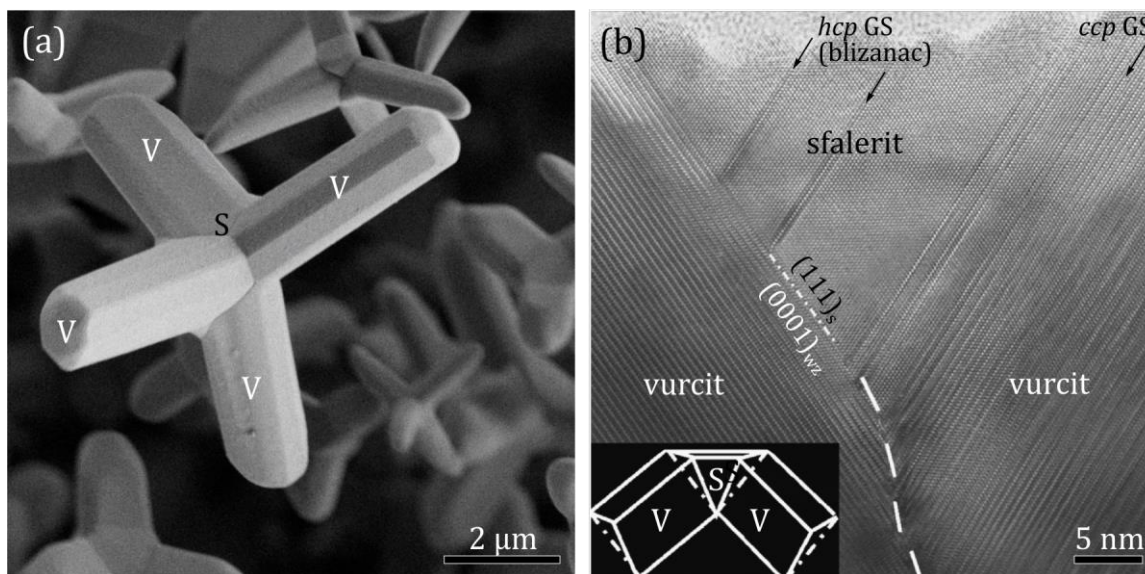
Kako katjoni u oba slučaja zauzimaju identičan tip šupljina, strukture sfalerita i vurcita predstavljaju tzv.  $ccp - hcp$  par, osnovne analoge, između kojih može da se javi niz modularnih struktura. Ovi  $ccp - hcp$  parovi struktura su vrlo skloni politipizmu i drugim transformacijama između dva krajnja člana. Zasnivaju se na periodičnim odstupanjima od regularne sekvence slaganja. Najveća raznolikost  $ccp - hcp$  politipova poznata je u muasanitu (*orig.* moissanite; SiC), a česta je i kod drugih  $ccp - hcp$  parova, kao što su: sfalerit – vurcitu, kamena so – troilit, dijamant – lonsdelajt (*orig.* lonsdaleite) i spinel – hrizoberil. Mnogo češće od uređenih politipova se javljaju neuređene greške u sekvenci, koje se zasnivaju na neperiodičnim odstupanjima od regularne sekvence slaganja i poznate su kao greške slaganja (GS).

Jednostavne GS u sfaleritu i vurcitu prikazane su na Slici 3.1.4.



**Slika 3.1.4.** Greške u regularnoj sekvenci slaganja  $ccp$  i  $hcp$  strukture: (a)  $hcp$  GS u sfaleritu i (b)  $ccp$  GS u vurcitu. Siva linija u pozadini modela prikazuje sekvencu katjona.

Na Slici 3.1.4 se vidi da odstupanje od regularne sekvence slaganja bilo u  $ccp$  ili  $hcp$  rešetki uključuje sloj suprotnog slaganja. U strukturi vurcita, umetnuta  $ccp$  generiše GS, dok u sfaleritnoj strukturi jedna  $hcp$  greška (u regularnom  $ccp$  slaganju) dovodi do formiranja strukturnog blizanaca, a potrebne su dve uzastopne  $hcp$  greške da bi se proizvela prava GS. Strukturna analiza granica blizanaca i GS u kristalima sfalerita (ZnS) iz rudnika Trepča, pokazala je da se granice blizanaca mogu opisati kao jedna  $hcp$  devijacija, dok GS sadrže dvostruku  $hcp$  sekvencu u  $ccp$  rešetki [154]. Autori su predložili da se GS generišu kao rezultat kinetičkog odstupanja od regularne  $ccp$  strukture, dok su granice strukturnih blizanaca stabilizovane monoslojem O, koji zapravo podseća na jedan sloj vurcita ZnO ubačen u kubnu sekvencu ZnS. Ovaj rezultat je zanimljiv jer implicira da je vurciti stabilnija modifikacija ZnO pri niskim pritiscima, čak i kada je prisutan samo u pojedinačnim slojevima.



**Slika 3.1.5.** ZnO tetrapodi nastali CVD metodom: (a) SEM slika tetrapoda ZnO [155], i (b) TEM slika jezgra tetrapoda ZnO koja prikazuje ostatke sfaleritne modifikacije ZnO. U prelaznom području između sfaleritnog jezgra i vurcitnih kraka, gusto su zastupljene (111) GS i granice blizanaca, koje topotaksijalno prelaze u (0001) ravni vurcita [156]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Applied Physics Letters“.

Vurcit je stoga stabilna modifikacija ZnO pri normalnim atmosferskim uslovima, dok je modifikacija sfalerita stabilna pri povišenim pritiscima i temperaturama [153,157]. Ding (*orig. Ding*) *i sar.* [156] su prvi pokazali koegzistenciju modifikacija vurcita i sfalerita u tetrapodima ZnO, sintetisanih metodom taloženja hemijskih isparenja (*orig. chemical-vapor deposition: CVD*). Pomoću HRTEM-a su pokazali da tetrapodi prvo nukleiraju kao sfalerit ZnO, a zatim se hlađenjem postepeno topotaksijalno transformišu u vurcit ZnO (kraci tetrapoda) sa  $\{111\}\{1\bar{1}0\}_{sph} \parallel \{0001\}\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{wz}$  kristalografskim odnosom orijentacija. Na prelazu između sfaleritnog jezgra i vurcitnih kraka, u obe strukture su česte GS (Slika 3.1.5). U vurcitnoj strukturi poznajemo različite tipove GS [158], koji će biti detaljnije opisani u potpoglavlju 3.3.

## 3.2 Struktura ZnO

Vurcitna struktura ZnO pripada  $P6_3mc$  prostornoj grupi. Parametri jedinične ćelije su:  $a = 3,2501 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2071 \text{ \AA}$  i  $u = 0,3817$  [108]. Vurcitni ZnO je necentrosimetrična, polarna  $hcp$  struktura sastavljena od naizmeničnih  $cp$  slojeva Zn i O koji se smenjuju duž kristalografske  $c$ -ose. Budući da atomi Zn zauzimaju samo jedan tip tetraedarskih mesta (npr. tip-I), ovoj strukturi nedostaje centar simetrije. Polarni vektor, u strukturi vurcita, usmeren je od atoma Zn do O, duž kristalografske  $c$ -ose, dok njegova dužina izražena u frakcionim koordinatama definiše parametar polarnosti  $u$  (Slika 3.2.1). Preostale tetraedarske (tip-II) i oktaedarske šupljine, koje su prazne u strukturi vurcita, dostupne su za strukturne prelaze, koji će biti prikazani u okviru potpoglavlja 3.3 i 3.4.

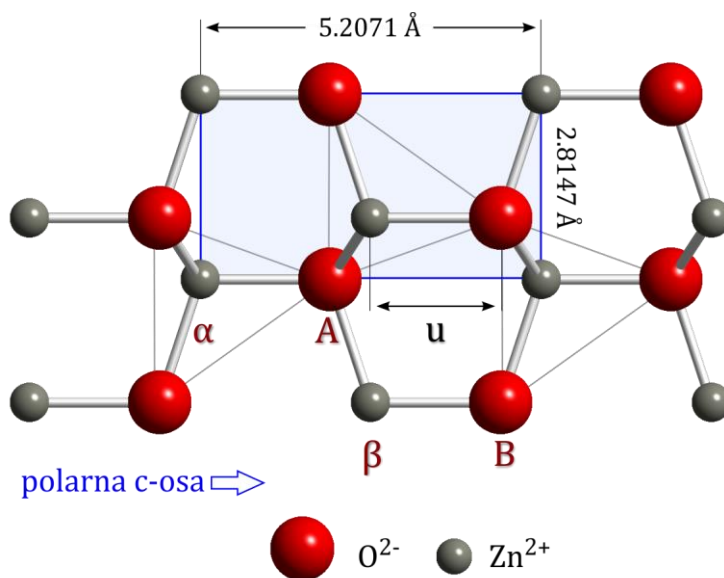
Da bi se opisalo slaganje katjona i anjona u sekvenci, mala grčka slova ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) koriste se za označavanje slojeva atoma Zn, a velika latinična slova (A, B, C) za slojeve atoma O. Koristeći ovu konvenciju, možemo napisati redosled slaganja strukture vurcita:

$$\dots A\beta - B\alpha \dots \quad (3.2.1)$$

dok strukturu sfalerita možemo da zapišemo kao:

$$\dots A\beta - B\gamma - C\alpha \dots \quad (3.2.2)$$

Dve strukture sa njihovim redosledima slaganja prikazane su na Slici 3.1.3.



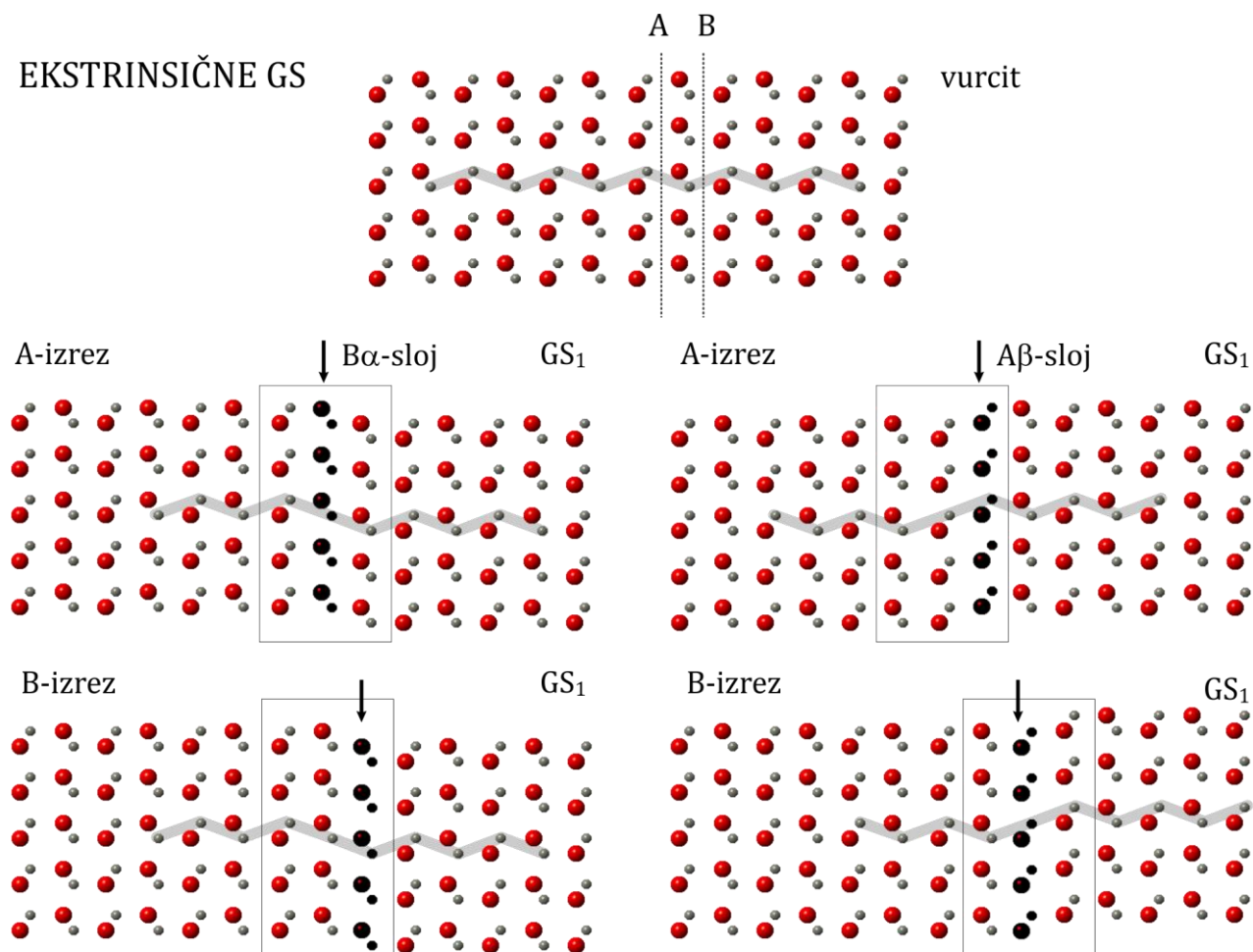
**Slika 3.2.1.** Struktura vurcita ZnO prikazana u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  sa naznačenim parametrima ćelija i sekvencom slaganja. Zauzeti tetraedri označeni su sivim trouglovima, koji povezuju atome O.



### 3.3 Greške slaganja u ZnO

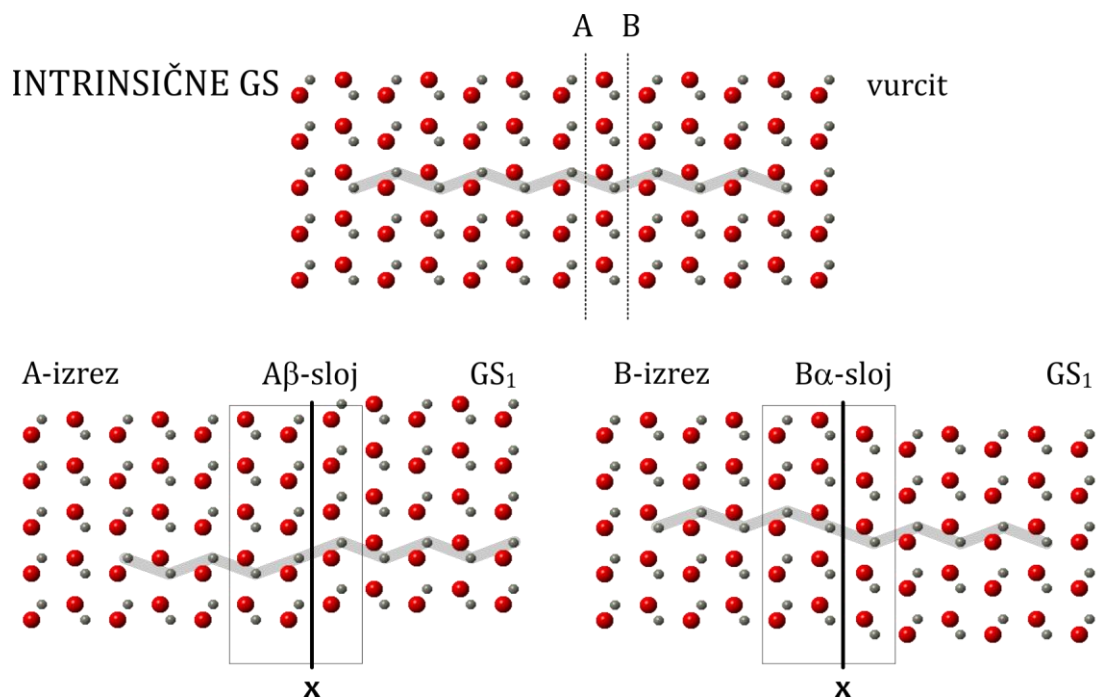
Realni kristali gotovo nikada nisu potpuno savršeni. Iz različitih razloga, kao što su mehaničke deformacije, odstupanja od termodinamički stabilne strukture, nečistoće itd., kristali sadrže različite jednodimenzionalne ili dvodimenzionalne strukturne defekte. U vurcitnoj strukturi ZnO često se javljaju planarni defekti, kao posledica lokalnog odstupanja od njegovog regularnog slaganja. Ovi defekti su poznati kao greške slaganja (GS). Kao što je prikazano u uvodnom delu ovog poglavlja, GS u vurcitnoj strukturi ZnO predstavljaju *ccp* slojeve u savršenom *hcp* slaganju glavne faze, pri čemu je očuvana tetraedarska koordinacija katjona. Uprkos činjenici da su GS u ZnO, kao i u ostalim jedinjenjima vurcita, poput nitrida III grupe [159,160], vrlo česte, ima vrlo malo radova koji se bave njihovom strukturnom analizom na atomskom nivou. Velike učestalost GS primećena je u slojevima ZnO dobijenim različitim tehnikama taloženja na podlogama od aluminijuma [161-163]. Utvrđeno je da deformisana rešetka ZnO ispoljava niskotemperaturnu fotoluminiscenciju [161] i katodoluminiscencijski pojas na 3.314 eV pri čemu je doprinos akceptorskom stanju od 130 meV [164-166] pripisan prisustvu GS, koje nastaju zbog nepoklapanja rešetki supstrata i filma, tokom epitaksijalnog rasta ZnO.

Prvu sistematičnu analizu GS u ZnO objavili su Jan (*orig.* Yan) *i sar.* [158], koji su određivali stabilnost različitih bazalnih GS u vurcitu ZnO, analognih poznatim GS u vurcitu III grupe nitrida i pokrenuli pitanje ekstrinzičnog i intrinzičnog porekla GS. U strogom smislu, intrinzična GS nastaje uklanjanjem *cp* ravni, dok se ekstrinzična GS formira umetanjem u *cp* ravni. Kako u vurcitnoj strukturi postoje samo dve pozicije *cp* slojeva,  $A\beta$  i  $B\alpha$ , uklanjanje ili umetanje dovode do istog rezultata, što je objašnjeno u daljem izlaganju. Za umetanje jednog *cp* sloja u heksagonalnu  $A\beta$ - $B\alpha$  sekvencu, postoje dva moguća mesta, bilo na  $A\beta$ , bilo na  $B\alpha$  sloju, što se može označiti kao A-rez i B-rez. Umetanje sledećeg sloja,  $B\alpha$  ili  $A\beta$ , dovodi do dupliranja susednih slojeva, npr. uklanjanjem  $A\beta$  nastaje  $B\alpha$ - $B\alpha$  sekvencu, dok uklanjanjem  $B\alpha$  nastaje  $A\beta$ - $A\beta$  sekvencu, koje su jako nestabilne, pa je zato potrebno izvršiti pomeranje preostalog bloka ZnO za  $\pm\frac{1}{3}$   $[01\bar{1}0]$ , čime tetraedarska koordinacija katjona ostaje očuvana. Ove operacije dovode do promene sekvence u pomerenom bloku na  $A\gamma$ - $C\alpha$  ili  $C\alpha$ - $A\gamma$ , koje su u osnovi rotacione varijante iste strukture, kao što je prikazano na Slici 3.3.1.



**Slika 3.3.1.** Formiranje ekstrinzične bazalne GS u vurcitu ZnO. Sa dva tipa slojeva ( $A\beta$  ili  $B\alpha$ ) moguće je napraviti četiri ekstrinzične varijante u zavisnosti od položaja izreza (A ili B) i tipa sloja koji se ubacuje ( $\downarrow$ ). Ubačeni sloj je označen crnom bojom. Da bi se očuvala tetraedarska koordinacija katjona, nakon umetanja ceo blok sklizne za  $\pm\frac{1}{3} [01\bar{1}0]$ . Na kraju, konačne strukture svih varijanti odgovaraju  $GS_1$  modelu. Katjonska sekvenca je označena sivom linijom, dok je ccp sekvenca u katjonskoj podrešetki uokvirena pravougaonikom.

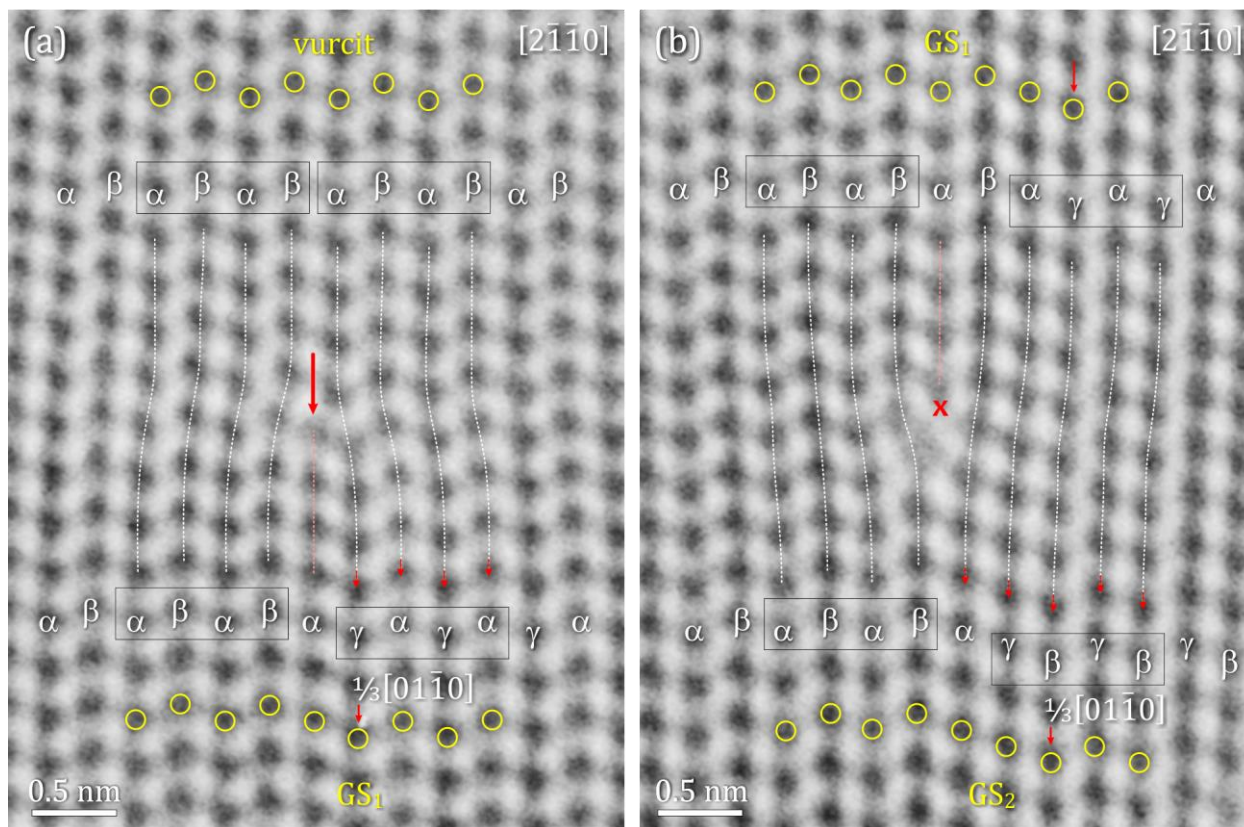
Sada, ako uklonimo jedan  $cp$  sloj, A ili B, ponovo dovodimo dva identična  $cp$  sloja u susedni položaj i nakon pomeranja bloka za  $\pm\frac{1}{3} [01\bar{1}0]$  ponovo dobijamo isti rezultat. Intrinzične operacije prikazane su na Slici 3.3.2. Ovim je dokazano da u  $hcp$  rešetki intrinzične i ekstrinzične operacije uvek daju isti rezultat.



**Slika 3.3.2.** Formiranje intrinzične bazalne GS u vurtcitu ZnO. Uklanjanjem jednog *cp* sloja ( $A\beta$  ili  $B\alpha$ ) možemo da generišemo dve intrinzične varijante u zavisnosti od položaja izreza (A ili B) označenog sa (x). Crna linija označava položaj uklonjenog sloja. Nakon uklanjanja *cp* sloja, preostali blok sklizne za  $\pm\frac{1}{3}[01\bar{1}0]$ , da bi se sačuvala tetraedarska koordinacija katjona. Obe varijante ponovo generišu  $GS_1$ .

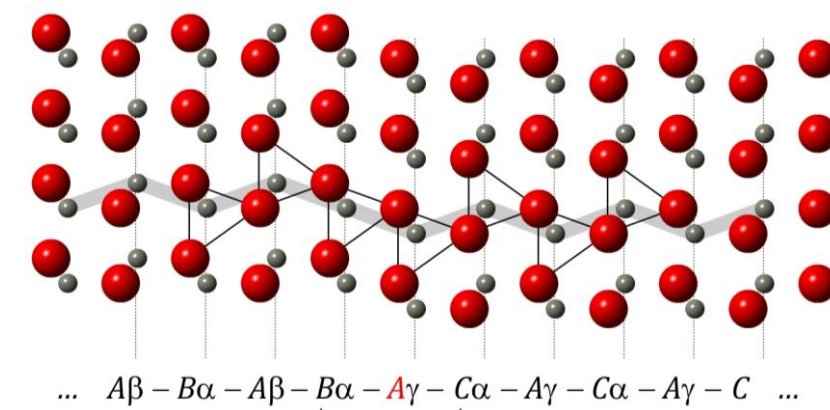
Kroz ovu analizu je pokazano da bi svaka transformacija koja uključuje manipulaciju jednim *cp* slojem proizvela isti model GS, koji su Jan *i sar.* [158] označili kao  $GS_1$ . Autori su zaključili da je samo model  $GS_4$  doslovno ekstrinzičan, jer sadrži tri umetnuta *ccp* sloja, tj. čitavu (111) ploču (*orig. slab*) koja sadrži jednu punu sekvencu sfalerita, umetnutu između (0001) slojeva vurtcita. Jan *i sar.* [158] su predstavili i druge GS modele, koji se zasnivaju na različitim kombinacijama *hcp* – *ccp* sekvenci.





**Slika 3.3.3.** HRTEM dokazi za formiranje dva uobičajena tipa GS u wurcitu ZnO, posmatrani u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . (a) Formiranje  $GS_1$  iz wurcitnog ZnO; crvena strelica označava ugrađivanje Zn-O cp sloja ( $\downarrow$ ). (b) Formiranje  $GS_2$  iz postojeće  $GS_1$  uklanjanjem susednog Zn-O cp sloja ( $\times$ ). Objavljeno u „Acta Materialia“ [106].

Uprkos jasnom dokazu da sve operacije dovode do istog rezultata, u nastavku će biti pokazano da kada postoji fizička veza između izvorne strukture (u našem slučaju wurcita) i određene GS, može se identifikovati intrinzična ili ekstrinzična priroda GS. Šta se zaista dešava može se zaključiti iz analize stvarnih rešetki. Eksperimentalni dokazi o transformacijama u ZnO koji dovode do stvaranja GS objavljeni su u prvom radu koji je uključen u ovu disertaciju, o  $Sb_2O_3$  dopiranom ZnO [106], a prikazani su na Slici 3.3.3. Tokom traženja IG u ZnO, pronađena su bila dva češća tipa GS ( $GS_1$  i  $GS_2$ ). Na Slici 3.3.3a može se videti da  $GS_1$  nastaje ugrađivanjem jedne dodatne cp ravni u  $A\beta$ - $B\alpha$  sekvencu wurcita. Sa druge strane,  $GS_2$ , prikazana na Slici 3.3.3b, povezana je sa već postojećom  $GS_1$ , iz koje dalje nastaje uklanjanjem jedne susedne cp ravni, što dovodi do dodatnog smicanja bloka za  $\vec{r}_{GS} = \pm\frac{1}{3}[01\bar{1}0]$ . Na osnovu tih zapažanja,  $GS_2$  očigledno ne proizlazi direktno iz wurcitnog ZnO smicanjem bloka za  $\frac{2}{3}[01\bar{1}0]$ , već je njihov nastanak uslovljen prisustvom  $GS_1$ .  $GS_1$  i  $GS_2$  pokazuju umetanje ( $\downarrow$ ) i uklanjanje ( $\times$ ) jedne cp ravni, dok se deformacija indukovana smicanjem za  $\vec{r}_{GS}$  kompenzuje na stepenastoj dislokaciji koja uvodi ili terminira cp ravan. Na osnovu ovog zapažanja,  $GS_1$  je ekstrinzična greška, dok se čini da je  $GS_2$  izvorno intrinzična. Pored  $GS_1$  i  $GS_2$  prikazanih na Slici 3.3.3, Jan *i sar.* su razmatrali još dve kompleksnije GS strukture, koje eksperimentalno nisu bile primećene [158]. U nastavku će biti predstavljene strukturne operacije potrebne za dobijanje tih modela.



**Slika 3.3.4.**  $GS_1$  model prikazan u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Sekvenca ccp u podrešetki O označena je vodoravnom uglastom zagradom, dok je greška u sekvenci podrešetke O označena crvenim latiničnim slovom. Trouglovi ocrtavaju zauzete tetraedarske šupljine u strukturi. Vertikalne tačkaste linije označavaju katjonska mesta, čija je sekvenca slaganja istaknuta sivom linijom.

Najčešća GS u vurcitu ZnO je  $GS_1$ . Prema teorijskoj studiji Jana *i sar.* [158], u kojoj su pomoću DFT proračuna računali relativne stabilnosti za 4 modela GS,  $GS_1$  ima najnižu energiju, što objašnjava visoku zastupljenost ovog tipa GS u vurcitu.

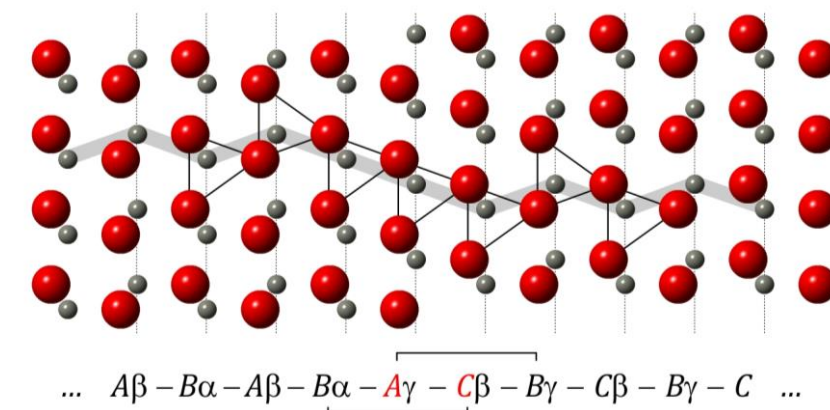
Transformacije za dobijanje prvog modela,  $GS_1$  (Slika 3.3.4), su već objašnjene u prethodnom tekstu. Ukratko, ova GS nastaje rotacijom jednog (ovde desnog) domena za  $180^\circ$  oko normale na ravan (0002), sa bilo kog O-mesta. Alternativno, kao što je bilo prethodno predstavljeno, ovaj model se može dobiti umetanjem (ili uklanjanjem)  $B\alpha$  (ili  $A\beta$ ) cp sloja ZnO, prateći smicanje domena za  $\vec{r}_{GS} = \pm\frac{1}{3} [01\bar{1}0]$ .  $\vec{r}_{SF}$  ima pozitivan predznak ako se ukloni sloj  $A\beta$ , i negativan, ako je uklonjeni sloj  $B\alpha$ , ili obrnuto kod umetanja cp sloja. Ove operacije se mogu zapisati na sledeći način:

$$[...A\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha]_L - [\square - A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha...]_D * \vec{r}_{GS} \quad \text{ekstrinzična} \quad (3.3.1)$$

$$[...A\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha]_L - [A\gamma - C\alpha - A\gamma - C\alpha - A\gamma...]_D \quad GS_1 \quad (3.3.2)$$

gde uglaste zagrade dele strukturu na levi (L) i desni (D) domen. Plava slova predstavljaju deo niza na koji se primenjuje  $\vec{r}_{SF}$  smicanje. U izrazu (3.3.1) prikazana je sekvenca vurcita sa umetnutim  $B\alpha$  slojem, na mesto označeno strelicom. Umetanjem se dobijaju dva identična susedna sloja,  $B\alpha$ . Kako nije moguće da dva ista sloja budu jedan do drugog, kompletan D-domen, zajedno sa umetnutim  $B\alpha$  slojem, se pomera na dole, tako da sloj  $B\alpha$  postaje  $A\gamma$  i sloj  $A\beta$  postaje  $C\alpha$ , formirajući na taj način  $GS_1$ , kao što je prikazano u izrazu 3.3.2.

Ređe primećena  $GS_2$ , koja ima dve uzastopne greške u sekvenci slaganja, prikazana je na Slici 3.3.5. Ovaj tip GS je ujedno i drugi najstabilniji model u studiji Jana *i sar.* [158].



**Slika 3.3.5.**  $GS_2$  model u  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  projekciji. Dve uzastopne ccp sekvence označene su vodoravnim uglastim zagradama, dok su greške u sekvenci podrešetke O prikazane crvenim latiničnim slovima.

$GS_2$  se može dobiti dvostrukom rotacijom za  $180^\circ$ , oko normala na dve uzastopne ravni (0002), na način opisan za  $GS_1$ , ili, alternativno, umetanjem dva uzastopna  $A\beta$  (ili  $B\alpha$ ) sloja:

$$[\dots A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha]_L - [\square - [\square - A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha \dots]]_D * \vec{r}_{SF} \quad \text{ekstrinzična } \times 2 \quad (3.3.3)$$

$$[\dots A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha]_L - [A\gamma - [C\beta - B\gamma - C\beta - B\gamma - C\beta \dots]]_D \quad GS_2 \quad (3.3.4)$$

pri čemu se sukcesivno dodaju dva ekvivalentna sloja, kao što je označeno strelicama, nakon čega slede dva uzastopna  $\vec{r}_{GS}$  pomeranja D-domena, prema već opisanim pravilima (3.3.3). Ugrađene uglaste zagrade u D-domen, ilustruju sekvencijalno smicanje, tj. nakon smicanja spoljašnjeg domena, unutrašnji prolazi kroz istu transformaciju, kako bi se generisao  $GS_2$  (3.3.4). Isti GS se alternativno može dobiti iz  $GS_1$ , primenom dodatnog  $\vec{r}_{GS}$  smicanja, kao što je prikazano na HRTEM slici (Slika 3.3.3). Ovim operacijama nastaju dva uzastopna ccp sloja.

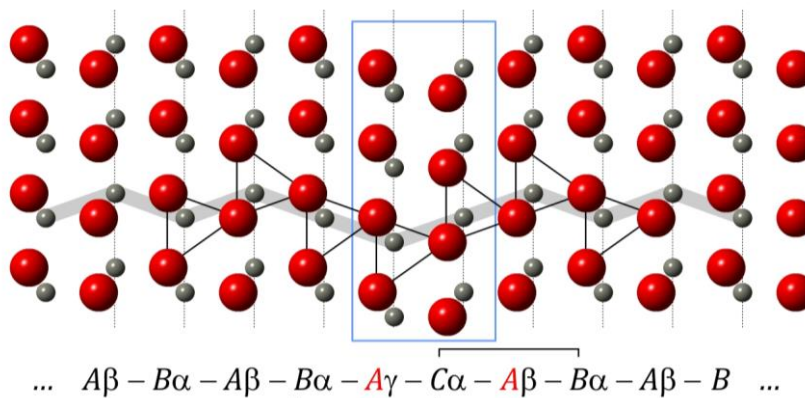
Potrebno je napomenuti da su  $GS_1$  i  $GS_2$  jedine, do sada, eksperimentalno potvrđene greške slaganja u ZnO. Preostala dva modela,  $GS_3$  i  $GS_4$ , su hipotetička i nisu eksperimentalno primećena u ZnO. Jan i sar. [158] su pokazali da su ove GS strukture i energetski manje povoljne.

Postoji nekoliko načina za dobijanje strukturnog modela  $GS_3$ . Najjednostavnije se može dobiti rotacijom jedne sekvence vurcica ( $A\beta - B\alpha$ ) za  $180^\circ$  oko normale na ravan (0002). Alternativno, se može dobiti dodavanjem dva sloja vurcica, na način na koji se dupliraju susedni slojevi, u pratnji sa  $\vec{r}_{GS}$  smicanjem; odnosno, ako se vurcitni blok završava sa  $B\alpha$ , ubacuje se sekvencija  $B\alpha - A\beta$ , i obrnuto. Ova transformacija je opisana sledećim izrazima:

$$[\dots A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha]_L - [\square - A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha \dots]_D * \vec{r}_{GS} \quad \text{ekstrinzičan hcp blok} \quad (3.3.5)$$

$$[\dots A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha]_L - [A\gamma - C\alpha - A\beta - B\alpha - A\beta - B\alpha \dots]_D \quad GS_3 \quad (3.3.6)$$

gde se jedan vurcitni blok uvodi u regularnu rešetku vurcica (3.3.5), nakon čega sledi  $\vec{r}_{GS}$  pomeranje D-domena, da bi se dobio  $GS_3$  (3.3.6). S obzirom na ovu operaciju,  $GS_3$  se može



**Slika 3.4.6.**  $GS_3$  model sa odgovarajućom sekvencom slaganja;  $ccp$  greške nastale umetanjem punog vrcitnog bloka (debljina bloka odgovara jednoj jediničnoj ćeliji vrcita), označene su horizontalnim uglastim zagradama, dok je greška u podrešetki  $O$  označena crvenim latiničnim slovima. Umetnuti blok vrcita je uokviren plavom linijom.

smatrati  $GS$  sa ekstrinzičnim  $hcp$  blokom. Drugi, verovatno najjednostavniji način za konstrukciju  $GS_3$  je direktno iz originalne vrcitne strukture, pomeranjem  $\beta-B$ , ili  $\alpha-A$ , međusloja za  $\vec{r}_{GS}$ . Ovo bi direktno transformisalo  $A\beta-B\alpha$  sekvencu u  $A\gamma-C\alpha$ , kao što se vidi na Slici 3.3.6.

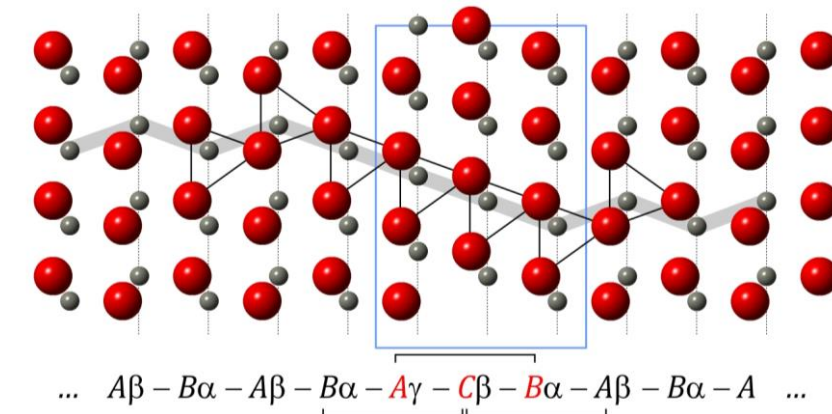
Poslednja varijanta  $GS$ ,  $GS_4$  sadrži jedan pun sfaleritni blok (debljina bloka odgovara jednoj jediničnoj ćeliji sfalerita) umetnut u originalni vrcit. Pritom  $ccp$  sekvencu započinje slojem kojem bi sledio poslednji sloj vrcita, npr. ako bi predstojeći sloj vrcita bio  $A\beta$ , tada  $ccp$  sekvencu započinje sa  $A\gamma$ , itd. Nakon umetanja, nastavlja se regularna sekvencu slaganja vrcita, bez dodatnih transformacija. Sledeći izrazi ilustruju ovu operaciju:

$$A\gamma-C\beta-B\alpha \downarrow$$

$$[... A\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha]_L - [\square - A\beta-B\alpha-A\beta ...]_D \quad \text{ekstrinzičan } ccp \quad (3.3.7)$$

$$[... A\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha]_L - [A\gamma-C\beta-B\alpha-A\beta-B\alpha-A\beta ...]_D \quad GS_4 \quad (3.3.8)$$

gde je ploča od jedne pune sekvence sfalerita,  $A\gamma-C\beta-B\alpha$ , uvedena između  $B\alpha$  i  $A\beta$  sekvence vrcita (3.2.7), dok sekvencu slaganja vrcita nakon ovog bloka ostaje nepromenjena (3.2.8). Na sličan način kao  $GS_3$ , ovaj model bi se mogao smatrati  $GS$  sa ekstrinzičnom  $ccp$  pločom.



**Slika 3.4.7.**  $GS_4$  model. Umetanjem bloka od jedne pune sekvence sfalerita, generišu se tri uzastopne greške u sekvenci slaganja. Umetnuti blok sfalerita uokviren je plavom linijom.  $GS_4$  bi mogla biti moguća u blizini hcp-ccp prelaza između faza, poput ZnO tertrapoda [156].

Sve opisane transformacije za dobijanje GS modela su teoretske i ne predstavljaju realni mehanizam njihovog formiranja.

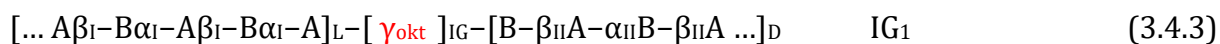
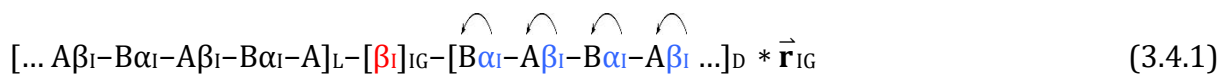


### 3.4 Inverzne granice u ZnO

Inverzne granice u ZnO predstavljaju kritični strukturni element u rasejanju fonona [96,100,167], transportu elektrona [7,96] i, najverovatnije, i neobjašnjivoj provodljivosti p-tipa [9,17]. Te fenomene povezuju sa strukturom IG, koja predstavlja kvantnu jamu [100] koja nastaje inverzijom polarnosti preko hemijski indukovanih planarnih defekata [3,25]. U necentrosimetričnim kristalima, IG je definisana kao ravan preko koje se menja smer polarnosti. Domeni sa inverzijom polarnosti prvi put su primećeni u dopiranoj ZnO keramici [168,169]. Danas je poznato da IG u ZnO nastaju dodavanjem određenih dopanata koji imaju oksidacioni broj veći od 2+ (Zn<sup>2+</sup>), kao što su In<sup>3+</sup> [83,90-93], Fe<sup>3+</sup> [94,95], Mn<sup>3+</sup> [96], Ga<sup>3+</sup> [99,100], Si<sup>4+</sup> [84], Sn<sup>4+</sup> [35,82,85,102], Ti<sup>4+</sup> [52-53], Sb<sup>5+</sup> [17,22,25,28] i drugi dopanti, poput Al<sup>3+</sup>, kod kojih uloga u formiranju IG za sad nije još poznata. Polarna c-osa preko IG može imati glava-glava ( $\rightarrow|\leftarrow$ ) ili rep-rep ( $\leftarrow|\rightarrow$ ) orijentacije. IG postoje kao primarni defekti rasta koji se prostiru duž bazalne ravni (*b*-IG) ili kao sekundarni defekti u piramidalnim ravnima (*p*-IG), koje kompenzuju r-r inverziju, u slučaju više paralelnih g-g *b*-IG. Međutim, neki dopanti, poput Ga<sup>3+</sup> [99], generišu inverzne blizance koji se protežu duž piramidalnih ravni ZnO strukture.

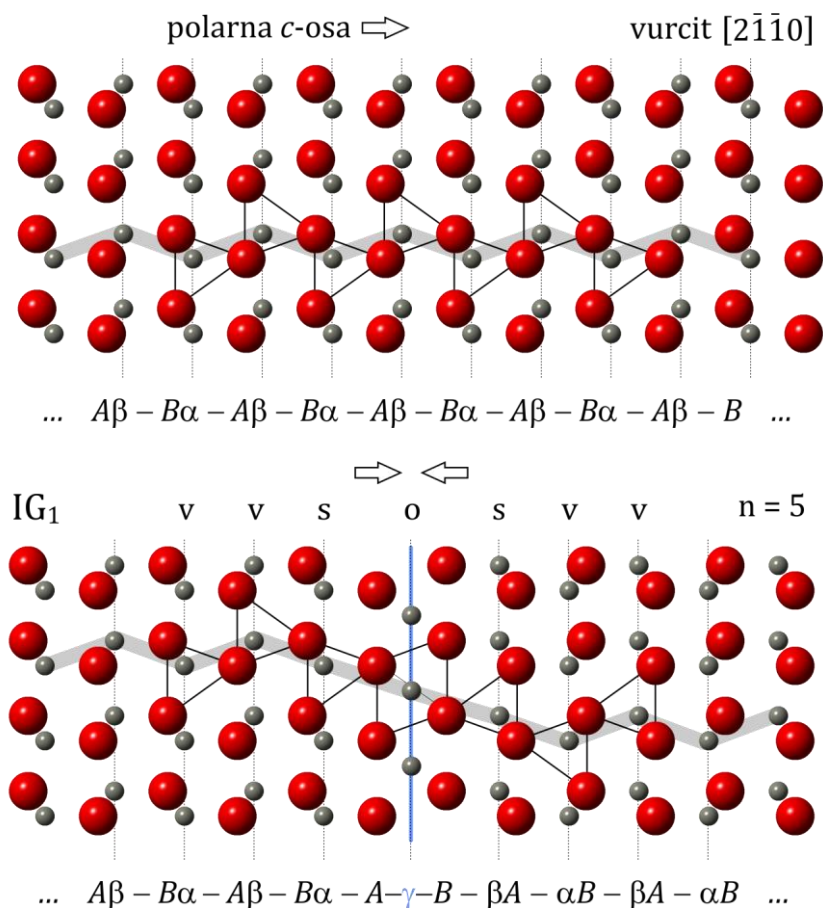
Glava-glava *b*-IG su najčešći tip primarnih IG, kod kojih su dopanti raspoređeni u oktaedarskom sloju u ravni IG. Prilikom ugradnje dopanti prate 3+ pravilo naelektrisanja [25]. Ako pažljivo osmotrimo sekvence slaganja preko IG možemo videti da podrešetka O uključuje tipične *ccp* sekvence karakteristične za GS u ZnO [25,94]. Do sada su objavljena tri različita tipa translacija IG, o čemu je već bilo reči u uvodnom poglavlju, koja su otkrivena TEM analizom na atomskom nivou. Pored ova tri tipa, u ovu disertaciju su uključena i dva dodatna tipa IG, koja nastaju iz GS u podrešetki O koje su razmatrali Jan *i sar.* u njihovom radu [158], kao i još nekoliko potpuno novih tipova koji su bili uključeni u konačnu analizu stabilnosti IG.

U prvom, najosnovnijem modelu, IG<sub>1</sub>, inverzija polarnosti se postiže direktno iz vurcitra rešetke, koja ne sadrži GS. Za buduću IG biramo bilo koju ravan Zn ( $\alpha$  ili  $\beta$ ). Glava-glava inverzija D-domena se postiže premeštanjem atoma Zn iz tetraedarskih pozicija tipa-I u tetraedarske šupljine tipa-II, dok atomi Zn u L-domenu ostaju na svojim pozicijama. Vektor premeštanja atoma Zn iz pozicije tetr-I na tetr-II, u okviru D-domena, iznosi:  $\vec{r}_{IG} = -(1-2u) \cdot [0002]$ . Formiranje IG<sub>1</sub>, stoga, može biti zapisano kao:

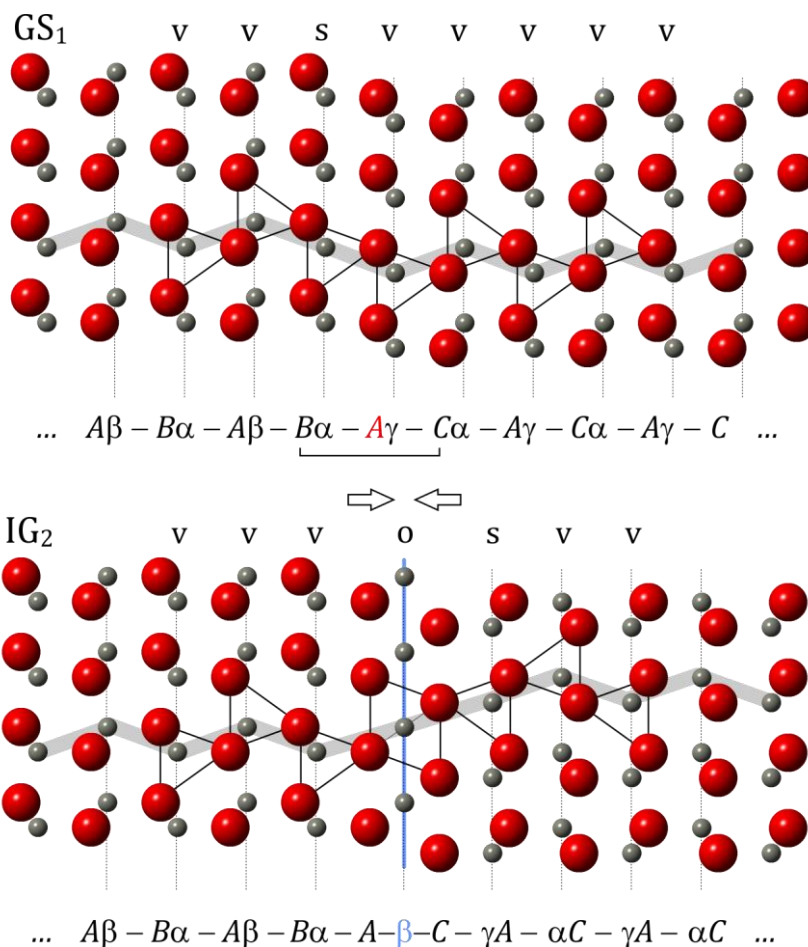


gde izraz (3.4.1) prikazuje sekvencu vurcitra podeljenu na: L-domen, Zn ravan ( $\beta_I$ ) koja treba da postane IG i D-domen. U sledećem koraku, Zn atomi iz D-domena se pomeraju za vektor  $\vec{r}_{IG}$  sa svojih regularnih tetr-I pozicija na inverzne pozicije tetr-II ( $\alpha_I \rightarrow \alpha_{II}$  i  $\beta_I \rightarrow \beta_{II}$ ), prilikom čega atomi Zn prelaze preko susedne ravni O (B ili A), kao što je zapisano u izrazu (3.4.2). Atomi koji se premeštaju označeni su plavom bojom. U poslednjem koraku (3.4.3), atomi Zn koji sada

zauzimaju oba tipa tetraedarskih šupljina ( $\beta_I$ ,  $\alpha_{II}$ ) u ravni IG, zamenjuju se jednim katjonom, koji se smesti na oktaedarska mesta ( $\gamma_{oct}$ ). U  $IG_1$  u D-domenu se pomeraju samo atomi Zn, dok podrešetka O ostaje nepromenjena, tj. ista kao u strukturi vurcita u slučaju  $IG_1$  (Slika 3.4.1). Ovaj IG model su prvi identifikovali Homke *i sar.* [96] u Mn dopiranom ZnO i do sada nije bio primećen kod drugih dopanata.



**Slika 3.4.1.** Transformacija iz vurcita u  $IG_1$  prikazana u standardnoj projekciji, u kojoj se najlakše posmatraju sekvence slaganja *cp* ZnO slojeva. Sekvenca slaganja je zapisana ispod modela. Polarna *c*-osa, označena strelicama, menja smer nakon  $\vec{r}_{IG}$  operacije, prilikom koje se atomi Zn iz tetraedarskih šupljina tipa-I premeštaju u naspramne pozicije tipa-II, formirajući ravan IG, sa katjonima smeštenim u oktaedarskim šupljinama, označenih vertikalnom plavom linijom i odgovarajućim grčkim slovom u sekvenci. Nakon inverzije, podrešetka O ostaje nepromenjena. Mala slova *v*, *s* i *o* označavaju slojeve katjona sa vurcitom, sfaleritnom ili oktaedarskom vezom sa susednim katjonima, koji su se pokazali kao ključni strukturni elementi od kojih zavisi ukupna energija. Sekvenca slaganja katjona se lako može pratiti pomoću sive linije u pozadini slike. Vrednost  $n = 5$  iznad IG modela označava broj Zn-O slojeva na svakoj strani IG-ravni. Predstavljeni modeli translacija IG, kao i preostali IG modeli, su rezultat originalnog rada ove disertacije i objavljeni su u časopisu „Acta Materialia“ [106].



**Slika 3.4.2.** Transformacija iz GS<sub>1</sub> u IG<sub>2</sub>. U modelu GS, katjoni prate slaganje anjona. Nakon inverzije, razlika u anjonskom i katjonskom slaganju je značajna.

U drugoj IG strukturi uvodimo jednu sfaleritnu grešku u vurcitrnoj sekvenci (GS<sub>1</sub>), koja narušava regularno *hcp* slaganje strukture ZnO. Shodno tome, operacija inverzije proizvodi drugi tip IG. Ako GS<sub>1</sub> sekvencu prepíšemo sa indikatorima za mesta (I za tetraedarski tip-I, II za tetraedarski tip-II), operacije za generisanje IG<sub>2</sub> mogu zapisati kao:

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I]_L - [A\gamma_I - C\alpha_I - A\gamma_I - C\alpha_I - A\gamma_I \dots]_D \quad GS_1 \quad (3.3.2)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I]_{IG} - [C\alpha_I - A\gamma_I - C\alpha_I - A\gamma_I \dots]_D * \vec{r}_{IG} \quad \text{inverzija} \quad (3.4.4)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I, \alpha_{II}]_{IG} - [C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}C - \gamma_{II}A \dots]_D \quad (3.4.5)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\beta_{okt}]_{IG} - [C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}C - \gamma_{II}A \dots]_D \quad IG_2 \quad (3.4.6)$$

gde je D-domen GS<sub>1</sub> sekvence izmenjen premeštanjem atoma Zn sa tetraedarskih mesta tipa-I na mesta tipa-II, pri čemu  $\gamma_I$  ravan postaje ravan IG (3.4.4). Nakon inverzije, sloj IG ima oba tipa tetraedarskih mesta ( $\gamma_I, \alpha_{II}$ ) popunjena atomima Zn (3.4.5). Dalje se ta mesta zamene jednim



oktaedarskim mestom ( $\beta_{\text{okt}}$ ) (Slika 3.1.2), da bi se zadržala regularna anjon–katjon sekvenca, kao što prikazuje izraz (3.4.6) i Slika 3.4.2. To je verovatan razlog zašto su pre ustanovljavanja 3+ pravila naelektrisanja za  $b$ -IG [25], prethodni istraživači verovali da bi prosečno oksidaciono stanje na IG trebalo da bude 4+. IG<sub>2</sub> se alternativno može dobiti rotoinverzijom drugog reda ( $\bar{2}$ ), sa bilo kog mesta u podrešetki O. Ovaj tip IG, sa lokalnim *ccp* slaganjem u podrešetki O, koja odgovara GS<sub>1</sub>, prvi su predložili Rečnik *i sar.* [25] i potvrđen je u svim kasnijim studijama o Sb dopiranom ZnO. Do sada, IG<sub>2</sub> nije primećen kod drugih dopanata.

Treća IG struktura se najčešće pojavljuje u literaturi i primećena je kod skoro svih dopanata koji formiraju  $g$ - $g$   $b$ -IG. IG<sub>3</sub> proizilazi iz dvostruke *ccp* greške u sekvenci slaganja, GS<sub>2</sub>, koja ima dva puta višu energiju od GS<sub>1</sub>, prema teorijskoj, DFT studiji Jana *i sar.* [158], što je razlog za manju zastupljenost ovog tipa GS u ZnO. Inverzija na GS<sub>2</sub> modelu može se zapisati kao:

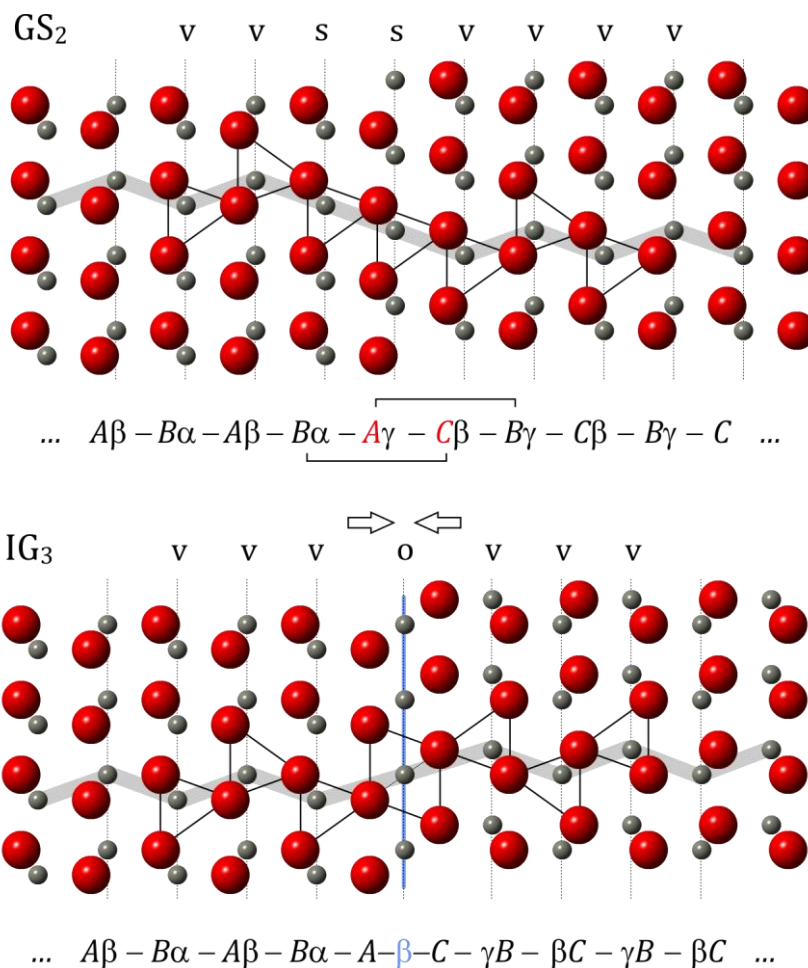
$$[\dots A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I]_L - [A\gamma_I - C\beta_I - B\gamma_I - C\beta_I - B\gamma_I - C\beta_I \dots]_D \quad \text{GS}_2 \quad (3.3.4)$$

$$[\dots A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I]_{IG} - [C\beta_I - B\gamma_I - C\beta_I - B\gamma_I \dots]_D * \vec{r}_{IG} \quad \text{inverzija} \quad (3.4.7)$$

$$[\dots A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I, \alpha_{II}]_{IG} - [C - \gamma_{II}B - \beta_{II}C - \gamma_{II}B \dots]_D \quad (3.4.8)$$

$$[\dots A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\beta_{\text{okt}}]_{IG} - [C - \gamma_{II}B - \alpha_{II}C - \gamma_{II}B \dots]_D \quad \text{IG}_3 \quad (3.4.9)$$

gde je GS<sub>2</sub> početni model za operaciju inverzije D–domena (3.3.4). Novopostavljene zagrade (3.4.7), označavaju sloj Zn (na sredini sekvence) koji će postati IG i ostatak D–domena, u kojem će se izvršiti inverzija katjonskih mesta, označenih plavim grčkim slovima. Slično kao kod IG<sub>2</sub>, katjoni sa tetraedarskih mesta tipa–I premeštaju se na mesta tipa–II, na način prikazan u izrazu (3.4.8). Budući da je podrešetka O narušena sa *ccp* sekvencama, atomi Zn u susedstvu *ccp* sekvenci nemaju tetraedarskog mesta u položaju deljenja strane, kao što je to u vurcitnoj strukturi, već na deljenju ivica, kao što je to slučaj kod sfalerita. Shodno tome, samo za ovaj sloj ( $\beta_I$ ), primenjuje se korigovan vektor inverzije  $\vec{r}_{ZB} = \vec{r}_{IG} + 2\vec{r}_{GS}$ , koji dovodi do prelaska atoma Zn preko GS. Rezultat je transformacija  $\beta_I \rightarrow \alpha_{II}$  (umesto  $\beta_{II}$ ) u ravni IG. Dvostruko zauzeta tetraedarska mesta ( $\gamma_I, \alpha_{II}$ ) zamenjuju se na sličan način kao kod IG<sub>2</sub>, centralnim oktaedarskim mestima ( $\beta_{\text{okt}}$ ) da bi se formirao IG<sub>3</sub> (3.4.9). Ovaj tip translacije, prikazan na Slici 3.4.3, prvi put je primećen kod  $b$ -IG u ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homolognim fazama [83,90-93], a kasnije je potvrđen i za Fe<sup>3+</sup> [94] i Sn<sup>4+</sup> [85]. Kako se pokazalo da je GS<sub>2</sub> manje stabilna od GS<sub>1</sub> ili idealne ZnO strukture [158], bilo bi interesantno saznati zašto je IG<sub>3</sub> znatno češća od IG<sub>2</sub> ili IG<sub>1</sub>.



**Slika 3.4.3.** Transformacija iz GS<sub>2</sub> u IG<sub>3</sub>. U GS<sub>2</sub> sekvenci imamo dva uzastopna ccp sloja. Zanimljivo je da nakon operacije inverzije nema ccp sekvenci u katjonskoj podrešetki.

Četvrti, hipotetički tip IG, nastaje iz GS<sub>3</sub>, koja sadrži ekstrinzični *hcp* blok (3.3.6). Operacija inverzije se u tom slučaju može zapisati kao:

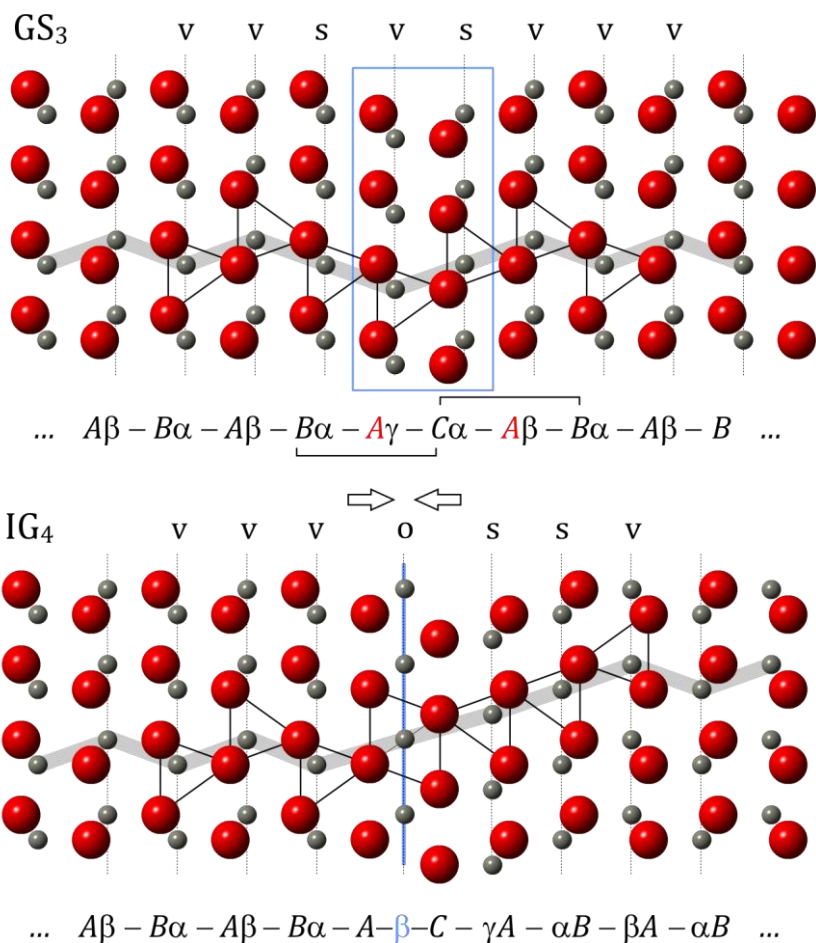
$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I]_L - [A\gamma_I - C\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I ...]_D \quad \text{GS}_3 \quad (3.3.6)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I] - [C\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I ...]_D * \vec{r}_{IG} \quad \text{inverzija} \quad (3.4.10)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I, \alpha_{II}] - [C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}B - \beta_{II}A - \alpha_{II}B ...]_D \quad (3.4.11)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\beta_{okt}] - [C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}B - \beta_{II}A - \alpha_{II}B ...]_D \quad \text{IG}_4 \quad (3.4.12)$$

gde se inverzija atoma Zn u D–domenu vrši do sredine umetnutog *hcp* sloja (3.4.10), uključujući  $\beta_I \rightarrow \gamma_{II}$  (umesto  $\beta_{II}$ ) premeštanje atoma Zn preko *ccp* greške u D–domenu (3.4.11). Na kraju, tetraedarska mesta ( $\gamma_I, \alpha_{II}$ ) zamenjuju se centralnim oktaedarskim mestima ( $\beta_{okt}$ ) da bi se dobila IG<sub>4</sub> (3.4.12), kao što je prikazano na Slici 3.4.4. Za sada ovaj tip IG nije još eksperimentalno utvrđen.



**Slika 3.4.4.** Transformacija iz GS<sub>3</sub> u IG<sub>4</sub>. GS<sub>3</sub> sekvencu karakteriše jedan puni hcp blok umetnut u regularnu vurcitu sekvencu. Primenom operacije inverzije na GS<sub>3</sub> generišu se dve uzastopne ccp sekvence u katjonskoj podrešetki. Ovaj tip IG još nije eksperimentalno potvrđen.

Poslednja IG struktura proizilazi iz modela GS u kojem tri uzastopne *ccp* sekvence narušavaju sekvencu vurcita, što odgovara jednom punom bloku sfalerita [158]. Polazeći od GS<sub>4</sub> (3.3.8), operacija inverzije za dobijanje IG<sub>5</sub> se može se zapisati na sledeći način:

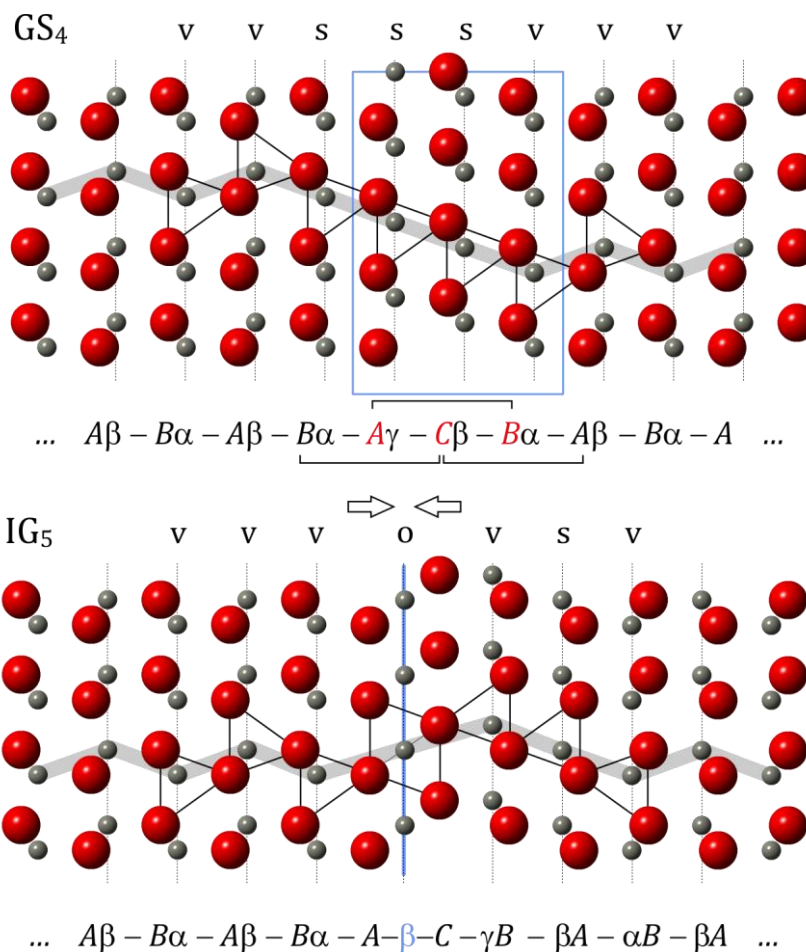
$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I]_L - [A\gamma_I - C\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I ...]_D \quad \text{GS}_4 \quad (3.3.8)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I] - [C\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I ...]_D * \vec{r}_{GS} \quad \text{inverzija} \quad (3.4.13)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\gamma_I, \alpha_{II}] - [C - \gamma_{II} B - \beta_{II} A - \alpha_{II} B - \beta_{II} A ...]_D \quad (3.4.14)$$

$$[... A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A]_L - [\beta_{okt}] - [C - \gamma_{II} B - \beta_{II} A - \alpha_{II} B - \beta_{II} A ...]_D \quad \text{IG}_5 \quad (3.4.15)$$

gde su atomi Zn u D-domenu premešteni sa tetraedarskih mesta tipa-I na tip-II prema ravni IG. Ova operacija inverzije prelazi dve uzastopne *ccp* sekvence; A-B-C i B-C-A u obrnutom redosledu (3.4.13), pri čemu se inverzija polarnosti postiže  $\vec{r}_{ZB}$  operacijom:  $\alpha_I \rightarrow \gamma_{II}$  (umesto  $\alpha_{II}$ ), i  $\beta_I \rightarrow \alpha_{II}$  (umesto  $\beta_{II}$ ) (3.4.14). Dva tetraedarska mesta ( $\gamma_I, \alpha_{II}$ ) zamenjuju se sa oktaedarskim



**Slika 3.4.5.** Transformacija iz GS<sub>4</sub> u IG<sub>5</sub>. GS<sub>4</sub> sekvenca uključuje jedan puni ccp blok umetnut u regularnu sekvenca vurcita. Operacija inverzije primenjena na GS<sub>4</sub>, smanjuje broj ccp sekvenci u katjonskoj podrešetki na samo jednu. Kao i IG<sub>4</sub>, ovaj tip IG takođe nije eksperimentalno zabeležen.

mestom ( $\beta_{\text{oct}}$ ), da bi se konačno dobila IG<sub>5</sub> (3.4.15), kao što je prikazano na Slici 3.4.5. Slično kao i IG<sub>4</sub>, ovaj tip *b*-IG konfiguracije takođe nije primećen i evidentiran u ZnO.

U zaključku se može reći da nakon operacije inverzije, u svim IG modelima, podrešetke O ostaju nepromenjene, dok katjonske podrešetke, s druge strane, prolaze kroz značajne promene, koje su često potpuno kontrainuitivne. Primer koji to najbolje ilustruje je struktura IG<sub>1</sub>, koja potiče od savršene vurcitra ZnO strukture bez GS. Dok inverzija ne utiče na sekvenca O (BABAB), sekvenca Zn, s druge strane, prolazi u tri uzastopne *ccp* sekvence:  $\beta_{\text{I}}\alpha_{\text{I}}\gamma_{\text{oct}} - \alpha_{\text{I}}\gamma_{\text{oct}}\beta_{\text{II}} - \gamma_{\text{oct}}\beta_{\text{II}}\alpha_{\text{II}}$ , kao što se može videti iz izraza (3.4.3) i Slike 3.4.1. Kod drugih IG modela, katjonske sekvence se menjaju na slično nepredvidljiv način. Kao rezultat, simetrija anjonske podrešetke više ne važi za katjonsku podrešetku. Da bi se pružio informativniji uvid u katjonsko slaganje, potrebno je uzeti u obzir i susedne slojeve. Da bi se razjasnili ovi odnosi, postavljena je nova nomenklatura, prema kojoj su katjoni koji se nalaze u *hcp* okruženju, kao u strukturi vurcitra, označeni kao vurcitra tetraedarski katjoni (v), katjoni u *ccp* okruženju, kao sfaleritno tetraedarski katjoni (s), i katjoni u ravni IG kao oktaedarski (o). Dakle, u regularnoj vurcitraj

strukturi ZnO, katjonska sekvenca se zapisuje kao .. vvvvv .., GS<sub>1</sub> kao .. vsvvv .., a IG<sub>1</sub> kao .. vsosv .. itd. ; Ostale katjonske sekvence se mogu videti na Slikama 3.4.1 - 3.4.5.

Ovaj zapis omogućava direktnu detekciju kubnih i heksagonalnih veza kroz katjonske slojeve i biće koristan kod tumačenja stabilnosti GS i IG struktura u 4. poglavlju.

#### 4. Poglavlje

# REZULTATI I DISKUSIJA

S obzirom na širok izbor dopanata koji pokreću njihov nastanak i raznolikost translacija, IG u ZnO predstavljaju idealan model sistem za proučavanje mehanizama formiranja i termodinamičke stabilnosti planarnih defekata u kristalima. Na osnovu postojećih podataka iz literature znamo da se sa različitim dopantima formiraju najmanje tri različite translacije *b*-IG, dok ih je, u teoriji, mnogo više mogućih, u okviru hemijskih ograničenja za formiranje kristala, kao što je prikazano u 3. poglavlju ove disertacije. Za sad nije poznato da li su ove translacije kontrolisane dopantima ili nekim svojstvenim osobinama ZnO. Ovaj aspekt struktura IG će biti razmotren u prvom delu ovog poglavlja, ispitivanjem stabilnosti različitih translacija u slučaju Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranog ZnO.

Sledeće pitanje vezano za strukturu IG, koje je potrebno razrešiti, je raspored katjona u oktaedarskom sloju IG u slučaju dopanata sa oksidacionim stanjem većim od 3+. Poznato je da dopanti prilikom formiranja IG podležu veoma strogom pravilu naelektrisanja, u pogledu prosečnog oksidacionog stanja u oktaedarskom sloju IG, koje uvek mora da bude 3+ bez obzira na vrstu dopanta [25]. Ranije studije su pokazale fascinantno raspored Sb<sup>5+</sup> i Zn<sup>2+</sup> katjona u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranom ZnO, prateći odnos 1:2, koji omogućava prosečno naelektrisanje 3+ i njihov heksagonalni raspored. Međutim, vrlo malo se zna o uređenju 4+ katjona, kao što je Sn<sup>4+</sup>, koji se sa Zn<sup>2+</sup> kombinuje u odnosu 1:1. Nije jasno kako se u ovom slučaju elektroneutralnost kratkog dometa postiže unutar 6-struke simetrije u oktaedarskom sloju. Ovo pitanje će biti razmatrano u drugom delu ovog poglavlja, ispitivanjem lokalne strukture i stabilnosti *b*-IG u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO.

U ovom poglavlju su objedinjene napredne eksperimentalne i teorijske metode za rešavanje strukturnih pitanja vezanih za IG na atomskom nivou. Poređenjem eksperimentalno određenih struktura međupovršina i optimizovanih struktura, kroz strukturno modelovanje i utičnjavanje, postignuta je preciznost do 1 pm, što daje podsticaj za dalju procenu srodnih strukturnih pojava .

## 4.1 Inverzne granice u $\text{Sb}_2\text{O}_3$ dopiranom ZnO

U ovom delu će biti predstavljeni rezultati proučavanja stabilnosti  $b$ -IG u ZnO u slučaju IG(Sb) sistema. Primenom DFT proračuna ispitivane su tri poznate translacije, zajedno sa ostalim, teorijski mogućim translacijama. Da bi se evaluirali proračuni,  $b$ -IG u uzorcima  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopirane keramike ZnO, preispitane su pomoću elektronske mikroskopije atomske rezolucije. Konačno upoređivanje izvršeno je pomoću simulacija zasnovanih na modelu i unakrsne korelacije eksperimentalnih i teorijskih slika.

### 4.1.1 Eksperimentalna procedura

Kvantno-hemijski proračuni su korišćeni kao alat za ispitivanje stabilnosti različitih translacionih stanja, praćeni sistematskim ispitivanjem IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom ZnO, da bi se odbacila ili potvrdila kredibilnost DFT proračuna. Pored metodologije opisane u 2. poglavlju, ovde će biti predstavljene i specifičnosti generisanih superćelija IG i njihove optimizacije.

#### *Računarske metode*

Proračuni bazirani na DFT metodi, primenjujući PBE (*orig.* Perdew-Burke-Ernzerhof) [140] funkcional, realizovani su u okviru programa *Quantum ESPRESSO* [170]. Valentni elektroni su opisani sa ultramekim pseudopotencijalima [150,171], gde su  $3d$  elektroni Zn uključeni u valentnu ljusku, dok su u slučaju Sb u valentnu ljusku uključeni samo  $5n$  i  $5p$  elektroni. *Cut-off* kinetičke energije u proračunima je postavljen na 30 Ry, dok je *cut-off* za gustinu naelektrisanja postavljen na 240 Ry. Za integracije Brulijeve (*orig.* Brillouin) zone korišćena je uniformna  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -mreža za osnovnu ćeliju ZnO i gama tačka za superćelije. Marzari-Vanderbilt (*orig.* Marzari-Vanderbilt) [172] šema hladnog razmazivanja (*orig.* cold smearing) je korišćena je sa širinom razmazivanja od 0,02 Ry. Prag konvergencije za kriterijum samosaglasnosti postavljen je na  $10^{-6}$  Ry. DFT optimizacija vurcica i sfalerita ZnO izvršena je pre konstruisanja modela superćelija. DFT optimizovani parametri jedinične ćelije vurcica ZnO su  $a = 3,276 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,288 \text{ \AA}$ , i  $u = 0,379$  (Prilog 1), dok DFT optimizovani parametar jedinične ćelije sfalerita ZnO iznosi  $a = 4,629$  (Prilog 2) i oba su u skladu sa prethodnim teorijskim istraživanjima [169,173]. Za više detalja o proračunima pogledati Priloge 4 i 5, gde su dati primeri ulaznih parametra.

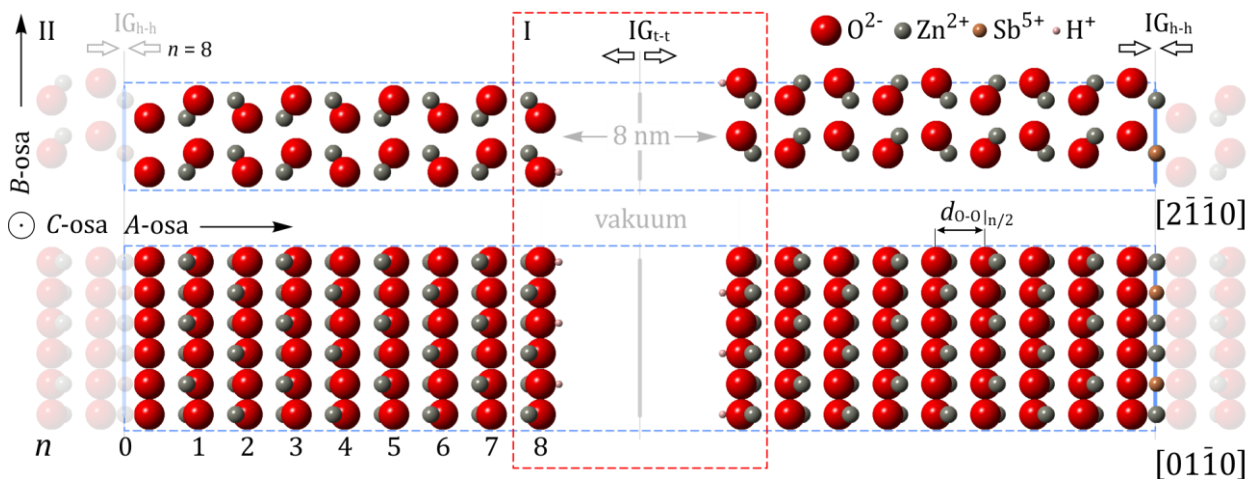
#### *Konstrukcija superćelija*

Nakon kristalografskih operacija opisanih u prethodnom poglavlju, pet modela IG dizajnirano je u ortorombičnoj geometriji pomoću programa *CrystalMaker*<sup>®</sup> [174]. U ovim superćelijama, osa  $A$  je postavljena paralelno sa  $[0001]$  osom ZnO, osa  $B$  paralelno sa  $[01\bar{1}0]$ , i osa  $C$  paralelno sa  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Da bi se zadovoljio raspored Sb i Zn u ravni IG (u odnosu 1:2) [25],

dužina parametra  $b$  mora biti tri puta veća od odgovarajuće dužine u jediničnoj ćeliji. Superćelija je periodična duž pravca  $B$  i  $C$  i neperiodična duž pravca  $A$  zbog prisustva IG. Ravan IG je postavljena na sredini  $A$ -dimenzije, gde je sa obe strane ograđena jednakim brojem Zn-O slojeva ( $n$ ). Broj slojeva  $n$  definiše ukupan broj atoma u superćelijama; svaki Zn-O sloj, nezavisno od tipa slaganja, dodaje dodatnih  $2 \times 12$  (obostrano) atoma centralnom O-(Zn,Sb)-O oktaedarskom IG-sloju, koji se sastoji od 18 atoma ( $2 \times \text{Sb}$ ,  $4 \times \text{Zn}$  i  $12 \times \text{O}$ ). U zavisnosti od broja  $n$  ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), konstruisane superćelije sadrže 42, 66, 90, itd. atoma. Tako postavljene superćelije se završavaju sa O i nisu elektroneutralne.

Narušavanjem periodičnosti duž  $A$ -ose superćelije stvara se diskontinuitet, koji se mora rešiti pre nego što se superćelije primene u DFT proračunima. Postoje dve mogućnosti za rešavanje ovog problema. Prvi pristup, koji se obično koristi u homolognim fazama kao što je In dopirani ZnO [90], jeste konstruisanje periodične superćelije, gde se za kompenzaciju suprotne polarnosti, prouzrokovane primarnom  $g$ - $g$  inverzijom, koristi  $r$ - $r$  inverzija. Iako je takav pristup vrlo prirodan za homologne faze, koje u stvari i sadrže takve strukturne elemente, manje je prikladan za pojedinačne  $b$ -IG, gde je IG ugrađena u beskonačni kristal ZnO, jer bi prouzrokovao nerealne konfiguracije vezivanja na završecima superćelija a one bi pored toga zavisile i od translacionog stanja IG. Umesto toga, ovde je korišćen drugi pristup, koji su već primenili Janković i *sar.* [17], gde su koristili geometriju ploče konačne debljine za modelovanje IG. Da bismo primenili 2D geometriju u kodovima koji se oslanjaju na 3D periodičnost, moramo između ploča dodati sloj vakuuma, duž smera diskontinuiteta (što je ovde  $A$ -osa). Prednost ovog pristupa je dvostruka. Prva, vakuum između ploča omogućava slobodnu relaksaciju strukture u smeru diskontinuiteta (ovde  $A$ -osa), i druga, minimizovane su jake interakcije koje nastaju zbog neperiodičnih osobina i nametnute  $r$ - $r$  inverzije na terminacijama superćelija. Širina vakuuma mora biti dovoljno velika da se izbegnu takve interakcije, pa se mora na početku optimizovati. Odgovarajući broj atoma H se dodaje atomima O na terminacijama: (i) da bi se zadovoljila formalna oksidaciona stanja atomskih vrsta ( $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{O}^{2-}$ ) na IG i (ii) za stabilizovanje površine formiranjem -OH grupa. Na ovaj način je 50% jona  $\text{O}^{2-}$  zasićeno u okviru datog kriterijuma stehiometrije. Ovaj način kompenzacije naelektrisanja vrlo je blizu realne situacije, gde se površine ZnO pasiviraju -OH ligandima, kada su izložene atmosferskim uslovima [28]. Zbog eliminacije dipola, koji je inače prisutan u necentrosimetričnim kristalima kao što je ZnO, sa ugrađenom inverzijom polarnosti na IG korekcija dipola nije potrebna. Geometrija tipičnog IG modela, korišćena u DFT proračunima, prikazana je na Slici 4.1.1.



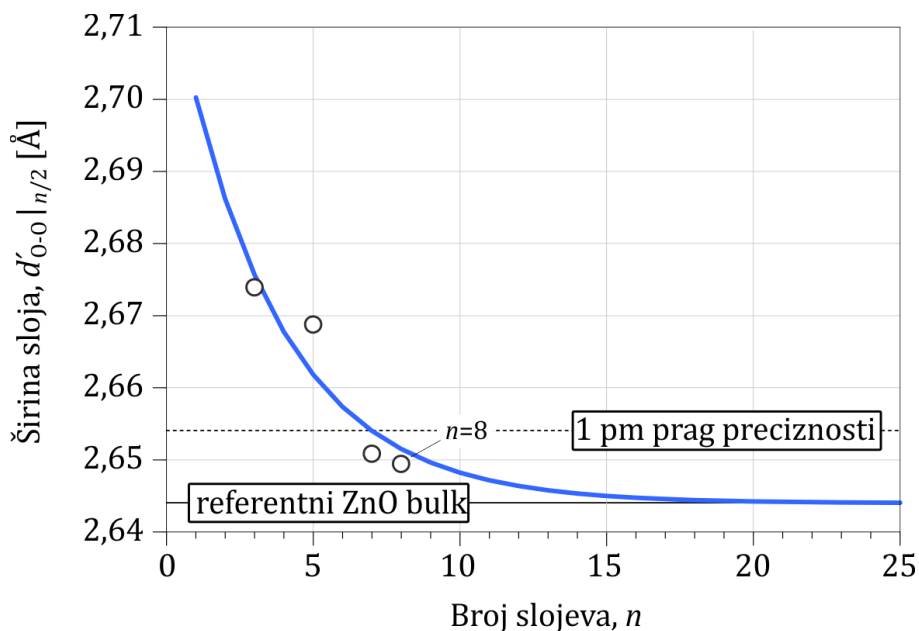


**Slika. 4.1.1.** Konstrukcija superćelija za DFT proračune. C- i B- ose su periodične, dok A-osa uključuje diskontinuitet zbog prisustva IG i veštačkih r-r međupovršina. Da bi se izbegle interakcije površine superćelije sa IG, širina  $n(\text{ZnO})$  domena na obe strane g-g IG mora biti dovoljno velika, dok se interakcije r-r inverzije minimizuju obilnim odvajanjem susednih ploča korišćenjem vakuumskeg razmaka od  $\sim 8$  nm. H atomi se dodaju na O na terminacijama, kako bi se dobila formalna oksidaciona stanja. Ilustrovana superćelija predstavlja model  $\text{IG}_2$ , prikazan u dve karakteristične kristalografske projekcije. Crveni okvir označava nametnutu r-r površinu, koja se kompenzuje sa vakuumskim razmakom i prvo optimizuje (I), pre potpune optimizacije superćelije (II) [106].

### Postupak optimizacije

Radi uštede računarskog vremena, superćelije za DFT optimizaciju pripremljene su korišćenjem DFT optimizovane jedinične ćelije vurcica ZnO. Da bi se postigli realistični rezultati, mora se pronaći optimalna širina ZnO domena sa svake strane IG. Budući da je naša ciljana preciznost za bočne relaksacije atomskih slojeva postavljena na 1 pm, to se koristi kao kriterijum koji mora biti ispunjen sa povećanjem broja slojeva  $n$ . U idealnom slučaju, parametar  $c$  same ZnO strukture na polovini L- ili D- domena (uslov  $n/2$ ) bi morao biti jednak parametru  $c$  u DFT optimizovanoj jediničnoj ćeliji ZnO. U slučaju malih  $n$  vrednosti to se teško postiže zbog interakcija terminacija superćelije sa IG, ali bi sa povećanjem  $n$  vrednosti trebalo da konvergira na tu vrednost. Za test konvergenije, generisan je niz modela  $\text{IG}_n$  sa povećavajućim brojem slojeva ZnO ( $n = 3, 5, 7$ , itd.), sa obe strane IG. Nakon optimizacije svakog od  $\text{IG}_n$  modela, prosečna O-O rastojanja u centru domena superćelija,  $d_{\text{O-O}}^{\text{IG}}|_{n/2}$ , su upoređena sa referentnom,  $d_{\text{O-O}}^{\text{DFT}} = 2,644 \text{ \AA}$ , DFT optimizovanog ZnO, sve dok se kriterijum preciznosti ne zadovolji. Prosečne  $d_{\text{O-O}}^{\text{IG}}|_{n/2}$  vrednosti izmerene su u oba domena na  $(n/2)$  slojeva ZnO; npr. za superćeliju  $n = 5$  je to sloj br. 3, itd. (Slika 4.1.1). Cilj optimizacije superćelija bio je postizanje  $\Delta_{\text{O-O}} = d_{\text{O-O}}^{\text{IG}}|_{n/2} - d_{\text{O-O}}^{\text{DFT}} < 1$  pm razlike između ZnO u IG modelu i DFT optimizovane jedinične ćelije ZnO. Ovaj uslov je ispunjen za superćelije sa  $n = 8$  Zn-O slojeva sa obe strane IG ravni. Takve superćelije imaju dimenzije:  $A = 44,9505 \text{ \AA}$  (tj.  $\text{IG} + 2n$ ) + vakuum ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ),  $B = 5,6736 \text{ \AA}$  i  $C = 9,8270 \text{ \AA}$  i sadrže 216 atoma.

Slika 4.1.2. prikazuje konvergenciju  $d_{\text{O-O}}^{\text{IG}}|_{n/2}$  u funkciji debljine ZnO blokova  $n$ .



**Slika 4.1.2.** Zavisnost širine sloja ZnO,  $d_{0-0}^o |_{n/2}$  od širine superćelije,  $n$ . Puna horizontalna linija označava referentnu vrednost  $d_{0-0}^o = 2,644 \text{ \AA}$  DFT optimizovanog ZnO, dok isprekidana horizontalna linija označava prag od  $<1 \text{ pm}$  koji treba dostići. Superćelije sa  $n = 7$  i  $n = 8$  ispunjavaju ovaj kriterijum. Plava linija pokazuje tendenciju za O–O rastojanja, zavisnost  $d_{0-0}^o |_{n/2}$  od  $n$ , fitovana sa eksponencijalnom funkcijom  $f(n) = 2,644 + 0,075 \cdot e^{-0,2875 \cdot n}$  [106].

Na osnovu zavisnosti  $d_{0-0}^o |_{n/2}$  od  $n$ , prikazanoj na Slici 4.1.2, može se zaključiti da na vucitni deo superćelija (kod  $n/2$ ) preterano utiču efekti međupovršine i površina superćelije sve do  $n < 7$ , pa se, prema tome, superćelije manje od toga ne mogu koristiti za strukturnu analizu sa željenom preciznošću od  $1 \text{ pm}$ . Očekivano je da će sve superćelije iznad ove vrednosti dati pouzdane rezultate, međutim sa povećanjem  $n$  se računarsko vreme eksponencijalno povećava. Stoga, da bi se ispunio kriterijum od  $1 \text{ pm}$  i da bi se računarsko vreme održalo u razumnim granicama, za DFT analizu termodinamičke stabilnosti različitih sekvenci slaganja IG korišćene su superćelije sa  $n = 8$ .

### Transmisiona elektronska mikroskopija

Za eksperimentalna istraživanja pripremljeni su uzorci  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopirane keramike ZnO tradicionalnom tehnikom procesiranja keramičkih materijala i standardnom pripremom TEM uzoraka, opisanom u potpoglavlju 3.1.2. Uzorci keramike su pripremljeni iz praha ZnO visokog stepena čistoće (*Pharma A, Union Minier, Holandija*) pomešanog sa  $0,1 \text{ mol\%}$   $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (*Merck, Darmstadt, Nemačka*) koji se dodaje kao dopant koji stvara IG. Prahovi presovani u tablete su posle toga sinterovani na  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od  $16 \text{ h}$ , da bi se dobila kompaktna keramika. Za TEM istraživanja su korišćeni  $400 \text{ kV}$  TEM visoke rezolucije (*4000EX, Jeol Ltd., Japan*) i  $200 \text{ kV}$  FEG–TEM (*2010F, Jeol Ltd., Japan*). Oba mikroskopa su pogodna za određivanje međuatomskih rastojanja u dve standardne projekcije ZnO,  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  i  $[01\bar{1}0]$ , koje su pak pogodne za strukturnu identifikaciju IG u ZnO. Pre rada na HRTEM–u, hemijski sastav IG utvrđen je EDS analizom,

upotrebom Si (Li) detektora (*Link ISIS-300, Oxford Instruments, UK*) i male sonde od <2 nm, da bi se pojačao signal koji potiče od ravni IG [24].

#### *Kvantitativna HRTEM analiza*

Kvantitativna analiza eksperimentalnih HRTEM slika podrazumevala je identifikaciju slaganja IG, što je praćeno simulacijama slika za odgovarajući model IG i zbir elektronsko-optičkih parametara. Za mikroskop od 400 kV,  $C_s = 0,96$  mm (sferna aberacija),  $\Delta f = 11$  nm (širenje fokusa) i  $\theta_c = 0,6$  mrad (poluugao konvergencije snopa), dok je za 200 kV mikroskop  $C_s = 0,48$  mm,  $\Delta f = 8$  nm i  $\theta_c = 1,2$  mrad. Operativni defokus je procenjen iz funkcije prenosa kontrasta (CTF) zabeležene na amorfnom materijalu, kao što je prikazano na Slici 3.1.10. Kako je amorfnu materijal retko prisutan na ZnO, korišćeni su tzv. trojni džepovi između zrna keramike. Debljina kristala je izvedena iz ugla jonskog nagrivanja i ROI udaljenosti kao što je prikazano na Slici 3.1.11. Za simulacije je korišćen algoritam višestrukih kriški (*orig. multislice*), u okviru programskog paketa EMS [111], sa ravnim talasima od  $1024 \times 128$  dinamički rasejanih zraka, koji daje rezoluciju snopa bolju od 5 pm duž *A*- i *B*- pravaca superćelije što je dovoljno za određivanje relaksacije rešetke preko ravni IG. Pre upoređivanja, eksperimentalne slike su obrađene Viner (*orig. Wiener*) filterom, implementiranim u programu *DigitalMicrograph®* (*Gatan Inc., Warrendale PA, SAD*). Geometrijska distorzija, usled mehaničkog ofseta kamere iz ravni slike, ispravljena je pre poređenja eksperimentalnih slika sa simulacijama. Koeficijent unakrsne korelacije (XCC) upotrebljen je kao kriterijum podudaranja između eksperimentalnih i simuliranih HRTEM slika. Da bi se pronašle eksperimentalne relaksacije na IG, početni modeli su optimizovani smanjivanjem širine oktaedarskog O-(Zn,Sb)-O sloja ( $\delta$ ) sve dok slike nisu pokazale maksimalnu korelaciju.

#### **4.1.2 Strukturna analiza IG(Sb)**

Do sada je za  $Sb_2O_3$  dopiran ZnO bio poznat samo  $IG_2$  model [17,22,25]. U okviru ove disertacije ovaj model je preispitan i uz pomoću DFT proračuna izvršena je procena da li je ovaj model i najstabilniji. DFT proračuni korišćeni su za poređenje stabilnosti mogućih *b*-IG struktura sa Sb, opisanih u 3. poglavlju. Rezultati teorijske analize su zatim verifikovani kvantitativnom HRTEM analizom *b*-IG u  $Sb_2O_3$  dopiranoj ZnO keramici.

#### *DFT proračuni*

Prateći metodologiju proračuna opisanu u potpoglavlju 4.1.1, konvergencija je ostvarena kod svih modela. Relativne razlike u stabilnosti optimizovanih modela su značajne i dobijeni energetski trend je donekle neočekivan (Tabela 4.1). Suprotno očekivanjima, DFT proračuni su pokazali da je  $IG_2$  druga najstabilnija struktura, posle  $IG_3$ . Kako se ovakav rezultat može strukturno racionalizovati? Koliko nam je poznato, podrešetka O predstavlja okvir za translacije IG strukture. Budući da je vucit najstabilnija izvorna struktura, očekivano bi bilo da

IG<sub>1</sub> model bude najstabilniji, a da drugi IG modeli slede trend energija izvornih GS struktura, tj.  $GS_1 < GS_2 \cong GS_3 < GS_4$ , koji su odredili Jan *i sar.* [158]. Međutim, to ovde nije slučaj. Nasuprot intuiciji, DFT proračuni su pokazali da IG<sub>2</sub> nije najstabilniji model, koji je bio eksperimentalno potvrđen i predložen u većini prethodnih studija, niti IG<sub>1</sub>, što bi se očekivalo iz procene stabilnosti izvornih struktura, već IG<sub>3</sub> model, koji je identifikovan za mnoge druge dopante, osim za Sb<sup>5+</sup>. Prema DFT proračunima stabilnost IG modela pridržava se sledećeg trenda:  $IG_3 > IG_2 > IG_5 > IG_1 > IG_4$ . Vidimo da je IG<sub>1</sub> jedan od najnepovoljnijih modela u pogledu stabilnosti, dok je IG<sub>2</sub> drugi po stabilnosti. Kako se ovo može objasniti? Čini se da stabilnost IG modela ne prati slaganje podrešetke O, već izgleda da je povezana sa nekim drugim strukturnim karakteristikama. Ako pogledamo podrešetku Zn, možemo videti da katjoni imaju potpuno drugačije translacije od podrešetke O. Kada su u pitanju translacije GS, obe podrešetke su sinhronne, međutim, nakon operacije inverzije u katjonskoj podrešetki se dešavaju važne promene, prouzrokujući različita odstupanja u sekvenci slaganja podrešetke Zn od slaganja podrešetke O. Ako sada pogledamo katjonsko slaganje na ispitivanim IG modelima (potpoglavlje 3.4), primetićemo da su samo u IG<sub>3</sub> modelu svi katjoni u *hcp* okruženju (izuzimajući one na IG ravni, koji su oktaedarski koordinisani kod svih modela), dok svi ostali modeli imaju jedan ili više slojeva Zn u *ccp* okruženju. Shodno tome, ako bilo kakvo odstupanje od *hcp* slaganja u katjonskoj podrešetki utiče na povećanje ukupne energije, potrebno je analizirati vezu između prisustva *ccp* sekvenci i relativne stabilnosti te određene IG strukture. Da bi se dalje potkrepila ova hipoteza, takođe je izračunata energija sfalerita ZnO, za poređenje sa vurcitom ZnO i prelaznim GS strukturama (Tabela 4.1). Rezultati su pokazali da sfalerit ZnO ima za 14 meV po jedinici formule (*f.u.*) višu ukupnu energiju od vurcitra ZnO. Ova vrednost je u skladu sa rezultatima prethodnih studija [158] zasnovanih na drugoj metodologiji proračuna. Ako sfaleritni ZnO, koji ima samo *ccp* veze, ima veću energiju od vurcitra ZnO, koji ima samo *hcp* veze, a da pritom podrešetka katjona definiše ukupnu energiju, onda je razumno očekivati da će svaka pojava *ccp* slaganja katjona u IG modelima biti ispraćena („kažnjena“) povećanjem ukupne energije tog određenog modela. U Tabeli 4.1 su date energije IG modela i izvornih GS struktura u odnosu na reference sa najnižom energijom, a to su IG<sub>3</sub> model za IG i vurcitrni ZnO za GS.

Prethodna analiza pokazuje da u *cp* rešetkama ukupne energije zapravo zavise od slaganja katjona, a ne od slaganja anjona. Pod razumnom pretpostavkom da su energetske doprinosi koji potiču od segmenata čistog (*orig. bulk*) ZnO, oktaedarskih slojeva IG, terminacija i vakuuma, identični za sve IG modele, uočene razlike moraju onda proizilaziti iz translacija podrešetke Zn. Kao što je uvedeno u potpoglavlju 3.4, katjonske sekvence se mogu pisati u vidu pojednostavljene nomenklature korišćenjem slova *v*, *s*, i *o*, za označavanje vurcitrno tetraedarskog, sfaleritno tetraedarskog i oktaedarskog IG okruženja. Primarne razlike koje doprinose povećanju energije se mogu videti na obe strane ravni IG, gde podrešetka Zn prati normalno *hcp* slaganje ili ima prekide u vidu *ccp* sekvence. Svaki IG model dakle karakterišu po dva doprinoseća segmenta slaganja, jedan na desnoj i jedan na levoj strani ravni IG. Na primer, IG<sub>2</sub> model se sastoji od *osv* sekvence s desne strane i *vvo* sekvence s leve strane IG, od kojih prva uključuje jednu *ccp* sekvencu, dok druga nema nijednu. Kao rezultat, ukupna energija IG<sub>2</sub> modela morala bi biti veća od ukupne energije IG<sub>3</sub> modela, koji ima dva *vvo* segmenta sa obe strane ravni IG (pri čemu su levi i desni segmenti komutativni).

**Tabela 4.1.** Rezultati DFT proračuna za  $IG_i$  modele i njihove izvorne strukture: vurciti ( $v$ ), greška slaganja ( $GS_i$ ) i sfalerit ( $s$ ), sa odgovarajućim Zn-sekvencama, njihovim segmentima slaganja, normalizovanim  $IG_i$  energijama ( $\Delta E_{DFT-i}$ ) i procenjenom energijom ( $\Delta E_{prog.}$ ). Relativne energije  $GS$  su navedene u odnosu na energiju vurcita ZnO [157]. Na sličan način je energija najstabilnijeg  $IG$  modela ( $E_{IG3}$ ) referentna za  $IG$  strukture; gde je  $\Delta E_{DFT-i} = (E_{IGi} - E_{IG3})/3$  (3 jedinice ZnO po B-C ravni). Dalji hipotetički  $IG_6$ - $IG_8$  modeli su konstruisani za verifikaciju energetskih doprinosa segmenata sekvence slaganja i računanje procenjene energije  $\Delta E_{prog.}$  [106].

IG model	IG <sub>1</sub>	IG <sub>2</sub>	IG <sub>3</sub> *	IG <sub>4</sub>	IG <sub>5</sub>	IG <sub>6</sub>	IG <sub>7</sub>	IG <sub>8</sub>
Zn-sekvenc	vsosv	vvosv	vvovv	vvoSS	vvoVS	svosv	svovS	ssoss
Sek. segmenta	2 × vso	vvo+vso	2 × vvo	vvo+SSO	vvo+SVO	SVO+vso	2 × svo	2 × sso
$\Delta E_{DFT-i}$ [meV]	55,3	24,3	0	58,6	36,4	57,9	68,5	118,0
$\Delta E_{prog.}$ [meV]	52 ± 4	26 ± 3	0 ± 4	59 ± 3	35 ± 3	61 ± 3	69 ± 4	118 ± 3
<b>Izvorna struk.</b>	<b>ZnO(v)</b>	<b>GS<sub>1</sub><sup>†</sup></b>	<b>GS<sub>2</sub><sup>†</sup></b>	<b>GS<sub>3</sub><sup>†</sup></b>	<b>GS<sub>4</sub><sup>†</sup></b>			<b>ZnO(s)<sup>‡</sup></b>
Zn-sekvenc	-v-	vvsVV	vvsSV	vsvsv	vsssv			-s-
$\Delta E_{DFT}$ [meV] <sup>†</sup>	0	15	31	31	47			14

\* Kao referentna vrednost koristi se model sa najnižom ukupnom energijom  $IG_3$  ( $n=8$ ).

† Relativni energetski doprinos  $GS$  po jediničnoj ćeliji ZnO, iz studije Jana i sar. [158].

‡ Relativna energija sfaleritnog ZnO ( $s$ ) u odnosu na energiju vurcitnog ZnO ( $v$ ).

Detaljnim ispitivanjem  $IG$  modela ustanovljeno je da postoje četiri kritična segmenta slaganja:  $vvo$ ,  $vso$ ,  $svo$  i  $sso$ , gde svaki doprinosi različitom količinom energije. Tabela 4.1 prikazuje doprinose odgovarajućih segmenata slaganja za svaki  $IG$  model. U zavisnosti od katjonskih sekvenci, svaki  $IG$  model može biti predstavljen kao nezavisna jednačina koja uključuje jedan ili dva različita doprinosa segmenta slaganja, tj. promenljive. Relativna energija  $IG_2$  modela, na primer, uključuje doprinose segmenata  $vvo$  i  $vso$ , odnosno  $E_{IG2} = E_{vvo} + E_{vso}$ , i tako dalje. Sledeći isti aksiom, za sve  $IG$  modele mogu se generisati jednačine i rešiti nepoznate. Iako su algebarski dovoljna četiri modela, pokazalo se da su dalji modeli potrebni za preciznije izračunavanje energetskih doprinosa.

### Energetski doprinosi segmenata slaganja

Kao što je već opisano, relativne energije pojedinih  $IG$  modela mogu se izraziti kao zbir energetskih doprinosa gradivnih segmenata slaganja  $vvo$ ,  $vso$ ,  $svo$  i  $sso$ :

$$vsosv (IG_1): E_{IG1} = 2E_{vso} \quad (4.1)$$

$$vvosv (IG_2): E_{IG2} = E_{vvo} + E_{vso} \quad (4.2)$$

$$vvovv (IG_3): E_{IG3} = 2E_{vvo} \quad (4.3)$$

$$vvoSS (IG_4): E_{IG4} = E_{vvo} + E_{SSO} \quad (4.4)$$

$$vvovs (IG_5): E_{IG_5} = E_{vvo} + E_{sv0} \quad (4.5)$$

Rešenje četiri linearne jednačine sa četiri nepoznate je eksplicitno, ako su sve jednačine linearno nezavisne. Sa pet IG modela postoji više jednačina nego nepoznatih, pa se stoga njihova kombinacija može iskoristiti za određivanje nepoznatih sa većom statističkom preciznošću. Recimo, da je  $N$  broj linearnih jednačina (npr.  $N=5$  za  $IG_1$ – $IG_5$ ), a  $v$  broj nepoznatih (ovde  $v=4$ ), odnosno broj različitih doprinosa segmenata slaganja ( $vvo$ ,  $vso$ ,  $svo$  i  $ss0$ ), tada možemo zapisati sistem linearnih jednačina  $\sigma = N!/[v! \cdot (N-v)!]$  (ovde  $\sigma=5$ ). Konačan broj sistema koji se mogu koristiti za rešavanje nepoznatih  $\sigma'$  je manji, jer nisu sve kombinacije jedinstvene, što je definisano uslovom da su determinante  $A_i$  matrica različite od nule;  $\det(A_i) \neq 0$ , za  $A_i = [v \times v]_{v=4}$ . U skupu  $IG_1$ – $IG_5$ , broj jedinstvenih sistema linearno nezavisnih jednačina je  $\sigma'=3$ .

**Tabela 4.2.**  $\sigma'$  – br. sistema linearno nezavisnih jednačina definisanih uslovom  $(A) \neq 0$ , za  $A = [v \times v]_{v=4}$ ;  $\sigma$  – br. jedinstvenih sistema linearnih jednačina,  $N!/[v! \cdot (N-v)!]$ ;  $E_{F1-N}$  – procena relativnog energetskog doprinosa za modele 1– $N$  koji su korišćeni za generisanje sistema linearnih jednačina ( $N=5,6,8$ ), i  $E_{\cap F3}$  – procena zasnovana na svim jednačinama koje uključuju  $IG_3$  model (referentni model),  $v \cdot N!/[v! \cdot (N-v)!]$   $\Sigma \vec{r}_i$  – intenziteti rezultujućih vektora gradivnih segmenata slaganja u odnosu na referentni vvo segment ( $IG_3$ ) [106].

Segment	vvo	vso	svo	ss0	$\sigma'$	$\sigma$
$E_{F1-5}$ [meV]	$-1,12 \pm 1,93$	$26,53 \pm 1,93$	$37,52 \pm 1,93$	$59,72 \pm 1,93$	3	5
$E_{F1-6}$ [meV]	$0,09 \pm 2,79$	$25,69 \pm 2,46$	$34,26 \pm 3,41$	$58,51 \pm 2,79$	9	15
$E_{F1-8}$ [meV]	$0,14 \pm 2,07$	$25,36 \pm 2,26$	$34,31 \pm 2,33$	$58,73 \pm 1,49$	42	70
$E_{\cap F3}$ [meV]	$0,00 \pm 0,00$	$25,13 \pm 2,21$	$34,48 \pm 2,00$	$58,80 \pm 0,21$	16	35
$\Sigma \vec{r}_i$ [Å]*	$0,0 \pm 0,0$	$0,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,0$	$1,8 \pm 0,1$		

Da bi se poboljšala statistika, konstruisana su tri dodatna, potpuno hipotetička modela:  $IG_6$  ( $svosv$ ),  $IG_7$  ( $svovs$ ), i  $IG_8$  ( $ssoss$ ), poštujući ista kristalografska pravila za IG translacije opisana u potpoglavlju 3.4. Dodatni modeli su optimizovani DFT proračunima, na način opisan u potpoglavlju 4.1.1:

$$svosv (IG_6): E_{IG_6} = E_{sv0} + E_{vso} \quad (4.6)$$

$$svovs (IG_7): E_{IG_7} = 2E_{sv0} \quad (4.7)$$

$$ssoss (IG_8): E_{IG_8} = 2E_{ss0} \quad (4.8)$$

Ovi modeli uključuju dodatne relacije koje se mogu koristiti za sastavljanje dodatnih sistema jednačina za još preciznije određivanje energetskih doprinosa. Rešenja za različite skupove jednačina, uključujući: (i) originalne IG modele ( $IG_1$ – $IG_5$ ), (ii) jedan dodatni IG model ( $IG_1$ – $IG_6$ ), (iii) sva tri hipotetička modela ( $IG_1$ – $IG_8$ ) i (iv) skupove jednačina  $\{IG_1$ – $IG_8\} \cap \{IG_3\}$ , koji

uključuju referentni  $IG_3$  model, navedena su u Tabeli 4.2. Ova analiza pokazuje da stabilnost IG jasno zavisi od broja  $ccp$  sekvenci u katjionskoj podrešetki, kao i od njihove povezanosti.

Rešavanjem svih jedinstvenih kombinacija nezavisnih linearnih jednačina (Tabela 4.3), utvrđeno je da energije segmenata slaganja IG prate sledeći trend:  $E_{vvo}$  ( $0 \pm 2$  meV) <  $E_{vso}$  ( $25 \pm 2$  meV) <  $E_{svo}$  ( $34 \pm 2$  meV) <  $E_{sso}$  ( $59 \pm 2$  meV), što je sažeto u Tabeli 4.2. Segment  $vvo$  se koristi kao nepoznata u jednačinama, iako se očekuje da njegova vrednost bude nula, jer je  $E_{IG_3} = 0$  (referentni model). Interesantno je da ovaj segment zaista ima energiju koja se približava nuli. Još jedan interesantan detalj je razlika između segmenata  $vso$  i  $svo$ . Oba segmenta sadrže po jednu  $ccp$  sekvencu, međutim u  $vso$  segmentu kubna veza je povezana sa kubnom oktaedarskom vezom, dok je u  $svo$  segmentu kubna veza odvojena od kubne oktaedarske jednom heksagonalnom vezom. To ukazuje na to da je niz iste vrste veza energetski povoljniji od njihovog naizmeničnog povezivanja. Kao što je i očekivano,  $sso$  segment, sa dve kubne veze, ima najvišu energiju, skoro jednaku zbiru energija  $vso$  i  $svo$ .

**Tabela 4.3.** Rešenja linearno nezavisnih sistema jednačina gde  $\det(A_i) \neq 0$ , za  $A_i = [v \times v]_{v=4}$  uključuje sve modele IG.  $\Delta E_{DFT}$  – izračunate relativne energije; sa  $IG_3$  kao referentnim modelom.  $\Delta E_{F1-N}$  – procena relativnih energija na osnovu izračunatih energija segmenata slaganja iz 1–N setova modela IG ( $N=5,6,8$ ), i procena relativnih energija  $\Delta E_{\cap F3}$  svih modela na osnovu izračunatih energija segmenata slaganja iz skupova jednačina koje uključuju  $IG_3$ , referentni model, sa  $\sigma' = 3, 9, 42$  i  $16$  sistema linearno nezavisnih jednačina, redom. Relativne energije su date u meV po jedinici formule (f.u.) ZnO [106].

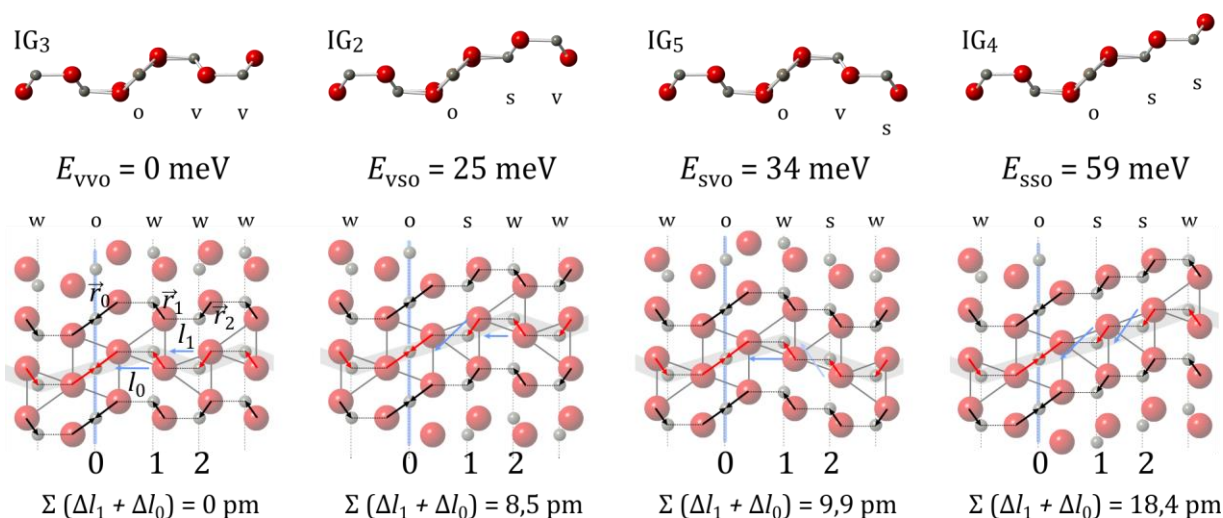
IG model	$IG_1$	$IG_2$	$IG_3$	$IG_4$	$IG_5$	$IG_6$	$IG_7$	$IG_8$
Zn-sekvencu	$vsosv$	$vvosv$	$vvoVV$	$vvoSS$	$vvoVS$	$svosv$	$svoVS$	$ssoss$
Sek. segmenta	$2 \times vso$	$vvo+vso$	$2 \times vvo$	$vvo+SSO$	$vvo+svo$	$svo+vso$	$2 \times svo$	$2 \times sso$
$\Delta E_{DFT}$ [meV]	55,27	24,27	0	58,63	36,43	57,87	68,53	117,99
$\Delta E_{F1-5}$ [meV]	$53,1 \pm 3,9$	$25,4 \pm 1,9$	$-2,2 \pm 3,9$	$58,6 \pm 0,0$	$36,4 \pm 0,0$	$64,1 \pm 3,4$	$75,0 \pm 3,9$	$119,4 \pm 3,9$
$\Delta E_{F1-6}$ [meV]	$51,4 \pm 4,9$	$25,8 \pm 3,5$	$0,2 \pm 5,6$	$58,6 \pm 0,0$	$34,4 \pm 3,5$	$60,0 \pm 3,5$	$68,5 \pm 6,8$	$117,4 \pm 5,6$
$\Delta E_{F1-8}$ [meV]	$50,7 \pm 4,5$	$25,5 \pm 2,7$	$0,3 \pm 4,1$	$58,9 \pm 1,5$	$34,5 \pm 2,6$	$59,7 \pm 2,8$	$68,6 \pm 4,7$	$117,5 \pm 3,0$
$\Delta E_{\cap F3}$ [meV]	$50,6 \pm 4,4$	$25,1 \pm 2,2$	$0,0 \pm 0,0$	$58,8 \pm 0,2$	$34,5 \pm 2,0$	$59,6 \pm 2,3$	$68,9 \pm 4,0$	$117,6 \pm 0,4$

Izračunati energetski doprinosi gradivnih segmenata slaganja daju mogućnost predviđanja relativne energije bilo kog IG modela. Tabela 4.3 prikazuje izračunate relativne energije za IG modele zasnovane na izračunatim energijama segmenata slaganja, za različite skupove jednačina, kao što je gore navedeno. Korišćenjem energija segmenata slaganja, mogu se proceniti ukupne energije IG modela. Bez obzira na korišćenu kombinaciju, model  $IG_3$ , sa dva  $vvo$  segmenta na svakoj strani IG, ima najnižu energiju, kako njegova katjionska sekvenca ne pokazuje odstupanja od  $hcp$  slaganja. Takođe se može videti da se višak energije u slučaju  $IG_2$  modela, može u potpunosti pripisati  $vso$  segmentu. Isto tako, energija ostalih IG modela odgovara energijama njihovih doprinosećih segmenata.

Energetski doprinosi elementarnih segmenata slaganja sada se mogu koristiti za razumevanje, pa čak i predviđanje stabilnosti ( $\Delta E_{\text{prog.}}$ ) bilo koje IG strukture koja poštuje kristalografske principe opisane u potpoglavlju 3.4. Na primer, energije hipotetičkih modela su prve predviđene na osnovu energija slaganja segmenata iz IG<sub>1</sub>–IG<sub>6</sub> modela. Prognoza je predviđala da će *svovs* model imati višak energije od 69 meV/*f.u.*, a *ssoss* model 117 meV/*f.u.* Stvaran višak energije modela IG<sub>7</sub> (*svovs*) i IG<sub>8</sub> (*ssovs*) nakon DFT optimizacije je 69 meV/*f.u.* i 118 meV/*f.u.*, redom, što u potpunosti potvrđuje predloženu metodologiju za analizu stabilnosti IG. Prognozirane energije IG navedene su u Tabeli 4.3.

### Računanje vektora u segmentima slaganja

Alternativno, doprinos segmenata slaganja ukupnoj energiji sistema IG može se strukturno izraziti kroz intenzitete rezultujućih strukturnih vektora. Ako je svaka O–Zn veza predstavljena kao vektor usmeren od O→Zn, tada će se njihov zbir razlikovati u zavisnosti od odstupanja u sekvenci slaganja i potencijalno korelirati sa izračunatim energetskim doprinosima. U zavisnosti od susedstva, veze u IG modelima mogu biti heksagonalne (*v*), kubne (*s*) ili oktaedarske (*o*). Shodno tome, segment slaganja može biti predstavljen sa tri vektora ( $\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_0$ ) koji prelaze preko tri sloja koji definišu segment (Slika 4.1.3). Brzo se može videti da se vektori smenjuju prateći slaganje i imaju različite pravce, kao i dužine, u zavisnosti od *n* (0, 1, 2, itd.). Razlike u intenzitetu rezultujućih vektora proizilaze iz razlika u torzionim uglovima među susednim vektorima. U Tabeli 4.3 navedeni su O→Zn vektori ( $\vec{r}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_0$ ), koji predstavljaju elementarne segmente slaganja: *vvo*, *vso*, *svo* i *sso*. Rezultujući vektori ( $\vec{l}_1, \vec{l}_0$ ) su izračunati kroz tri sloja katjona u segmentima i opisuju njihovu međusobnu povezanost. Intenziteti ovih



**Slika 4.1.3.** Šematski prikaz O→Zn veza pomoću  $\vec{r}_2, \vec{r}_1$  i  $\vec{r}_0$  strukturnih vektora (označenih crvenim strelicama). Zbir dužina (intenziteta) njihovih rezultujućih vektora,  $\vec{l}_1, \vec{l}_0$ ; (označeni plavim strelicama) preračunat je u odnosu na *vvo* i naveden radi poređenja sa energijama segmenata slaganja dobijenih iz modela IG<sub>3</sub>, IG<sub>2</sub>, IG<sub>5</sub> i IG<sub>4</sub> [106].



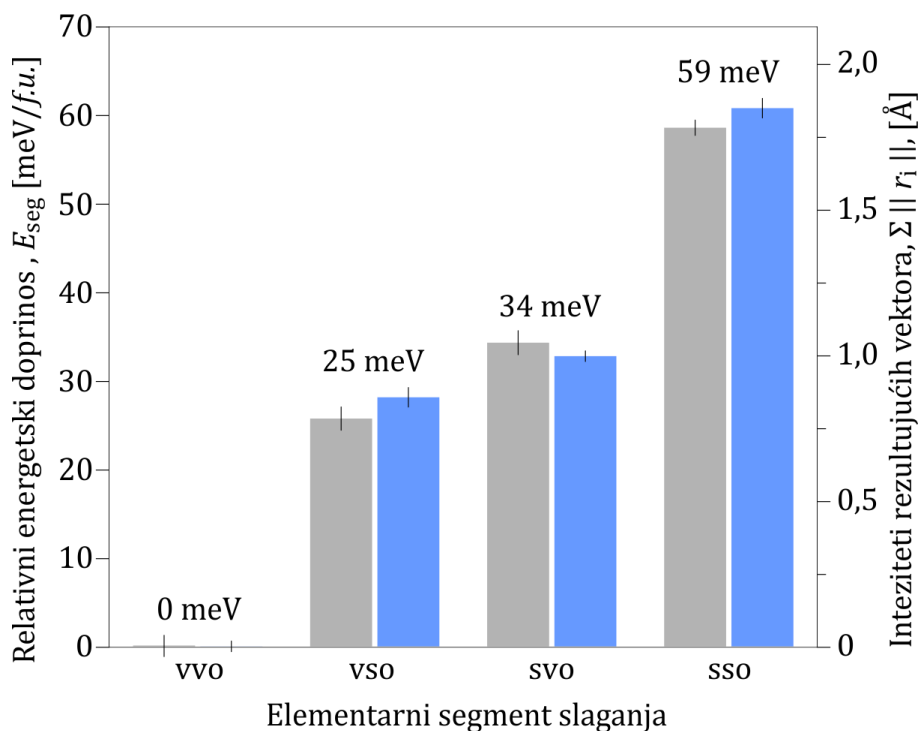
vektora su najmanji u slučaju *vvo* segmenata, gde su im pravci normalni na ravan IG. S druge strane, u segmentima *vso* i *svo*, jedna komponenta je usmerena prema ravni IG, dok je druga skrenuta sa pravca normale na ravan IG. Njihovi intenziteti su, prema tome, veći od vrednosti intenziteta za *vvo*. Zbog u celosti kubnog slaganja *ssv* segmenta, obe komponente su skrenute, a takođe je i zbir njihovih intenziteta najveći. Slično tome što su energije segmenata slaganja date u odnosu na *vvo*, intenziteti rezultujućih vektora takođe su dati u odnosu na *vvo* segment, da bi se dobile normalizovane veličine za pojedinačne segmente slaganja.

Ako se sekvenca slaganja izrazi polarnim vektorima, može se videti da su energije proporcionalne dužinama (intenzitetima) rezultujućih vektora, koji predstavljaju zbir pojedinačnih polarnih  $O \rightarrow Zn$  vektora,  $\vec{r}_i$ , u svakom sloju segmenata. Kako im se pravci menjaju u zavisnosti od sekvence slaganja, a dužine zavise od položaja u odnosu na ravan IG, i njihove rezultante se stoga razlikuju. Energetski doprinos segmenata slaganja u poređenju sa odgovarajućim rezultujućim vektorima prikazan je na Slici 4.1.4. Možemo videti da se njihovi trendovi podudaraju, u okviru standardnih odstupanja, sugerišući da energetski doprinosi ne zavise samo od dužine veza već i od njihove prostorne disperzije. Gradivni strukturni vektori prikazani su na Slici 4.1.3 i Tabeli 4.4.

**Tabela 4.4.** Vektori  $\vec{r}(x, y, z)$  pojedinačnih segmenata slaganja sa intenzitetima rezultujućih vektora  $\vec{l}_0$  i  $\vec{l}_1$ .  $\Sigma(\Delta l_1 + \Delta l_0)$  je zbir relativnih intenziteta u odnosu na *vvo* referentni segment [106].

Sek. segmenta	<i>vvo</i>	<i>vso</i>	<i>svo</i>	<i>ssv</i>
$\vec{r}_2(x_2, y_2, z_2)$	(-0,75, -0,88, -1,63)	(-0,77, 0,87, -1,64)	(-0,67, 0,95, -1,64)	(-0,66, -0,93, -1,65)
$\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$	(-0,58, 0,96, 1,66)	(-0,56, -1,06, 1,62)	(-0,68, 0,95, 1,64)	(-0,70, -0,96, 1,62)
$\vec{r}_0(x_0, y_0, z_0)$	(-1,13, -0,87, -1,63)	(-0,88, -1,06, -1,66)	(-1,04, -0,95, -1,64)	(-1,03, -0,93, -1,66)
$l_1 = \ (\vec{r}_2 + \vec{r}_1)\ $	$1,34 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,00$	$2,33 \pm 0,02$
$l_0 = \ (\vec{r}_1 + \vec{r}_0)\ $	$1,71 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,06$	$1,71 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,06$
$\Sigma(\Delta l_1 + \Delta l_0)$	$0,00 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,07$

\* Sve vrednosti su date u Å.



**Slika 4.1.4.** Poređenje energetskih doprinosa (sivi stubovi) i intenziteta rezultujućih vektora (plavi stubovi) za pojedinačne segmente slaganja. Sve vrednosti su preračunate u odnosu na referentni segment vvo:  $E_{IG3} = 2E_{vvo} = 0$  [106].

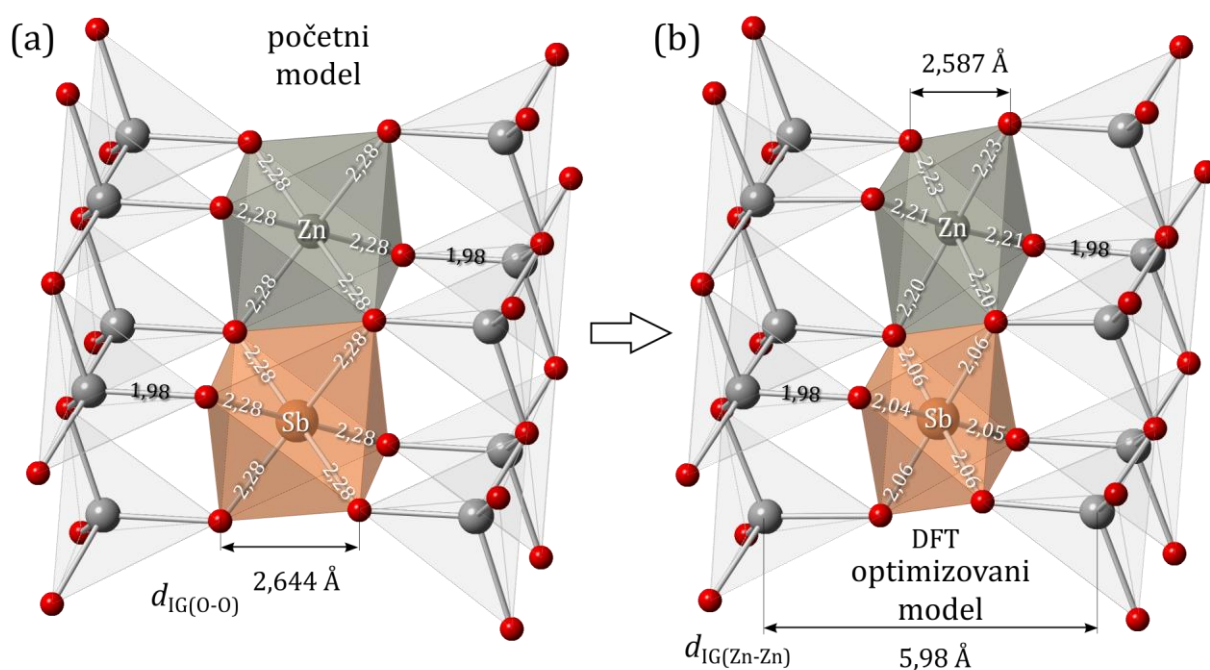
Konačni rezultati analize segmenta slaganja predstavljeni su na Slici 4.1.4. Može se videti da energije konstitutivnih segmenata slaganja (Tabela 4.2) mogu biti direktno povezane sa intenzitetima strukturnih vektora (Tabela 4.4), koji adekvatnije opisuju lokalna vezivanja. Ovaj rezultat pokazuje da je podela (rašćlanjivanje) ukupne energije na njene sastavne delove izvodljiva i da je moguće predvideti nove IG translacije bez potrebe za dodatnim DFT proračunima, što može znatno uštedeti računarsko vreme.

Pogledajmo detaljnije prva tri modela;  $IG_1$ ,  $IG_2$  i  $IG_3$ , koja su eksperimentalno potvrđena u ZnO. Videli smo da kod inverzne operacije  $IG_3$  model dobije maksimalan mogući broj atoma Zn u *hcp* okruženju, pa je samim tim i njegova energija najmanja. Nešto nepovoljnija situacija je kod modela  $IG_2$ , gde je slaganje sa jedne strane heksagonalno, a s druge kubno. Ovo se kažnjava blagim porastom energije koja potiče iz kubnog vso segmenta. Najgora situacija se primećuje u modelu  $IG_1$ , sa kubnim slaganjem katjona na obe strane IG (2 vso segmenta). Ukupne energije ovih IG modela stoga pokazuju obrnuti redosled:  $E_{IG3} < E_{IG2} < E_{IG1}$  u odnosu na njihove izvorne strukture:  $E_{GS2} > E_{GS1} > E_{ZnO}$ .

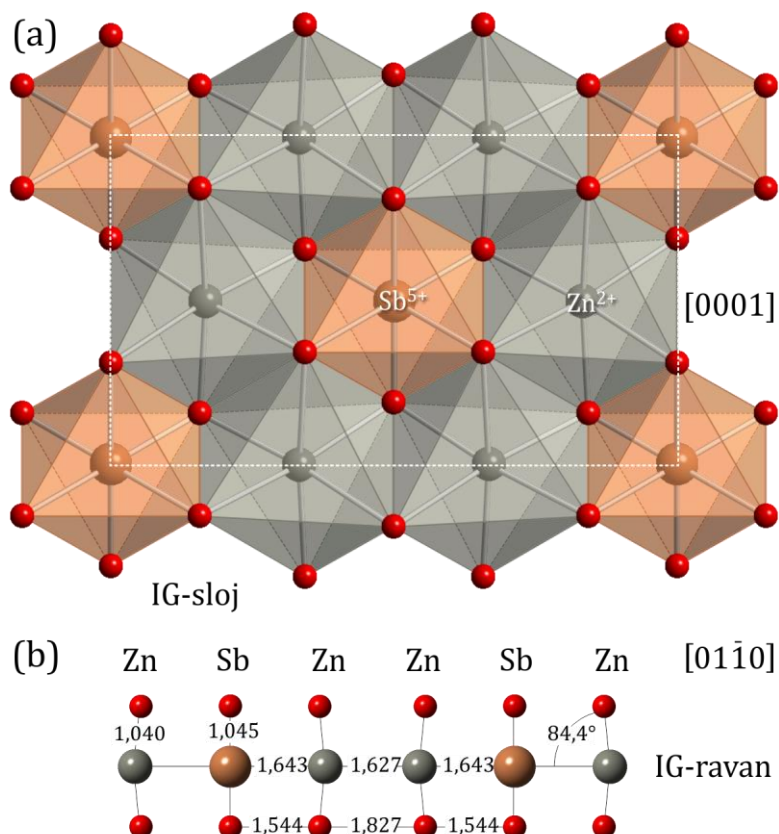
#### Lokalno vezivanje i relaksacije

DFT optimizovani modeli sada se mogu koristiti za izdvajanje finijih strukturnih detalja. Optimizacija superćelija započinje sa jednako udaljenim *cp* slojevima O. U takvoj idealizovanoj geometriji, dužine Zn–O veze tetraedarski koordinisanih atoma Zn su  $\sim 1,98$  Å, dok su (Sb, Zn)–

O dužine veza oktaedarski koordinisanih katjona u ravni IG  $\sim 2,28$  Å (Slika 4.1.5a). Tokom optimizacije, početne strukture trpe jake sabijajuće sile, koje povlače ZnO blokove prema ravni IG. Kao rezultat, dužine veza su smanjene, a oktaedri spljoštjeni. Unutar varijacija, prosečna dužina veza Zn–O u ravni IG je  $2,21 \pm 0,02$  Å, dok je u slučaju Sb–O to  $2,05 \pm 0,01$  Å (Slika 4.1.5b). Periodičnost u ravni prikazana je na Slici 4.1.6a. Pored kompresije, dužine veza u sloju IG se očigledno razlikuju u odnosu na elektronske konfiguracije Zn i Sb, stvarajući periodičnu talasastost (Slika 4.1.6 b). Smanjenje dužina veza neznatno varira za različite IG modele, ali trend kompresije je opšti. Premda je podrešetka O lokalno komprimovana, podrešetka Zn pokazuje proširenje usled inverzije.



**Slika 4.1.5.** Dužine veza u IG sloju (a) pre i (b) posle DFT optimizacije koja rezultira bočnom kontrakcijom (Prilog 3). Karakteristična IG rastojanja  $d_{IG(O-O)}$  i  $d_{IG(Zn-Zn)}$  predstavljaju širinu IG-oktaedra i rastojanje između ravni Zn susednih domena [106].

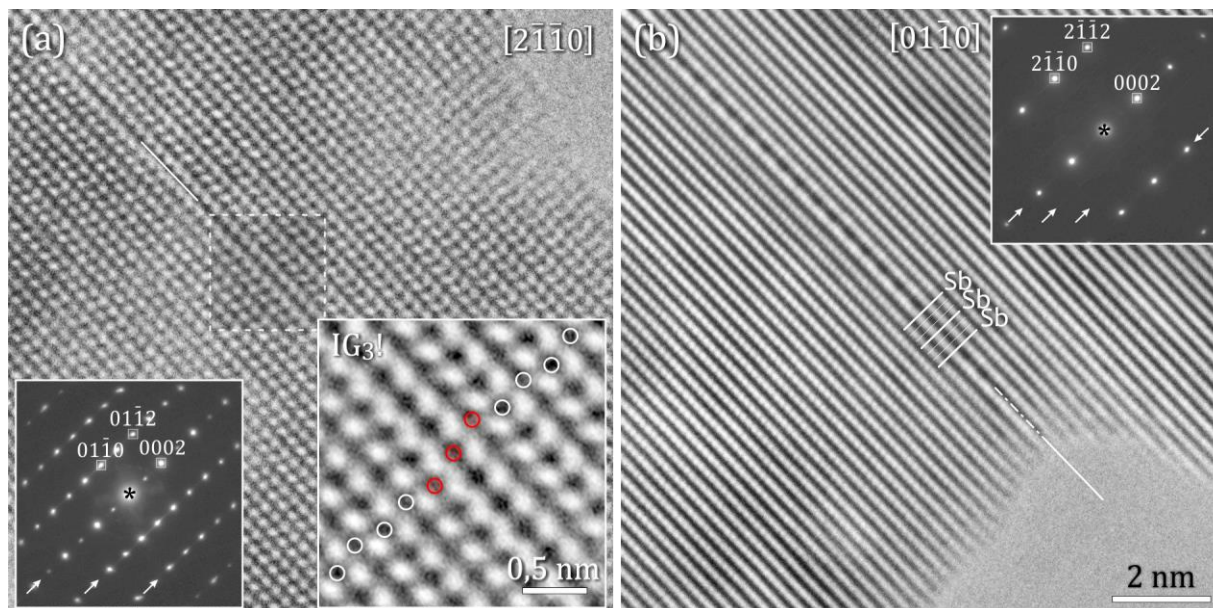


**Slika 4.1.6.** Sb-ukrašeni sloj IG: (a) sloj IG u projekciji [0001] koja prikazuje raspored katjona u vidu saća ( $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Sb}^{5+}$ ). Dužine veza Sb-O su 10% kraće od odgovarajućih dužina veza Zn-O. (b) Talasastost projektovanih dužina veza i torzionih uglova u ravni IG posmatrano u [0110] projekciji [106].

S obzirom na to da je IG<sub>2</sub> jedini model koji je do sada bio poznat za IG(Sb) u ZnO, rezultat ove analize deluje iznenađujuće, postavljajući mnoga pitanja, kao što su: (i) da li se DFT proračunima može verovati, i ako može, (ii) da li su moguće druge translacije za IG(Sb) u ZnO, i (iii) da li su IG pravilno tumačene u prošlosti? Da bi se odgovorilo na ova pitanja, IG u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranom ZnO se moraju preispitati, kao i literatura, u vidu nedostataka ili pogrešnih interpretacija.

#### HRTEM analiza IG

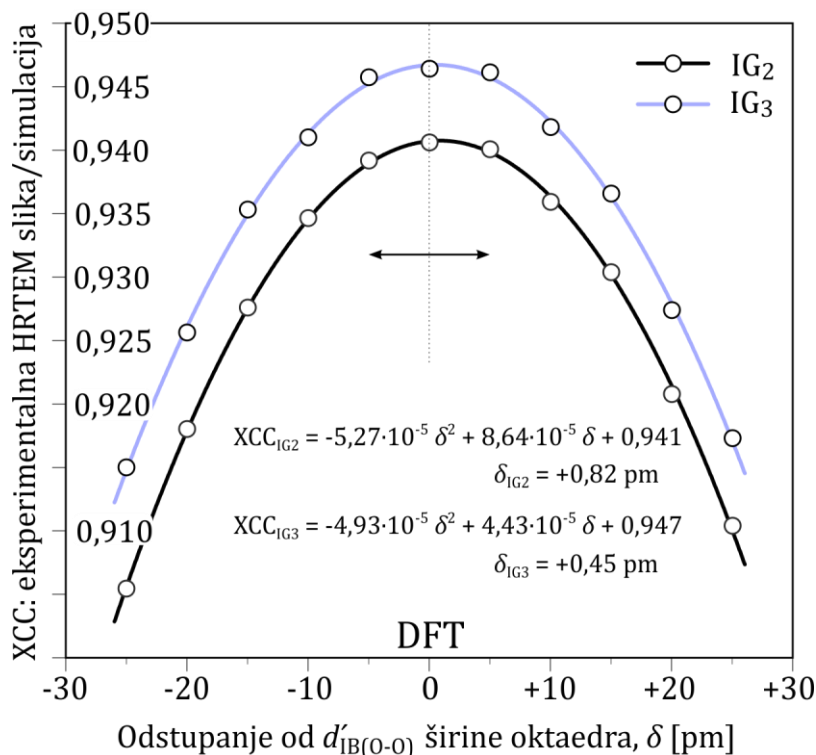
Translaciona stanja *b*-IG sistematično su ispitivana u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranoj keramici ZnO primenom kvantitativne HRTEM analize. Dok je raspored katjona u ravni IG prikazan u projekciji [0110] [25], konfiguracije slaganja se najbolje proučavaju u projekciji [2110].



**Slika 4.1.7.** HRTEM studija IG u  $Sb_2O_3$  dopiranom ZnO prikazanom u dve niskoindeksne kristalografske projekcije: (a)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  i (b)  $[01\bar{1}0]$ , sa odgovarajućim elektronskim difrakcijama. IG se identifikuju bočnim širenjem koje nastaje zbog inverzije. Crne tačke na HRTEM slikama odgovaraju kolonama katjona, koje omogućava praćenje slaganja pod (a) i rasporeda katjona pod (b). Izbliza HRTEM slika u  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  projekciji prikazuje  $IG_3$  konfiguraciju slaganja, koja ranije nije bila poznata za Sb [106].

Zrna ZnO, koja su u blizini ovih kristalografskih orijentacija, pretražena su za IG i orijentisana u odgovarajuće projekcije. U slučaju kada je orijentacija kristala na pola puta između dve zone, tada se mogu postići obe projekcije. Sistematičnim ispitivanjem svih zrna ZnO, u tankom delu uzorka bio je identifikovan veći broj IG, pogodnih za dalju analizu. (Slika 4.1.7). Dok je bilo samo prisustvo Sb u ravni IG bilo potvrđeno EDS analizom, uređenje katjona u ravni IG u projekciji  $[01\bar{1}0]$  (Slika 4.1.7b) ukazuje na karakterističan odnos 1:2, tipičan za  $IG(Sb)$  [25]. Posebna pažnja posvećena je IG pronađenim u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , zbog važne informacije o translacionom stanju IG. HRTEM slike su bile snimljene u blizini Šercerovog fokusa, gde se kolone katjona vide kao crne tačke u tankom delu kristala. Katjonska sekvencija, a time i tip translacije na IG, može se lako identifikovati prateći ove tačke preko ravni IG. Analiza slaganja nekoliko različitih IG otkrila je iznenađujuću činjenicu. Umesto dvostruke *ccp* sekvence, koja odgovara očekivanom  $IG_2$  modelu [25], mnogo češće primećujemo jednu *ccp* sekvencu katjona preko IG (Slika 4.1.7a), koja odgovara  $IG_3$  modelu. Ovaj rezultat podržava DFT analizu, pokazujući da je  $IG_3$  najstabilnija struktura.

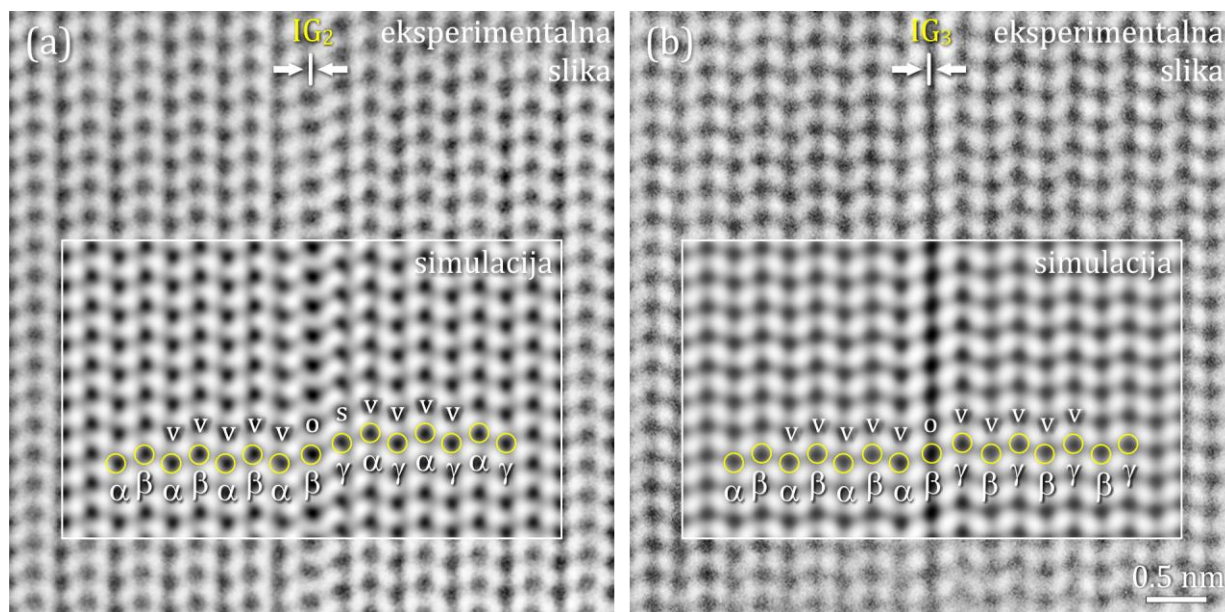




**Slika 4.1.8.** Određivanje eksperimentalne relaksacije IG kvantitativnim podudaranjem sa simulacijama HRTEM slike za različite širine oktaedarskog sloja IG. Koeficijenti unakrsne korelacije (XCC), izračunati između eksperimentalnih HRTEM slika i simulacija zasnovanih na modelu, u odnosu na IG relaksaciju  $d_{IG(0-0)} + \delta$  za IG<sub>2</sub> (crna parabola) i IG<sub>3</sub> (plava parabola).  $d_{IG(0-0)}$  širine DFT optimizovanih modela korišćene su kao referentne (0 pm) odakle su generisani modeli sa različitim širinama IG-sloja, kako bi se uporedili sa eksperimentalnim slikama. XCC zavisnosti su predstavljene paraboličnim funkcijama odstupanja  $\delta$ . Njihovi maksimumi određuju eksperimentalne širine IG-sloja  $d_{IG(0-0)} + \delta$  za dve strukture, pokazujući blago odstupanje od referentnih DFT vrednosti ka pozitivnim  $\delta$  vrednostima;  $\delta_{IG2} = +0,82 \text{ pm}$  i  $\delta_{IG3} = +0,45 \text{ pm}$  [106].

#### Kvantitativna HRTEM analiza IG modela

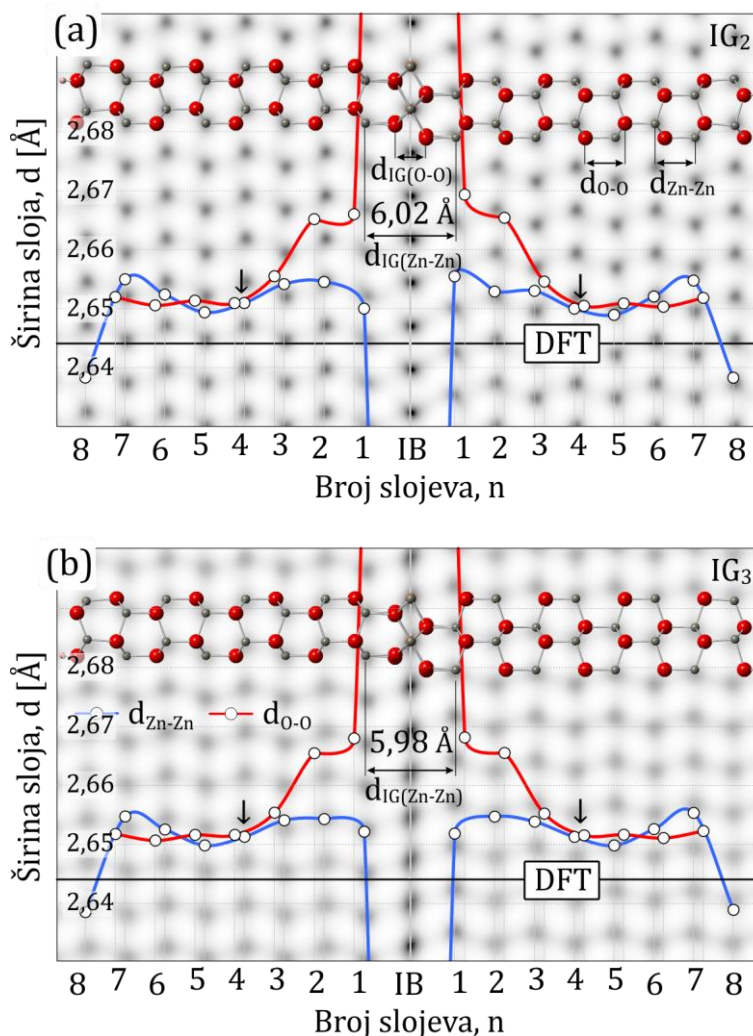
Na dalje će biti razmatrana samo dva eksperimentalno potvrđena IG modela, IG<sub>2</sub> [25] i IG<sub>3</sub> (ovaj rad). Zbog polarnosti strukture ZnO, sve karakteristike kontrasta na HRTEM slikama su delokalizovane i IG relaksacija se ne može meriti direktno [25]. Umesto toga, to se može postići unakrsnom korelacijom eksperimentalnih HRTEM slika sa simulacijama zasnovanim na modelu. Da bi se korelacija primenila, neophodno je prilagoditi geometriju u čistim ZnO domenima, parametrima DFT optimizovane jedinične ćelije ZnO, što omogućava da se simulirane i eksperimentalne slike mogu upoređivati. Da bi se odredile eksperimentalne  $d_{IG(0-0)}$  širine za obe identifikovane IG translacije (IG<sub>2</sub> i IG<sub>3</sub>), za referentne vrednosti korišćene su  $d_{IG(0-0)}$  vrednosti DFT optimizovanih modela. Zatim je, u cilju pronalazjenja eksperimentalne vrednosti, za svaki model generisano 10 dodatnih modela oduzimanjem ili dodavanjem razmaka od 2,5 pm sa obe strane ravni IG, od kojih je svaki proizveo različite širine oktaedarskog IG-sloja. Modeli su pokrivali opseg  $d_{IG(0-0)}$  širine od -25 do +25 pm sa korakom



**Slika 4.1.9.** HRTEM slike dva eksperimentalno uočena tipa IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom ZnO, snimljene u  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  projekciji, sa sekvencama slaganja koje odgovaraju (a)  $\text{IG}_2$  i (b)  $\text{IG}_3$  konfiguracijama; isečci (uokvireno) su simulirane HRTEM slike zasnovane na DFT optimizovanim  $\text{IG}_2$  i  $\text{IG}_3$  modelima. Slaganje katjona je navedeno iznad sekvence (žuto) [106].

od 5 pm za odstupanja ( $\delta$ ) od DFT referentne vrednosti. Na osnovu ovih modela izračunate su simulirane slike i upoređene sa eksperimentalnim HRTEM slikama. Dobijene XCC vrednosti prikazane u funkciji  $\delta$  sugerišu paraboličnu zavisnost, prikazanu na Slici 4.1.8. Vertikalni XCC pomak (0,941 za  $\text{IG}_2$  naspram 0,947 za  $\text{IG}_3$ ) ne igra značajnu ulogu u određivanju eksperimentalnih  $\delta$  vrednosti i zavisi od kvaliteta HRTEM slika. Maksimumi XCC funkcija,  $\delta|_{d\mathcal{F}(\delta)/d\delta=0}$ , ukazuju na eksperimentalnu  $d_{\text{IG}(0-0)}$  kontrakciju, koja se u oba slučaja gotovo savršeno podudara sa referentnim vrednostima za  $\text{IG}_2$  i  $\text{IG}_3$  dobijenim DFT proračunima. Odstupanja od +0,82 pm za  $\text{IG}_2$  i +0,45 pm za  $\text{IG}_3$ , izračunata izvođenjem paraboličnih funkcija, pokazuju blago sistematsko potcenjivanje  $d_{\text{IG}(0-0)}$  vrednosti od strane DFT proračuna, ali ove vrednosti su daleko ispod praga tačnosti (>5 pm) za kvantitativne HRTEM metode [109].

HRTEM slike  $\text{IG}_2$  i  $\text{IG}_3$  struktura, koje su uočene u Sb dopiranom ZnO, sa superponiranim slikama simulacija DFT optimizovanih modela, prikazane su na Slici 4.1.9. Katjoni na HRTEM slikama koreliraju sa crnim tačkama u datim elektronsko–optičkim uslovima, što olakšava uočavanje katjonske IG translacije. Dobro podudaranje između eksperimentalnih HRTEM slika i simulacija zasnovanih na DFT optimizovanim modelima, za oba IG modela, je izvanredno i u potpunosti potvrđuje validnost DFT predviđanja. Svi bitni strukturni detalji, kao što su sekvenca slaganja i bočno proširenje IG–sloja, dobro su reprodukovani. To nam daje pouzdanost da na osnovu tih podudarnosti teorijskih vrednosti sa eksperimentalnim analiziramo dalje strukturne elemente direktno iz DFT optimizovanih modela ispod praga tačnosti eksperimentalne metode ( $\sim 5$  pm, odn. 1 bohr).



**Slika 4.1.10.** Zavisnost  $d_{Zn-Zn}$  i  $d_{O-O}$  širina od rastojanja od ravni IG ( $n$ ) u DFT optimizovanim: (a)  $IG_2$  i (b)  $IG_3$  modelima. HRTEM slike u pozadini olakšavaju identifikaciju atomskih položaja. Puna crna linija je referentna vrednost  $d_{O-O}$  (2,644 Å) DFT optimizovane jedinične ćelije ZnO [106].

Pre kvantifikacije strukturnih karakteristika, potrebno je razmotriti kolika je zapravo tačnost DFT optimizovanih modela. Ovo je najbolje definisano razlikom između O–O širina u sredini ZnO domena ( $d_{O-O}^{\circ} |_{n/2}$ ) u optimizovanim superćelijama i u optimizovanoj jediničnoj ćeliji vurtit ZnO ( $d_{O-O}^{\circ}$ ). Za  $n=8$  superćelije,  $d_{O-O}^{\circ} |_{n/2} = 2.651$  Å. Slika 4.1.10 ilustruje variranja u širinama slojeva sa njihovim udaljavanjem od sloja IG (kod  $n=0$ ). Veća odstupanja se primećuju u podrešetki O koja pokazuje efektivno širenje od  $\sim 2,0$  pm u poređenju sa referentnom vrednošću  $d_{O-O}^{\circ}$  neposredno nakon IG–sloja ( $n=1$ ). Ta ekspanzija se smanji na  $\sim 0,6$  nm posle četvrtog Zn–O sloja ( $n=4$ ) i ostaje konstantna prema terminaciji superćelije (unutar  $\pm 0,1$  pm). Odstupanja u podrešetki Zn su generalno manja ( $\pm 0,6$  pm) i ostaju relativno konstantna kroz čitavu superćeliju. Varijacije u širini slojeva ( $d$ ) verovatno su posledica ekspanzivnih sila izazvanih visoko naelektrisanim katjonima u ravni IG i prisustva vakuuma, potrebnog zbog kompenzacije obrnute r–r polarnosti. Ovi granični efekti su odgovorni za širenje delova čistog ZnO na  $d_{O-O}^{\circ} |_{n/2}$ . U poređenju sa  $d_{O-O}^{\circ} = 2.644$  Å DFT optimizovanog ZnO, odstupanje od  $+0,6$  pm



za oba IG modela je ispod ciljane preciznosti od <1 pm, što predstavlja i donju granicu tačnosti optimizovanih DFT modela. Asimetrija u širini sloja u D- domenu u IG<sub>2</sub> modelu je rezultat prisustva *ovs* segmenta u poređenju sa L-domenom ili IG<sub>3</sub> modelom, gde imamo niskoenergetske segmente slaganja *vvo* i *ovv* sa obe strane IG.

Relaksacija na IG se obično karakterizuje takozvanim IG-proširenjem [17,25], koje se primećuje u katjonskoj podrešetki, preko ravni IG, zbog g-g inverzije, kroz koju se atomi Zn premeštaju sa tetraedarskih mesta tip-I na tip-II. U geometrijskom smislu, neto širenje podrešetke Zn,  $\Delta_{IG(Zn-Zn)}$ , odgovara dvostrukom parametru *u* i  $d_{IG(Zn-Zn)} = (\frac{1}{2} + 2u) d_c = 6.582 \text{ \AA}$ , dok je  $d_{IG(O-O)} = \frac{1}{2} d_c = 2.604 \text{ \AA}$ , izraženo kroz parametre jedinične ćelije ZnO [108]. Na stvarnim IG, gde su oktaedarski slojevi IG spljošteni (tj.  $d_{IG(O-O)} < \frac{1}{2} d_c$ ), IG-proširenja su manja. S obzirom na tačnost optimizacije, IG-proširenja se mogu direktno proceniti iz DFT optimizovanih modela. Širine IG dobijene kvantitativnom HRTEM analizom i DFT optimizacijom, normalizovane na parametre jedinične ćelije ZnO, navedene su u Tabeli 4.4 i upoređene sa vrednostima iz literature.

**Tabela 4.4.** Eksperimentalne i izračunate IG širine,  $d_{IG(Zn-Zn)}$ , za IG<sub>2</sub> i IG<sub>3</sub> modele, u poređenju sa eksperimentalnim i teorijskim podacima iz literature. Proširenje  $\Delta_{IG(Zn-Zn)}$  i kontrakcija  $\Delta_{IG(O-O)}$  podrešetke izraženi su u frakcijama *c*-parametra ZnO ( $c = 5,207 \text{ \AA}$ ) [108] kroz sledeće relacije:  $\Delta_{IG(Zn-Zn)} = [d_{IG(Zn-Zn)} - c] / c$  i  $\Delta_{IG(O-O)} = \Delta_{IG(Zn-Zn)} + 0.5 - 2u$  [106].

IG model: metoda	$d_{IG(Zn-Zn)}$ [Å]	$\Delta_{IG(Zn-Zn)}$	$\Delta_{IG(O-O)}$	<i>u</i> *	referenca
IG <sub>2</sub> : HRTEM	6,46	+0,24	-0,024	0,382	MekKoj i sar. [22]
q-HRTEM	6,05 ± 0,05	+0,162	-0,102	0,382	Rečnik i sar. [25]
HAADF-STEM	5,99 ± 0,04	+0,150	-0,113	0,382	Jankovič i sar. [17]
q-HRTEM	6,03 ± 0,05	+0,158	-0,105	0,382	ovaj rad (Slika 4.1.8)
DFT ploča	6,12	+0,175	-	-	Jankovič i sar. [17]
DFT periodičan	6,03	+0,158	-	-	Jankovič i sar. [17]
DFT vakuum	6,02 ± 0,01	+0,156	-0,102	0,379	ovaj rad (Slika 4.1.10a)
IG <sub>3</sub> : DFT vakuum	5,98 ± 0,01	+0,148	-0,110	0,379	ovaj rad (Slika 4.1.10b)
q-HRTEM	5,99 ± 0,05	+0,149	-0,115	0,382	ovaj rad (Slika 4.1.8)

\* *u* vrednosti DFT optimizovanih modela nisu poznate u ref. [17], pa je dato samo proširenje  $\Delta_{IG(Zn-Zn)}$ .

Unutar tačnosti kvantitativne HRTEM (±5 pm) i DFT metoda (±1 pm), proširenja podrešetke Zn,  $\Delta_{IG(Zn-Zn)}$  za IG<sub>2</sub> i IG<sub>3</sub> modele su +81 pm i +77 pm, dok odgovarajuće kontrakcije podrešetke O,  $\Delta_{IG(O-O)}$ , iznose -53 pm i -57 pm. Veća vrednost IG proširenja u slučaju IG<sub>2</sub> modela, može se pripisati prisustvu *ccp* sekvence (*vso*) i u skladu je sa većim dužinama veza u sfaleritnoj modifikaciji ZnO.

### 4.1.3 Diskusija rezultata

IG su hemijski indukovani defekti rasta koji nastaju kao rezultat dvodimenzionalne topotaksijalne reakcije između ZnO i različitih oksida metala (dopanata), duž bazalne ili piramidalne ravni, i stoga su sjajan model sistem za proučavanje nastanka planarnih defekata sa različitim dopantima. U ovom potpoglavlju su analizirane IG(Sb), koje su dovođene u vezu sa različitim fizičkim pojavama, uključujući kontrolu rasta zrna ZnO [3-6], nelinearnu provodljivost [1,2,7,8], transport elektrona i fonona [167], a nedavno i piezotronske efekat [104,105] i provodljivost p-tipa u ZnO [9,11-14,17], koji za sada još nisu objašnjeni.

Svi ovi fenomeni potiču iz još uvek nerazjašnjenih interakcija u strukturi kvantnih jama IG, pa je poznavanje njihove strukture na atomskom nivou neophodno za tumačenje njihove prirode. Čitave dve decenije vladalo je mišljenje da je struktura IG(Sb) rešena još 2001. godine, kada su Rečnik *i sar.* [25] kvantitativnom HRTEM analizom utvrdili translaciono stanje kao i lokalni hemijski sastav ovih IG. Od tada se njihov model smatra jedinim verodostojnim za strukturu IG(Sb) [17]. Model se zasniva na jednoj GS (GS<sub>1</sub>) u sekvenci podrešetke O, dok su u drugim sistemima (In<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) različite grupe istraživača objavile model koji potiče od dvostruke GS (GS<sub>2</sub>) [82,83,91-95,101,102], ili iznenađujuće, čak i od čistog vurcica u slučaju Mn<sup>3+</sup> dopiranog sistema [96].

Da bi se ispitala termodinamička stabilnost IG(Sb), Rečnikov model je bio uključen, zajedno sa četiri druga IG modela, zasnovana na poznatim devijacijama (GS) od redovnog slaganja u vurcitoj strukturi [158]. Polazeći iz tih izvornih struktura GS, inverzija je postignuta premeštanjem Zn<sup>2+</sup> iz tetraedarskih mesta tip-I u tip-II u okviru fiksne podrešetke O [3,25,106]. Sve translacije su izvedene na osnovu DFT optimizovanog ZnO, kako bi se uštedelo računarsko vreme potrebno za optimizaciju superćelija. Prilikom konstruisanja, zadržana je i ista širina O-O sloja za oktaedarski sloj IG, kao širina O-O sloja za tetraedarske slojeve u ZnO domenima u superćelijama. Svi IG modeli su zatim optimizovani pomoću DFT proračuna. Suprotno očekivanjima, utvrđeno je da objavljeni IG<sub>2</sub> model [25], koji proizilazi iz GS<sub>1</sub>, nije najstabilniji među razmatranim modelima. DFT proračuni su pokazali da IG<sub>2</sub> ima drugu najnižu energiju i da model IG<sub>3</sub>, koji proizilazi iz GS<sub>2</sub>, ima najnižu energiju od svih modela za IG(Sb). Ukupna energija modela IG<sub>3</sub> je za 24,3 meV/f.u. niža od ukupne energije do sada važećeg IG<sub>2</sub> modela. Ovaj rezultat je bio iznenađenje jer je energija formiranja polazne GS<sub>2</sub> gotovo dvostruko veća od energije formiranja GS<sub>1</sub> [158], pa je stoga i njihova učestalost u materijalu relativno niska. Kako se ovo može objasniti?

Zabeleženo je nekoliko GS zajedno sa IG tokom sistematskog pretraživanja uzoraka ZnO dopiranih sa Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uključujući i njihove prelaze iz vurcica u GS, kao i prelaze iz jednog tipa GS u drugi. Ovo je dalo dovoljno podataka za analizu sekvenci slaganja na GS, kao i IG. Prema teorijskoj, DFT studiji Jana *i sar.* [158], u vurcitom ZnO, termodinamički najpovoljniji tip među svim GS je GS<sub>1</sub>, koji sadrži jedan *ccp* sloj. Bilo koja druga GS, koja uključuje dodatne *ccp* sekvence, ima srazmerno višu energiju formiranja i posledično je manje učestala. U saglasnosti sa objavljenim energijama formiranja [158], HRTEM studija izvedena u okviru ove disertacije, potvrđuje da su GS<sub>1</sub> najčešće u ZnO, dok su GS<sub>2</sub> manje zastupljene. Kada se GS nalaze unutar kristala ZnO, prilično je jednostavno rešiti njihove odnose sa vurcitom kao i međusobne odnose, a time i mehanizme formiranja, kao što je prikazano u potpoglavlju 3.3. Otkriveno je da, za

razliku od GS<sub>1</sub>, koje mogu da nastanu direktno iz vurcita, GS<sub>2</sub> to ne mogu, što objašnjava njihovu znatno manju učestalost. Razlog zašto se GS<sub>2</sub> uvek indirektno formiraju iz GS<sub>1</sub>, a ne iz vurcita, leži u činjenici da je energetski manje zahtevno uklanjanje/umetanje *cp* ravni sa dva uzastopna  $\frac{1}{3}$  [01 $\bar{1}$ 0] smicanja, umesto jednog punog  $\frac{2}{3}$  [01 $\bar{1}$ 0] smicanja odjednom. Pokazalo se da uklanjanje ili umetanje *cp* ravni u *hcp* sekvenci, daje uvek isti rezultat, pa im se ne može pripisati ekstrinzična ili intrinzična priroda, međutim, s druge strane, mehanizam njihovog formiranja je evidentan kada su GS u fizičkoj vezi sa domaćinom (vurcitom). Pregledom ovih odnosa, na HRTEM slikama, primećujemo da su GS<sub>1</sub> uvek ekstrinzične, dok su GS<sub>2</sub> po svojoj prirodi intrinzične. Drugi tipovi GS, koje su predvideli Jan *i sar.* [158], u okviru ove disertacije nisu primećeni.

Razmotrimo sada zašto je veća verovatnoća za nastanak IG<sub>3</sub>, koje nukleiraju na mnogo ređim GS<sub>2</sub>, a koje imaju višu energiju formiranja. Odgovor leži u katjonskim sekvencama IG i energetskim doprinosima njihovih strukturnih segmenata. U teorijskoj studiji GS, Jan *i sar.* [158], identifikovali su vezu između povećanja ukupne energije i broja takozvanih kubnih veza, koje su definisane načinom na koji su katjoni povezani sa svojim susedima. Kada se isti pristup primeni na IG, može se primetiti da operacija inverzije u potpunosti premešta originalnu katjonsku sekvencu izvornih (GS) struktura na način da sada IG<sub>3</sub>, koja je nastala iz energetski nepovoljnije GS<sub>2</sub> sa dve *ccp* sekvence, ima samo jednu *ccp* sekvencu u konačnoj IG konfiguraciji, i shodno tome najnižu ukupnu energiju od svih IG modela. S druge strane, IG<sub>2</sub> dobija jednu dodatnu *ccp* sekvencu u svojoj katjonskoj podrešetki u odnosu na izvornu GS<sub>1</sub>, i samim tim ima višu ukupnu energiju u poređenju sa IG<sub>3</sub>. Struktura IG<sub>3</sub> stoga sadrži dve uzastopne *ccp* sekvence u podrešetki O, što odgovara dvostrukoj GS (GS<sub>2</sub>), dok IG<sub>2</sub> sadrži samo jednu *ccp* sekvence u podrešetki O (GS<sub>1</sub>). Inverzijom se katjoni reorganizuju na način da IG<sub>3</sub> kao rezultat ima samo jedno *ccp* slaganje u katjonskoj podrešetki, dok IG<sub>2</sub> stiče dva. Mnogo je gora situacija za IG<sub>1</sub>, koja nakon inverzije dobija čak tri *ccp* sekvence u podrešetki katjona, iz nijedne u izvornoj strukturi vurcita. Za sistem koji sadrži GS i IG, termodinamički je, dakle, najpovoljnija kombinacija GS<sub>1</sub> (+15 meV/*f.u.*) i IG<sub>3</sub> (0 meV/*f.u.*), umesto energetski skupljih GS<sub>2</sub> (+31 meV/*f.u.*) i IG<sub>2</sub> (+24 meV/*f.u.*). Drugim rečima, prelaz GS<sub>2</sub> → IG<sub>3</sub> efikasnije smanjuje ukupnu energiju sistema od prelaza GS<sub>1</sub> → IG<sub>2</sub>, pa je stoga mnogo verovatnije da će se IG<sub>3</sub> formirati, sve dok u materijalu postoje GS<sub>2</sub>. U studiji nukleacije IG, Rečnik *i sar.* [3] pokazali su da u ZnO keramici dopiranoj sa Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, svako zrno ZnO sadrži po jednu IG, koja je obično ona koja se prvo formira. Stoga, ukoliko je GS<sub>2</sub> prisutna u zrnu ZnO, IG<sub>3</sub> je odmah preferentni tip. HRTEM istraživanja, sprovedena u okviru ove disertacije, pokazala su da su GS<sub>2</sub> zaista prisutni u vurcitnom ZnO, ali su izuzetno retki. Međutim, iz gore navedenih razloga, GS<sub>2</sub> bi uvek bila omiljeno mesto za stvaranje IG, čak i kada u okolini ima mnoštvo GS<sub>1</sub>. S druge strane, IG<sub>2</sub> se statistički takođe mogu lakše formirati zbog obilja GS<sub>1</sub>.

Osvrnimo se sada na tumačenja konfiguracija IG u prethodnim studijama. Prve mrežne slike IG u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranom ZnO objavili su Kim i Gu [18], koji su pretpostavljali njihovu nukleaciju bez dopanata. Usled nejasnoća kod određivanja atomskih položaja na njihovim eksperimentalnim slikama, pokušaj određivanja tipa IG translacije bio je neuspešan. Ipak, bočnim relaksacijama, koje su izvodili da bi odredili eksperimentalnu širinu IG, izmerili su kontrakciju rešetke od -57 pm u IG području, što savršeno odgovara kontrakciji translacije koja se može videti iz njihovih slika i koja odgovara strukturi IG<sub>3</sub>. S druge strane, u proučavanju

IG(Sb), MekKoj *i sar.* [22] predstavili su drugu, IG<sub>2</sub> konfiguraciju, sa bočnim pomeranjem katjona od +0,24 c. Ova vrednost je blizu geometrijske širine oktaedarskog IG-sloja (1-2u) bez relaksacije, pa se može pretpostaviti da oni nisu primenili nikakvu mrežnu relaksaciju u svom modelu da bi odredili eksperimentalnu IG relaksaciju. Takođe, autori nisu uočili razliku između njihove IG i IG strukture kod Kima i Gua. Koristeći 3D rekonstrukciju strukture IG kvantitativnom HRTEM analizom IG(Sb), iz dve niskoindeksne kristalografske projekcije, Rečnik *i sar.* [25] su konačno rešili lokalnu strukturu i hemijski sastav IG<sub>2</sub> konfiguracije. Njihova relaksacija podrešetki Zn i O se savršeno podudaraju sa vrednostima iz analize u okviru ove disertacije, kao što je prikazano u Tabeli 4.4. Ostali strukturni detalji, kao što je talasastost O, usled sačastog uređenja atoma Sb<sup>5+</sup> and Zn<sup>2+</sup> u ravni IG, što je jasno vidljivo na njihovim eksperimentalnim slikama, dobro su reprodukovani u DFT optimizovanim strukturama u okviru ove disertacije (npr. Slika 4.1.5d). Međutim, poput MekKoja *i sar.*, ni oni nisu bili svesni da je struktura IG kod Kima i Gua imala drugačije slaganje, pa je stoga ova misterija ostala. Deceniju kasnije, IG<sub>2</sub> model je korišćen u sistematskoj HAADF-STEM i DFT studiji Jankovića *i sar.* [17], koji su istraživali IG(Sb) u nanoštapićima ZnO povodom njihove uloge u provodljivosti p-tipa ZnO. Ako se njihove eksperimentalne slike bolje pogledaju (Sliku 1.1.6), čini se da su oni, umesto IG<sub>2</sub>, koji su razmatrali u svojoj DFT analizi IG(Sb), u stvari imali IG<sub>3</sub>, što objašnjava zašto su izmerili nešto niže eksperimentalno širenje podrešetke Zn u poređenju sa sopstvenim DFT rezultatima. Njihovi rezultati zapravo pružaju drugi, mada dosad neprimećen, eksperimentalni dokaz o postojanju translacije IG<sub>3</sub> u Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopiranom ZnO. Veća stabilnost slaganja IG<sub>3</sub> dalje je potvrđena kristalografskom studijom homologne faze Sb<sup>1/3</sup>Zn<sup>1/3</sup>·GaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>3</sub> Garlinga *i sar.* [29], koji su Ritveldovom XRD analizom monokristala, u kombinaciji sa HAADF-STEM analizom, pokazali da slaganje u g-g delovima IG u njihovoj fazi odgovara slaganju IG<sub>3</sub>, mada nisu primetili da se njihova sekvenca bitno razlikuje od sekvence IG MekKoja *i sar.* [22] i Rečnika *i sar.* [25]. Njihova IG struktura je ista kao i kod mnogih drugih dopanata, uključujući In<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Sn<sup>4+</sup> [82,83,85,91-95]. Oni su takođe pokazali da se g-g inverzija postiže ugrađivanjem jona Sb<sup>5+</sup> and Zn<sup>2+</sup> u istom odnosu kao što su predložili Rečnik *i sar.* [25] i Jankovič *i sar.* [17,28], dok su r-r inverzije u njihovoj fazi stabilizovali slojem Ga<sup>3+</sup>.

U kontekstu savremenih istraživanja Sb dopiranog ZnO, studija predstavljena u ovoj disertaciji je od velike važnosti sa aspekta stabilnosti IG uopšte, što pokazuje da su IG u ZnO termodinamički stabilni hemijski indukovani planarni defekti, koji predstavljaju pripremnu fazu za formiranje slojevitih struktura [29] i kao takvi značajno modifikuju fizička svojstva ZnO [17]. Još uvek nije jasno koja je tačno uloga IG u fizičkim fenomenima kao što su provodljivost p-tipa, rasejanje fonona, provodljivost elektrona, kao i nedavno izmereni piezotronske efekti, ali ipak, razumevanje njihove elektronske strukture predstavlja važan korak ka objašnjavanju ovih pojava.

## 4.2 Inverzne granice u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO

U ovom poglavlju razmatrana je struktura i hemija bazalnih IG u SnO<sub>2</sub> dopiranoj keramici ZnO pomoću naprednih metoda elektronske mikroskopije koje će biti korišćene za identifikaciju strukture međupovršina i još uvek nerešenog uređenja katjona na atomskom nivou. Eksperimentalne studije dopunjene su strukturnim modelovanjem i *ab initio* proračunima baziranih na teoriji funkcionala gustine, kako bi se utvrdio najstabilniji raspored katjona u sloju IG.

### 4.2.1 Eksperimentalna procedura

Metodologija istraživanja kod rešavanja IG(Sn) je prilagođena da bi se dobila informacija o uređenju katjona u ravni IG, koje je ostalo nerešeno u prethodnim studijama. Taj zadatak je eksperimentalno vrlo zahtevan jer praktično traži identifikaciju pojedinačnih atoma u ravni IG iz više kristalografskih projekcija. U tu svrhu primenjene su savremene metode snimanja, kao što su metode skenirajuće elektronske mikroskopije: HAADF-STEM i ABF-STEM. Eksperimentalni rezultati podržani su rezultatima DFT proračuna pretpostavljenih modela.

#### *Priprema uzoraka*

Uzorci keramike ZnO dopirani sa SnO<sub>2</sub> i Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pripremljeni su mešanjem oksidnih prahova i sinterovanjem 2 sata na 1200 °C. Dodatak SnO<sub>2</sub> u ZnO deluje kao modifikator rasta zrna [6], dok je Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dodat zbog uloge efikasnog jonskog provodnika [175]. On povećava električnu otpornost granica zrna u varistorima, formiranjem tečne faze koja podstiče procese difuzije i potpomaže razvoj mikrostrukture. Detalji o pripremi uzorka nalaze se u ref. [35]. Tablete su isečene i polirane, a njihovi preseki nagrizeni su u razblaženoj HCl, da bi se razotkrila njihova mikrostruktura. Uzorci su naprašeni ugljenikom, radi poboljšanja provodljivosti. TEM uzorci su pripremljeni standardnim postupkom opisanim u potpoglavlju 3.1.2.

#### *Elektronska mikroskopija*

Za posmatranje IG u mikrostrukтури, korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM; *JSM-5800*, *Jeol Inc.*, Tokio, Japan). Ispitivanja transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) izvršena su pomoću FEG-TEM (*JEM-2010F*, *Jeol Inc.*, Japan) ultra visoke rezolucije, koji radi na 200 keV. Mikroskop je opremljen sa Si(Li) EDS detektorom (*Link ISIS 300*, *Oxford Instruments*, Engleska), koji je korišćen za snimanje EDS spektara za kvantifikaciju Sn u IG sloju. Eksperimentalne HRTEM slike snimljene su u tankoj kristalnoj foliji kod Šercerovog fokusa i prvog inverznog propusnog pojasa sa direktnim kontrastom na atomskim kolonama, za rešavanje uređenja katjona u IG. Simulacije slika izvedene su pomoću metode višestrukih kriški (EMS program [111]) za skup elektronsko-optičkih parametara mikroskopa:  $C_s = 0,48$  mm,  $\Delta f = 8$  nm i  $\theta_c = 1,2$  mrad. HAADF- i ABF-STEM slike visoke rezolucije u SnO<sub>2</sub>-

dopiranom ZnO snimljene su skenirajućim transmisionim elektronskim mikroskopom sa korigiranim izvorom elektrona (*JEM-ARM200CF, Jeol Ltd., Tokio, Japan*) na 200 kV.

### Strukturno modelovanje

Za konstruisanje superćelija korišćena je prethodno DFT optimizovana jedinična ćelija ZnO od Kišija (*orig. Kisi*) i Elcombeja (*orig. Elcombe*) [108]. Strukturno modelovanje izvedeno je prema metodologiji opisanoj u potpoglavlju 3.4 i u radovima Ribić i sar. [106,107]. Ukratko, modeli su generisani pomoću programa *CrystalMaker*<sup>®</sup> [174] na način da je ravan IG postavljena na sredinu *A*-ose superćelije, koja je paralelna sa polarnom *c*-osom ZnO. Modeli su prema tome periodični duž osa *B* i *C*, a neperiodični duž ose *A* superćelije zbog prisustva IG. Diskontinuitet superćelija kompenzovan je dodavanjem vakuumskeg sloja debelog 8 Å, između susednih superćelija duž neperiodične *A*-ose i dodavanjem odgovarajućeg broja H-atoma na terminacije radi održanja formalnih naelektrisanja atoma na IG. U modelima IG razmatrana su dva različita uređenja katjona, prateći prethodno utvrđenu IG<sub>3</sub> translaciju za IG(Sn) [40].

### DFT proračuni

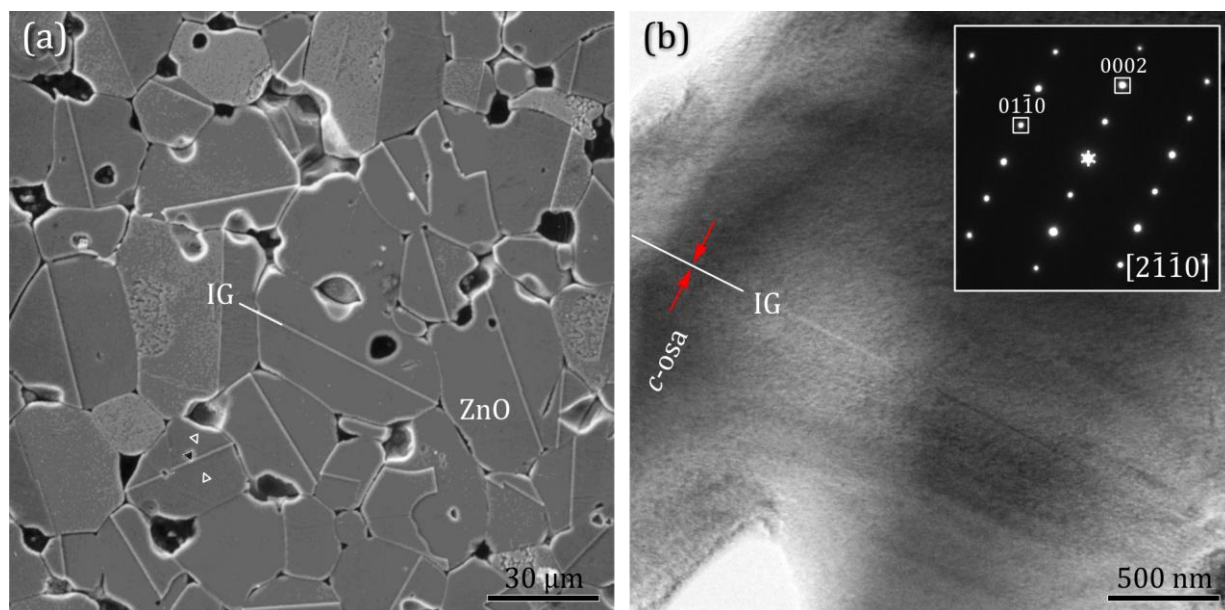
Kvantno-hemijski proračuni izvedeni su shodno postupcima opisanim u odeljku 4.1.1 ovog poglavlja i u radovima Ribić i sar. [106,107]. Strukturna relaksacija zasnovana je na teoriji funkcionala gustine (DFT) implementiranoj u *Quantum ESSPRESSO* kodu [170]. PBE aproksimacija [140] primenjena je za funkcional korelacije izmene. Atomski potencijali opisani su ultra mekim pseudopotencijalima, sa 3*d* elektronima za Zn i 4*d* elektronima za Sn uključenim u valentnu ljusku. Funkcije jednočestičnih elektronskih talasa proširene su na ravne talase do kinetičke energije od 30 Ry (*cut-off*). Regularna (4×4×4)-mreža *k*-tačaka je korišćena za uzorkovanje 3D Brulijeve zone za ZnO i 1×2×1 za superćelije. Korišćena je hladna Marzari-Vanderbilt disperzija.

## 4.2.2 Strukturna analiza IG(Sn)

U prvom delu ove studije analiza lokalnog hemijskog sastava iz ref. [4,24] ispraćena je kvantitativnom ABF-STEM i HAADF-STEM analizom IG(Sn) na atomskom nivou. Na osnovu hemijskog sastava i utvrđene periodičnosti u IG sloju, modeli IG(Sn) su dizajnirani za DFT proračune kako bi se ustanovila stabilnost uređenja Sn kratkog dometa u ravni IG.

### Mikrostrukturne karakteristike

Već sa malim dodacima, od samo 0,1 mol% SnO<sub>2</sub>, u zrnima ZnO se formiraju IG, što ukazuje da umesto da gradi čvrst rastvor, SnO<sub>2</sub> pokreće nukleaciju IG kada je dodat u ZnO. Taj fenomen prvi su opisali Daneu i sar. [35]. Na Slici 4.2.1a predstavljena je tipična mikrostruktura keramike, svako zrno ZnO na sredini preseca planarni defekt. Priroda ovih defekata otkriva se



**Slika 4.2.1.** IG u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO. (a) SEM slika ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramike dopirane sa 0,1 mol% SnO<sub>2</sub>. Nakon hemijskog nagrivanja polirane mikrostrukture razblaženim HCl, IG se primećuju kao ravne linije koje presecaju ZnO zrna. Pored IG, u zrnima ZnO vidljiva su i trougaona udubljenja nagrivanja, koja su uvek okrenuta prema IG, upućujući na g–g konfiguraciju IG. Reprodukivano iz ref. [35] uz dozvolu časopisa „Journal of the American Ceramic Society“ (b) BF–TEM slika IG(Sn) sa odgovarajućom SAED u [2̄1̄1̄0] projekciji pokazuje da se IG nalaze u bazalnim ravnima vurtcitne strukture ZnO [107].

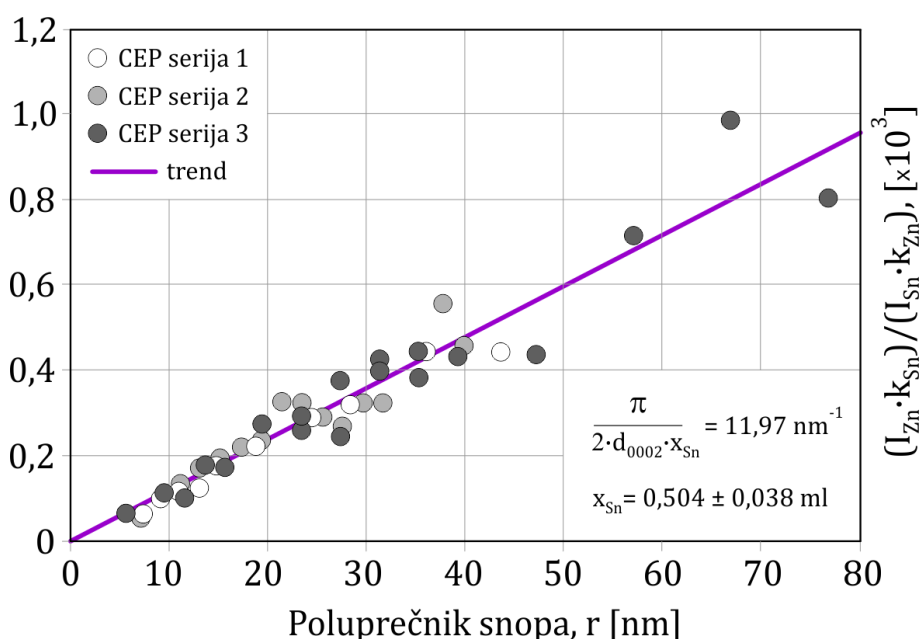
orijentacijom trougaonih udubljenja nakon nagrivanja HCl, koja su usmerena prema ravni IG. TEM–BF slika sa odgovarajućom elektronskom difrakcijom (Slika 4.2.1b) pokazuje da IG leže u bazalnim ravnima ZnO. Eventualna periodičnost katjona unutar IG–sloja, slična toj u IG(Sb) [106], koja bi bila vidljiva u obliku pruga normalnih na {000l} refleksije na difrakcijama u [2̄1̄1̄0] ili [01̄1̄0] projekciji, nije primetna, što sugerise da uređenje dugog dometa ne postoji, i da je raspored Sn–atoma u IG–sloju kratkog dometa, ili čak nasumičan.

#### Lokalni hemijski sastav IG(Sn)

Da bi se bolje razumelo uređenje u IG ravni, neophodno je utvrditi tačne koncentracije Sn u IG–sloju. Kod određivanja Sn, neki autori su jednostavno pretpostavili puni monosloj Sn na IG [77,78], dok su drugi predložili delimično zauzimanje IG sa Sn [81,82,85] i pokušali da procene njegovu količinu različitim indirektnim tehnikama, poput merenja razlika u profilima intenziteta sa STEM slika [78,81] koje su dale nepouzdan rezultat.

Uprkos novim, poprilično bezuspešnim pokušajima, još uvek je najpouzdanija metoda koju su predložili Valter i sar. [24,40,94] oslanjajući se na seriju EDS spektara snimljenih uzastopno različitim paralelnim snopovima, koji su svi usredsređeni na određenu ROI na ravni IG. Položaj za analizu mora biti izabran tako da u neposrednoj blizini nema drugih defekata ili precipitata koji bi ometali preciznost merenja. Metoda koncentrične elektronske sonde (CEP)

može se primeniti različitim spektroskopskim tehnikama (EDS ili EELS). Za razliku od drugih pristupa, npr. linijskog profilisanja ili prostorne razlike [21], CEP eliminiše neželjene efekte koji potiču od varijacija debljine uzorka, što u velikoj meri poboljšava tačnost, dok veliki broj snimljenih spektara poboljšava preciznost [24]. U poređenju sa metodom prostorne razlike, CEP pruža superiornu tačnost koja je unapređena za čak dva reda veličine, i pruža za jedan red veličine bolju preciznost [24,25,40]. Ove karakteristike čine CEP metodu ultimativnom tehnikom za kvantifikaciju količina dopanata iz međupovršina manjih od jednog monosloja. Svojom tačnošću, CEP metoda pruža i veoma važne informacije o distribuciji dopanata na merenom području. Na primer, ako je zavisnost odnosa intenziteta praćenih elemenata (Sn i Zn) prema poluprečniku snopa asimptotična, dopant je prisutan i u samom materijalu [154], međutim, kada je zavisnost linearna, dopant potiče samo iz međupovršine [25].



**Slika 4.2.2.** Kvantitativna CEP/EDS analiza IG(Sn) u ZnO [24]. Preuzeto i prilagođeno sa dozvolom časopisa „Interface Science“.

Rezultati CEP/EDS analiza, merenih sa tri različite IG i normalizovanih na pozadinu koja nastaje zbog razlika u debljini kristalne folije, pokazuju linearnu zavisnost, kao što je prikazano na Slici 4.2.2. Linearna zavisnost jasno ukazuje da Sn-signal potiče samo iz ravni IG i da je količina Sn, ako je prisutan van IG u ZnO, ispod granice detekcije. To ukazuje da Sn najverovatnije nije prisutan u obliku čvrstog rastvora, kao što su sugerisale neke teorijske studije, koje nisu bile bazirane na eksperimentalnim rezultatima [176], već Sn istog trenutka kada ulazi u strukturu ZnO formira IG. Ovo je veoma važan eksperimentalni dokaz za tumačenje fizičkih svojstava, kao što su energetska pojava, elektronska provodljivost i optička svojstva [16,41-48,50-72,76]. Linearna regresija izmerenih podataka (Slika 4.2.2) [25], normalizovana na prag zavisna od debljine,  $t$  ( $t = 0$ ), daje nagib  $\kappa$  od 11,97 sa koeficijentom korelacije



$R^2=0,9249$ .  $\kappa$  je obrnuto proporcionalan koncentraciji dopanta,  $x_{Sn}$ , izraženoj kroz prividnu graničnu širinu,  $w_{Sn}$ , koja dobija svoje fizičko značenje tek u poređenju sa stvarnim međuravanskim vrednostima strukture ( $d_{IG} \approx c/2$ ),  $w_{Sn} = x_{Sn} \cdot d_{IG}$ , u kojoj se meri koncentracija dopanta [24]:

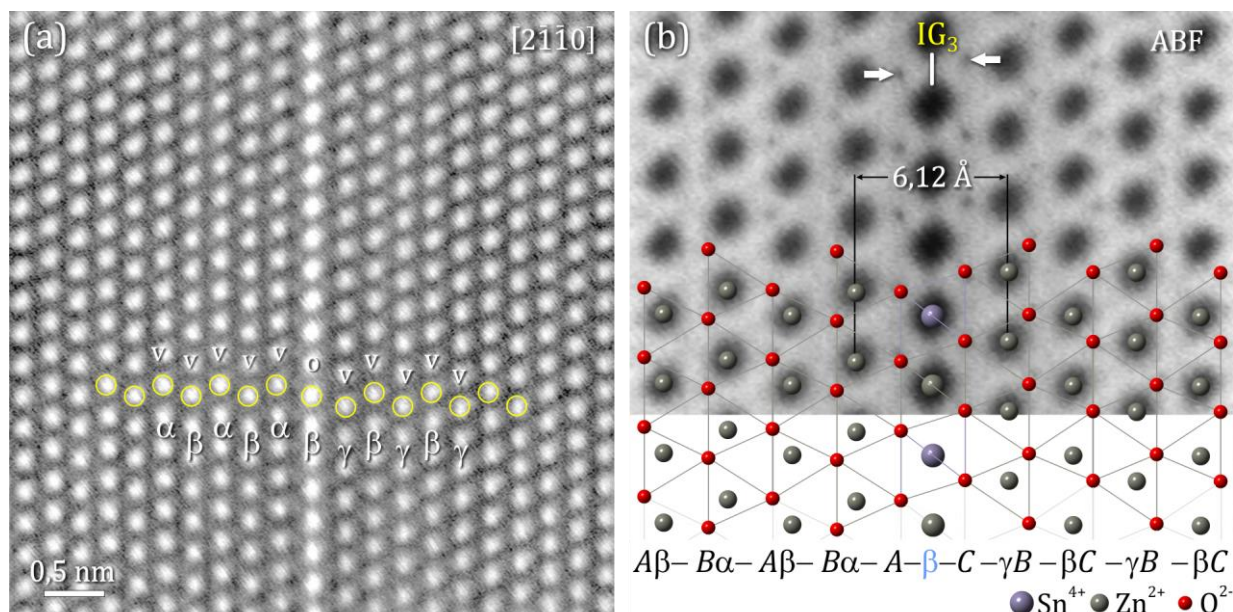
$$\frac{I_{Zn} \cdot k_{Sn}}{I_{Sn} \cdot k_{Zn}} = \kappa \cdot r + 1; \kappa = \frac{\pi}{2 \cdot w_{Sn}} \quad (4.2.1)$$

gde su  $I_{Zn}$  i  $I_{Sn}$  intenziteti merenih elemenata, a  $k_{Zn}$  i  $k_{Sn}$  njihovi EDS k-faktori. Prividna širina granice koju zauzima dopant je,  $w_{Sn} = 0,1312 \pm 0,0099$  nm. Uzimajući u obzir da je širina jedne bazalne ravni u strukturi ZnO [108]  $c/2 = 0,26035$  nm, frakciona zauzetost katjonskih mesta dopantom (Sn),  $x_{Sn}$ , je tačno  $0,504 \pm 0,039$  sloja IG. Ovaj rezultat znači da  $\frac{1}{2}$  IG-sloja zauzima  $Sn^{4+}$ , dok drugu  $\frac{1}{2}$  zauzimaju  $Zn^{2+}$ . Ta vrednost odgovara očekivanoj delimičnoj zauzetosti kod 4+ dopanta, definisanoj 3+ pravilom naelektrisanja za IG u ZnO [25]. U slučaju  $Sn^{4+}$ , ovaj katjon tako može zauzeti najviše  $\frac{1}{2}$  oktaedarskih mesta, dok ostatak zauzima  $Zn^{2+}$  što dovodi do složenih 2D uređivanja atoma Zn i Sn, i oktaedarske koordinacije neuobičajene za cink.

### Translaciono stanje na IG(Sn)

Lokalna struktura IG(Sn) u ZnO posmatrana je u niskoindeksnim projekcijama  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  i  $[01\bar{1}0]$ . Slika 4.2.3a prikazuje HAADF-STEM snimak IG(Sn) u projekciji  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  sa lako prepoznatljivom katjonskom sekvencom preko IG ravni, koja je prepoznatljiva zbog većeg intenziteta usled prisutnosti Sn. Prateći klasifikaciju IG u potpoglavlju 3.4 i u radu Ribić i sar. [106], slaganje katjona kod IG(Sn) odgovara translaciji  $IG_3$  sa najnižom energijom, koja nema kubne veze u nizu (vov). Slaganje odgovara sekvenci  $A\beta-B\alpha-A\beta C-\gamma B-\beta C$  (sa anjonskim mestima označenim latinskim, a katjonskim sa grčkim slovima), što je u skladu sa rezultatima drugih autora [77,79-82,85]. Tokom ove studije nije primećena nijedna druga sekvenca.

Dalji strukturni detalji razotkrivaju se visoko rezolucijskim ABF-STEM snimanjem IG područja u toj projekciji, kao što je prikazano na Slici 4.2.3b. U tom načinu snimanja kolone atoma vide se kao tamne tačke. Dok velike tufne predstavljaju pozicije katjona, sitnije tačke između njih odgovaraju pozicijama O, omogućavajući direktnu identifikaciju inverzije polarnosti. Trouglovi koje formiraju sitne tačke, i okružuju veće tamne tačke, predstavljaju  $ZnO_4$  tetraedre, koji pokazuju ulevo u D-domenu, a udesno u L-domenu, potvrđujući glava-glava tip inverzije. Još interesantniji je raspored kolona O duž ravni IG. Taj pokazuje da katjoni u ravni IG zauzimaju centralni položaj između kolona O iz L- i D-domena, što odgovara njihovoj oktaedarskoj koordinaciji. Ti oktaedri nisu geometrijski nego su spljošteni paralelno na ravan IG. Pored toga duž IG ravni može se uočiti zanimljiva periodična kontrakcija oktaedara. Kao što je bilo pokazano na DFT relaksiranom IG(Sn) (Slika 4.1.5), i ovde je dužina veza najverovatnije povezana sa oksidacionim stanjem katjona unutar oktaedra; izdužena u slučaju  $Zn^{2+}$  jona, i kraća kada oktaedar zauzima  $Sn^{4+}$  jon. U svakom slučaju, takva varijacija jasno ukazuje na periodičnu zauzetost oktaedarskih mesta u fokusnoj ravni slike, povodom jače ili slabije privlačne sile ka okolnim atomima O.



**Slika 4.2.3.** Visoko rezolucijska STEM analiza IG(Sn) u  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  projekciji. (a) Svetle tačke na HAADF-STEM slici prikazuju pozicije katjonskih kolona. Visok intenzitet na atomskim kolonama duž ravni IG ukazuje na prisustvo atoma sa većim Z. Prateći atomske kolone prilično je jednostavno identifikovati ravan IG kao i katjonski niz preko IG, koji odgovara  $IG_3$  konfiguraciji. (b) ABF-STEM slika IG(Sn) u ZnO gde velike tamne tačke odgovaraju katjonskim kolonama u strukturi dok slabije odgovaraju kolonama O, na osnovu kojih je moguće identifikovati koordinaciju katjona i tip inverzije. U donjem delu je odgovarajući model IG (prugasti) i zapis sekvence slaganja slojeva za  $IG_3$  [107].

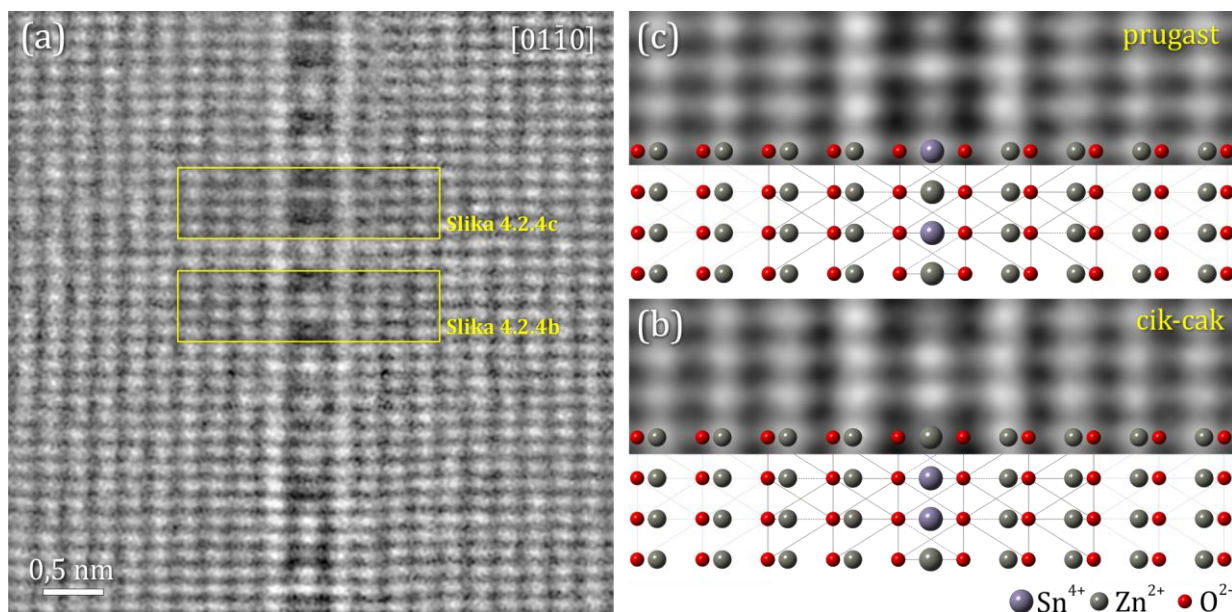
Pogledajmo bliže bočnu relaksaciju, tj. spljoštenost, oktaedarskog sloja u ravni IG. Kod STEM snimaka na atomskoj rezoluciji uvek treba imati na umu da je merenje rastojanja jako nepouzdanost zbog deformacija skeniranja [112]. Izvori tih deformacija opisani u potpoglavlju 2.1.6, posvećenom skenirajućim TEM metodama. Merenje rastojanja stoga ne može da se radi iz neobrađenih STEM slika, nego je skoro uvek potrebno uklanjanje deformacija. Gruba korekcija može se postići jednostavnom geometrijskom korekcijom slike koristeći referencu u stvarnom prostoru, poput međuravnanskih rastojanja u idealnoj strukturi ZnO. Jednom kada se to ispravi, slike se mogu direktno koristiti za merenje lateralnih relaksacija bazalnih ravni preko sloja IG. Rastojanje  $d_{IG(Zn-Zn)}$ ,<sup>1</sup> izmereno sa nekoliko STEM slika IG u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO, normalizovano na idealni ZnO, iznosi  $6,12 \pm 0,10 \text{ \AA}$ . Ta vrednost je nešto veća od  $d_{IG(Zn-Zn)}$  u  $IG_3(Sb)$  na osnovu HRTEM analize ( $5,99 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ), navedene u potpoglavlju 4.1, Tabela 4.4, i u

<sup>1</sup>  $\Delta_{IB(Zn-Zn)}$  ekspanzija i  $\Delta_{IB(O-O)}$  kontrakcija izražene su u odnosu na  $c$ -parametar ZnO ( $c = 5,207 \text{ \AA}$ ) sa:  $\Delta_{IB(Zn-Zn)} = [d_{IB(Zn-Zn)} - c]/c$  i  $\Delta_{IB(O-O)} = \Delta_{IB(Zn-Zn)} + 0,5 - 2u$ . Ref. [106] V. Ribić, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, Z. Branković, M. Zlatović, G. Branković, *New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM*, Acta Mater. **199** (2020) 633-648. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.035>

radu Ribić i sar. [106]. Veća vrednost mogla bi se objasniti nižim oksidacionim stanjem Sn u poređenju sa Sb i posledično manjom privlačnom silom sloja IG ka podrešetki O, a moramo imati na umu i to da razlike u relaksaciji preko IG, merene na STEM slikama mogu biti značajne i zbog STEM deformacija. Park i sar. [78] izmerili su razdaljinu  $d_{IG(Zn-Zn)}$  od 6,02 Å za nanotrake ZnO dopirane sa SnO<sub>2</sub>, što je slično vrednosti izmerenoj na Sb dopiranim ZnO nanoštapovima [17]. Međutim, povodom STEM deformacija, ta vrednost izmerena na drugim STEM slikama u njihovom radu varira od 5,55 Å pa čak do 6,45 Å, a njihov DFT optimizovani model, sa druge strane, predviđa udaljenost  $d_{IG(Zn-Zn)}$  od 6,35 Å. Jiang (*orig.* Jiang) i sar. [80] utvrdili su sličnu vrednost ekspanzije u katjonskoj podmreži u SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub> politipoidnim nanožicama. Vrednost  $d_{IG(Zn-Zn)}$  koju su objavili Ajhorn i sar. [80] u njihovoj homolognoj [Sn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>]GaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>3</sub> fazi je znatno kraća, ali se mora imati na umu da ove IG nisu uporedive, jer imaju u neposrednoj blizini r-r inverziju.

### Distribucija katjona u IG(Sn)

Direktno posmatranje distribucije katjona unutar sloja IG je popriličan eksperimentalni izazov. U idealnom slučaju, želeli bismo da posmatramo katjone direktno, onako kako su raspoređeni u ravni IG. Glavni problem što to ne možemo da uradimo je što je sloj IG zakopan u slojeve i slojeve ZnO i da ne postoji neki nedestruktivni način za njihovo uklanjanje, bez da se poremeti i sam sloj IG. Jedan pristup bio bi traženje [0001] orijentisanih zrna ZnO u TEM uzorku i pokušaj pronalazačenja IG, što je praktično nemoguće. Naime, ako IG ne izađe baš u tankom delu kristalne folije, superponirani slojevi ZnO zamaglice eventualni raspored katjona unutar IG. HRTEM i HAADF-STEM simulacije ukazuju da već posle 10 slojeva ZnO (~ 5,2 nm debljine) sa obe strane IG, kontrastne karakteristike iz IG postaju neprepoznatljive. Priprema (0001) lamela ZnO sa IG putem fokusiranog jonskog snopa (FIB) takođe ne daje dobrih rezultata zbog velike konačne debljine folije i dubokog oštećenja TEM folije teškim jonima Ga<sup>+</sup>. I kad bismo već imali uzorak odgovarajuće debljine sa IG u ravni gledanja, treba imati na umu da pojedinačni atomi u IG ne generišu dovoljan amplitudni kontrast koji bi potpomogao nalaženju područja pri malim uvećanjima, i da bi potraga za takvim presecima na uzorku zahtevala režim visoke rezolucije, koji je dodatno komplikovan zbog isparavanja folije usled elektronske iradijacije. Kako direktno posmatranje uređenja katjona unutar IG(Sn) nije moguće, moramo se osloniti na posmatranje IG iz drugih projekcija, kao što su [2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0] i [01 $\bar{1}$ 0], i nadati se da ćemo na taj način dobiti sve potrebne informacije potrebne za rekonstrukciju distribucije katjona u IG [25].



**Slika 4.2.4.** Kvantitativna HRTEM analiza IG(Sn) u projekciji  $[01\bar{1}0]$ . (a) HRTEM slika sa jasno vidljivim rasporedom katjona u ravni IG. Primećene su dve elementarne sekvence (uokvireno). Simulirane HRTEM slike zasnovane su na (b) cik-cak i (c) prugastim katjonskim distribucijama, sa preklopljenim strukturnim modelima. Simulirane slike su izračunate za kristal debljine 2,8 nm i vrednost defokusa  $-72$  nm [107].

Na osnovu hemijske analize, koja sugeriše da su Sn i Zn na IG u razmeru 1:1, moguće je pretpostaviti, da uređenje dugog dometa ne postoji, nego su katjoni u IG raspoređeni nasumično ili je njihova uređenost kratkog dometa. Da bismo utvrdili da li takvo uređenje postoji, jako je bitno da se IG posmatra u veoma tankom delu kristala, gde još nije došlo do prekrivanja tih sekvenci. Slika 4.2.4 prikazuje najbolju HRTEM sliku, koju je bilo moguće dobiti, na IG(Sn) u vrlo tankom delu kristalne folije u  $[01\bar{1}0]$  projekciji. Debljina kristala na tome mestu, izračunata iz udaljenosti od ruba kristala i ugla jonske abrazije po formuli (2.1.10), je 2–3 nm. Tek na toj debljini u ravni IG počinju da se razotkrivaju fini strukturni detalji koji ukazuju na raspored katjona u sloju IG. Ako se ta debljina uporedi sa FIB folijama debljine 50 nm, prekrivenim sa dvostruko više materijala oštećenog jonima Ga, lako se može zamisliti da ništa bitno od strukturne informacije ne prolazi kroz tako debeo uzorak. Pod izabranim uslovima snimanja, i blizu prvog inverznog pojasa CTF, svetle tačke na slici odgovaraju položajima katjonskih kolona. Analiza varijacija intenziteta u ravni IG pokazuje da postoje dva glavna ponavljajuća se obrasca: (i) dupleti jakih i slabih tačaka koji proizilaze iz tzv. cik-cak uređenja, i (ii) naizmenične pojedinačne jake i slabe tačke koje proističu iz tzv. prugastog uređenja katjona. Te varijacije ukazuju da distribucija katjona u IG nije sasvim nasumična, što nam je pomaže kod objašnjenja kako se  $\text{Sn}^{4+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  katjoni uređuju u ravni IG. Uz pomoć modelovanja tih sekvenci i simulacija odgovarajućih HRTEM slika, može se primetiti da katjoni iste vrste u cik-cak uređenju, formiraju lance oktaedara u ravni IG, dok su u prugastom uređenju katjoni organizovani linearno. Obe distribucije prikazane su na TEM slici šireg područja, Slika 4.2.4a, a simulirane slike pojedinačnih sekvenci prikazane su na Slikama 4.2.4b i 4.2.4c. Kao što se može

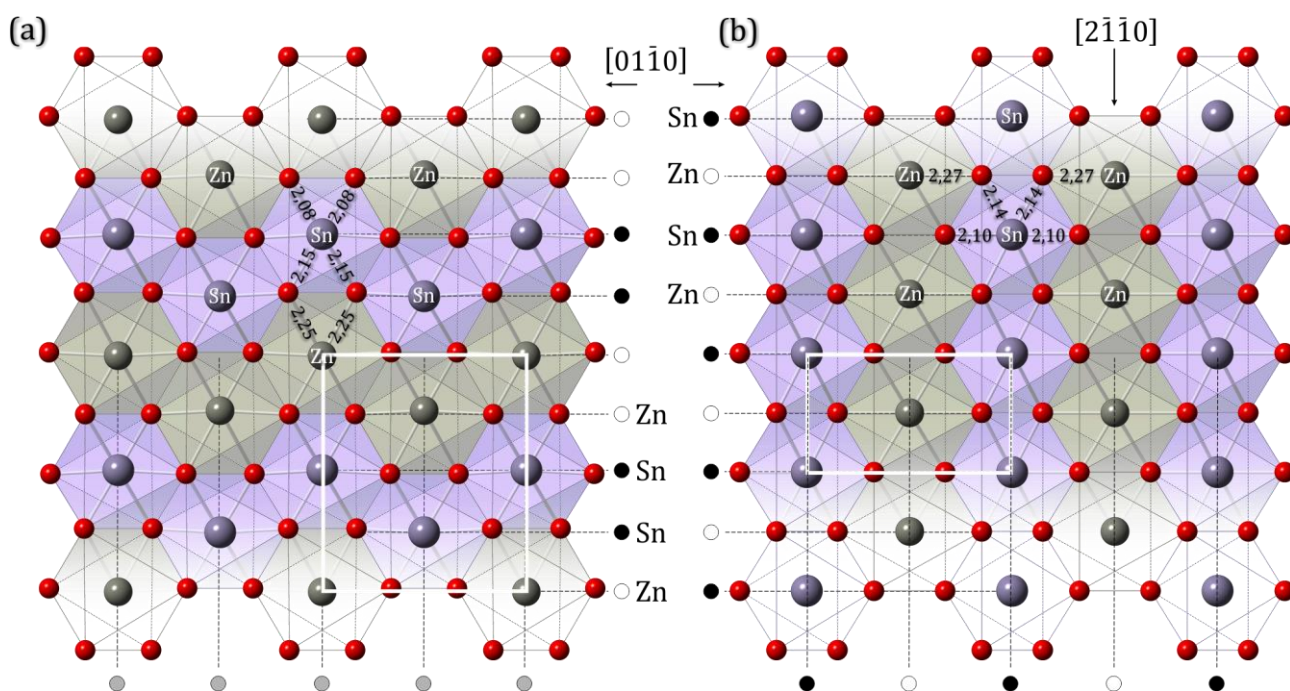


videti na simulacijama, svetle tačke duž ravni IG odgovaraju Sn–kolonama, dok slabije tačke između njih odgovaraju Zn–kolonama.

Usled kratkih sekvenci uređenja u IG(Sn), varijacije kontrasta se gube kod kristalnih folija debljih od 10 nm, što je očigledno bila glavna prepreka za rešavanje katjonskih uređenja u IG(Sn) kod drugih autora [77-81]. Samo najnoviji rad te grupe istraživača prikazuje приметne varijacije kontrasta duž ravni IG u  $[01\bar{1}0]$  projekciji, koje su autori zanemarili. Zašto identifikacija uređenja predstavlja takav problem? Za razliku od IG(Sb), gde imamo uređenje dugog dometa i kolone atoma su sastavljene samo od Sb ili Zn, bez obzira na debljinu kristala [25], u IG(Sn) već na kratkim odstojanjima nijedna atomska kolona ne ostaje čista. Stoga, ako želimo dobiti bilo kakvu informaciju o redosledu katjona, moramo raditi u tankoj kristalnoj foliji, i to brzo, zbog isparavanja ZnO, i pretežno u režimu skeniranja.

#### DFT studija katjonske distribucije u IG(Sn)

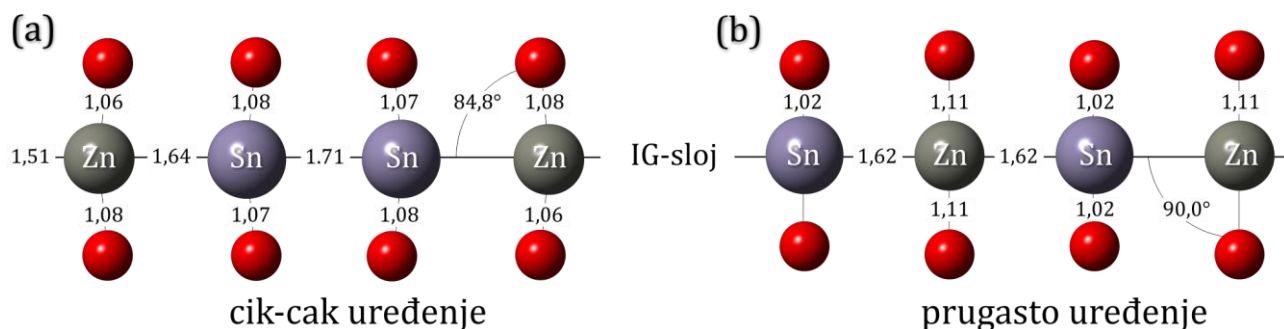
Cik-cak i prugasta distribucija katjona u sloju IG ilustrovani su na Slici 4.2.5. Obe održavaju odnos Sn:Zn = 1:1 određen kvantitativnom CEP/EDS analizom [24,40]. Taj odnos je veoma bitan kako bi katjoni pratili 3+ pravilo naelektrisanja na IG [25]. Ta uređenja imaju najkraće moguće ćelije periodičnosti, gde cik-cak uređenje sadrži četiri katjona, a prugasto samo dva, što je najniža moguća vrednost. DFT proračuni su pokazali da prugasta distribucija



**Slika 4.2.5.** Dve raspodele Sn i Zn u IG(Sn) kratkog dometa: (a) cik-cak distribucija koja formira isprepletene lance oktaedara. Ponavljajuća jedinica sadrži dva Sn i dva Zn atoma. (b) prugasti raspored koji formira nizove oktaedara sa ponavljajućom jedinicom koja sadrži jedan atom Sn i jedan atom Zn [107].

ima samo 6 meV/f.u. nižu energiju od cik-cak uređenja, što dva modela čini termodinamički konkurentnim. Energetska razlika proizlazi iz većih varijacija dužina i uglova veza u cik-cak modelu (slika 4.2.6a) u poređenju sa više simetričnim prugastim modelom (Slika 4.2.6b). Tako mala energetska razlika se kinetički lako prevazilazi, pa su obe varijante očekivane u realnim inverznim granicama.

Na HRTEM slici (Slika 4.2.4a) mogu se videti segmenti ove dve distribucije, kao i njihovih kombinacija. Kako su oba uređenja energetska ekvivalentna, a sistem teži da nasumično raspoređuje atome Sn i Zn što je više moguće, u skladu sa 6-strukom simetrijom u ravni IG, elementarni segmenti su stabilni samo na kratkim dužinama, jedva dovoljno da se mogu identifikovati u vrlo tankim kristalnim folijama. Sa povećanjem debljine kristala, sve manje vidimo bilo koji od dva uređenja, jer poredak katjona menja i tip i smer, kako bi se povećala entropija koju pokreće lokalna ravnoteža naelektrisanja. Ovo je glavni razlog zašto ne primećujemo baš nikakvo uređenje u difrakcionim slikama ili slikama visoke rezolucije snimljenim u debljim kristalima.



**Slika 4.2.6.** . Dužine i uglovi veza u modelima, nakon DFT optimizacije, prikazani su za elementarne distribucije (a) cik-cak i (b) pruge [107]

### 4.2.3 Diskusija rezultata

1:1 distribucija dva različita atoma optimalno bi se postigla u hipotetičkom kvadratnom pakovanju, odnosno rasporedu šahovske ploče. U heksagonalnom pakovanju, poput tog u sloju IG, monotona distribucija dve vrste atoma u odnosu 1:1 nije moguća. Da bismo zadovoljili zahtev ravnoteže naelektrisanja (3+ pravilo [25]) moramo poništiti heksagonalnu simetriju u oktaedarskom IG-sloju. Ispunjavanje ta dva uslova, od kojih jedan teži ka uređenju dugog dometa (simetrija), a drugi ka potpuno nasumičnom rasporedu dva katjona (hemija), implicira konkurisanje dva mehanizma u distribuciji Sn i Zn. HRTEM analiza uređenja na IG pokazala je da bi se ti uslovi mogli uspostaviti kombinacijom dva uređenja kratkog dometa sa najmanjim periodičnim jedinicama. Cik-cak uređenje, koje su već predložili Daneu i sar. [40], čini se dobrim rešenjem za raspodelu kratkog dometa dva katjona u ravni IG, međutim, samo to nije dovoljno za stvaranje maksimalnog stepena slobode za uređenje katjona, a takođe nije ni najkraće. To najbolje rešava prugasta distribucija, koja ima upola manju jedinicu ponavljanja u poređenju sa cik-cak uređenjem i igra ulogu u povećanju entropije IG-sloja.

Dok sami planarni defekti već deluju kao kvantne jame za rasipanje fonona [177], očekuje se da će stohastička distribucija katjona u ravni IG u vidu mozaičkih 2D objekata velike entropije dodatno doprineti disipaciji fonona. Sa druge strane, očekivalo bi se da će  $Zn^{2+}$ , koji se nalazi u neuobičajnoj oktaedarskoj koordinaciji, izmeniti energetski procep i verovatno takođe povećati koncentraciju nosilaca provodljivosti unutar ravni IG. Nedavne teorijske studije IG pokazale su veliki potencijal u stvaranju potencijalnih barijera i povezanog piezotronskog ponašanja u ZnO [104,105]. Da bi se bolje proučile raspodele katjona u IG(Sn), morali bi se izvršiti proračuni molekulske dinamike, u većem obimu. Ovo može biti računarski veoma zahtevno, ali poznavanje tačne 2D strukture IG doprinelo bi boljem razumevanju fizičkih svojstava, važnih za optoelektronske, termoelektrične, varistorske i druge primene.

## 5. Poglavlje

# ZAKLJUČAK

**K**vantitativnom transmisionom elektronskom mikroskopijom i proračunima baziranim na teoriji funkcionala gustine rešene su lokalne strukture IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{SnO}_2$  dopiranom  $\text{ZnO}$ . Kombinujući strukturno modelovanje sa eksperimentalnim i teorijskim pristupima, obezbeđen je novi, fundamentalni uvid u strukturu i stabilnost IG u ovim sistemima.

## 5.1 Translaciona stanja IG

Na osnovu poznatih translacija u izvornoj strukturi vurcita, izvedeno je pet hipotetičkih IG modela, od kojih je jedan, sa sekvencom slaganja  $A\beta-B\alpha-A\beta C-\gamma A-\alpha C$  ( $IG_2$ ), već dugo poznat za  $IG(\text{Sb})$  u  $\text{ZnO}$  i bilo je očekivano da će taj model imati najmanju ukupnu energiju. Nasuprot tome, DFT proračuni su pokazali da je model sa  $A\beta-B\alpha-A\beta C-\gamma B-\beta C$  ( $IG_3$ ) sekvencom zapravo najstabilniji za  $\text{Sb}$  dopiran  $\text{ZnO}$ . Neočekivani ishod u proračunima zahtevao je da se IG u ovom sistemu ponovo ispituju. Na osnovu sistematske računarske i eksperimentalne studije IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom  $\text{ZnO}$ , rešena su sledeća pitanja:

### 1 - Teorijska analiza struktura IG:

- ∴ IG su povezane sa izvornim strukturama preko podrešetke O, dok su katjonske podrešetke izmenjene putem operacija inverzije.
- ∴ Energije DFT optimizovanih IG modela imaju sledeći redosled (sa izvornim podrešetkama O u zagradi):  $IG_3(\text{GS}_2) < IG_2(\text{GS}_1) < IG_5(\text{GS}_4) < IG_1(\text{WZ}) < IG_4(\text{GS}_3)$ .
- ∴ Ukupna energija bilo koje IG strukture je zbir energetske doprinosa konstitutivnih segmenata slaganja, koji zavise od broja kubnih veza.
- ∴ Ukupna energija sfaleritnog tipa  $\text{ZnO}$  je za  $+14 \text{ meV}/f.u.$  veća od vurcitnog tipa  $\text{ZnO}$ ; te energije su korišćene kao reference za *ccp* i *hcp* slaganja.
- ∴ Energije konstitutivnih segmenata proporcionalne su odgovarajućim strukturnim vektorima koji adekvatnije opisuju lokalno vezivanje.



- ∴ Energije segmenata mogu se koristiti za veoma pouzdano predviđanje stabilnosti nepoznatih IG modela bez novih *ab initio* proračuna.

**KLJUČNO SAZNAJJE:** DFT analiza pokazuje da ukupna energija za određenu translaciju kod IG ne zavisi od anjonskog, nego isključivo od katjonskog slaganja.

## 2 - Eksperimentalna studija IG

- ∴ HRTEM analiza IG u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom ZnO pokazala je da je  $\text{IG}_3$  struktura, koja je bila predviđena DFT proračunima kao najstabilnija, stvarno najčešća u ovom sistemu, dok je prethodno utvrđena  $\text{IG}_2$  struktura manje zastupljena.
- ∴ Kvantitativna HRTEM analiza IG potvrdila je da su lokalne strukturne relaksacije kao i dužine veza na IG, dobijene DFT optimizacijom, tačno predviđene.
- ∴ Unutar opsega tačnosti kvantitativne HRTEM ( $\pm 5$  pm) i DFT ( $\pm 1$  pm) metode, nominalna širenja Zn-podrešetke  $\Delta_{\text{IG}(\text{Zn-Zn})}$  za  $\text{IG}_2$  i  $\text{IG}_3$  su +81 pm i +77 pm, dok su odgovarajuće kontrakcije O-podrešetke  $\Delta_{\text{IG}(\text{O-O})}$  -53 pm i -57 pm.
- ∴ Utvrđena preciznost rezultata u određivanju struktura međupovršina putem predložene teorijske i eksperimentalne metodologije bolja je od 1 pm.

**KLJUČNO SAZNAJJE:** U datom sistemu  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ , kombinacija  $\text{GS}_1$  (+15 meV/*f.u.*) i  $\text{IG}_3$  (0 meV/*f.u.*) termodinamički je povoljnija od energetske skuplje  $\text{GS}_2$  (+31 meV/*f.u.*) i  $\text{IG}_2$  (+24.3 meV/*f.u.*) kombinacije, što je indikativno za veću verovatnoću formiranja  $\text{IG}_3$  u  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopiranom ZnO umesto  $\text{IG}_2$ .

## 5.2 Uređivanje katjona

Uređenje Sn dopanta u ravni IG proučavano je u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO. Problem uređenja tog katjona nastaje zbog heksagonalnog pakovanja atoma u oktaedarskom sloju IG i 3+ pravila naelektrisanja koje se mora ispuniti unutar ovog sloja. Dok dopanti sa oksidacionim stanjem 3+ i 5+ pokazuju jednostavna heksagonalna uređenja u IG-ravni, sa 4+ dopantima, poput Sn<sup>4+</sup> to nije slučaj, jer jednostavni aranžmani ili izazivaju odstupanje od pravila naelektrisanja ili poništavaju simetriju u ravni. Koristeći HRTEM i STEM analizu na atomskom nivou u kombinaciji sa strukturnim modelovanjem i DFT proračunima za nalaženje energetskih najpogodnijih konfiguracija, rešena su sledeća pitanja u relaciji sa Sn-bogatim IG u ZnO:

### 1 - Eksperimentalna analiza IG strukture

- ∴ U IG(Sn) identifikovano je samo jedno translaciono stanje koje odgovara sekvenci Aβ-Bα-AβC-γB-βC (IG<sub>3</sub>), što ukazuje da je ovo verovatno jedina stabilna IG konfiguracija u SnO<sub>2</sub> dopiranom ZnO.
- ∴ Pozicije O-atoma, razrešene pomoću ABF-STEM analize, potvrđuju: (i) inverziju tipa glava-glava, (ii) katjoni u ravni IG zauzimaju oktaedarske šupljine, gde su Zn-O veze duže dok su Sn-O veze kraće zbog razlike u naelektrisanju katjona, (iii) oktaedarska mesta su lateralno komprimovana, što rezultira kontrakcijom podrešetke O za -46 pm i proširenjem podrešetke Zn za +91 pm.
- ∴ EDS analiza na području IG pokazuje da je Sn ugrađen isključivo u IG i nije prisutan u ZnO u obliku čvrstog rastvora. IG(Sn) tako podležu 3+ pravilu naelektrisanja za g-g b-IG u ZnO, sa odnosom Sn<sup>4+</sup>: Zn<sup>2+</sup>= 1:1 u sloju IG.

### 2 - Uređenje katjona u sloju IG

- ∴ HRTEM i HAADF-STEM analizom IG(Sn), iz dve kristalografske projekcije, na atomskom nivou identifikovani su segmenti dve distribucije katjona kratkog dometa, cik-cak i prugasta, koje se nasumično smenjuju unutar IG-sloja.
- ∴ DFT proračuni su pokazali 6 meV/f.u. energetske razlike između dva modaliteta, objašnjavajući njihov konkurentski karakter u građenju IG-sloja.
- ∴ Pokretačka sila za uređivanje katjona unutar sloja IG su (i) pravilo naelektrisanja i (ii) heksagonalna simetrija u sloju. Na ovaj način, randomizacijom dva modaliteta, priroda pronalazi rešenje da na velikim udaljenostima ispuni oba ova uslova.

**KLJUČNO SAZNAJJE:** Stohastička distribucija katjonskih modaliteta kratkog dometa ima tendenciju povećavanja entropije IG-sloja.

## 5.3 Implikacije

*Ab initio* proračuni sve više postaju moćno oruđe u rukama naučnika za materijale za izvođenje virtuelnih eksperimenata koji imaju sposobnost predviđanja i reprodukcije eksperimentalno posmatranih neperiodičnih karakteristika, poput planarnih defekata i međupovršina u kristalima, koji su odgovorni za neobična kvantna svojstva materijala. Oni predstavljaju strukturni i hemijski diskontinuitet koji se odražava u diskretnoj promeni fizičkih svojstava.

Hemijski izazvani defekti rasta u kristalima, poput blizanaca i inverznih granica, imaju posebno mesto u studijama kvantno–mehaničkih pojava u 2D ograničenim geometrijama. Oni predstavljaju kvantne jame unutar kontinuirane kristalne rešetke, preko kojih se neka strukturna/fizička svojstva nastavljaju, dok se druga iznenadno menjaju. To ih čini veoma atraktivnim, jer nam daju mogućnost da moduliramo i prilagodimo određena fizička svojstva uz upotrebu različitih dopanata i uslova sinteze.

U ovoj disertaciji su te strukturne pojave proučavane u ZnO, čija vurtitna struktura je sklona dopiranju i stvaranju različitih strukturnih defekata. Među ovim, od posebnog interesa su inverzne granice, koje osim same inverzije polarnosti, uključuju i različite vrste translacija i katjonskih distribucija. U potrazi za odgovorima, odabrana su dva dopanta: (i)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  koji je povezan sa kvantnim efektima u transportu elektrona, rasipanju fonona, i p–tipom provodljivosti, i (ii)  $\text{SnO}_2$  koji je superiorni dopant n–tipa u ZnO i povećava koncentraciju donora, transport elektrona i propustljivost svetlosnog spektra od vidljivog do infracrvenog opsega. Izvor ovih efekata na kvantnom nivou nije objašnjen, a je najverovatnije povezan sa promenom elektronske strukture usled dopiranja.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  kao i  $\text{SnO}_2$  ne prave čvrsti rastvor sa ZnO, već formiraju inverzne granice, koje su bile predmet istraživanja ove disertacije.

Činjenica, da je sistematska DFT analiza modela IG nagovestila najstabilniju strukturu za IG(Sb), koja je bila naknadno potvrđena i eksperimentalno, daje potpun kredibilitet kvantno–hemijskim metodama za predviđanje atomskih struktura međupovršina u materijalima sa preciznošću većom od  $\sim 1$  pm. Određivanje međupovršina sa tolikom pouzdanošću otvara mogućnost za rešavanje niza otvorenih pitanja vezanih za njihova fizička svojstva, sklonosti zašto neki dopanti prave IG i koji su mehanizmi njihovog formiranja. Sa druge strane, studija uređenja katjona u oktaedarskoj ravni IG u  $\text{SnO}_2$  dopiranom ZnO pokazala je vrlo neobičnu distribuciju atoma u ravni koja prkosi logici kristalnih struktura; umesto da teže savršenom redu, katjoni u IG–ravni teže ka najvećem neredu. Ovaj fascinantni fenomen dirigovan je sa dva uslova koja vladaju u ovoj 2D strukturnoj jedinici: heksagonalnom *cp* simetrijom u ravni oktaedarskog sloja, i lokalnom ravnotežom naelektrisanja koja se mora u svakom trenutku održavati. Kao rezultat, katjoni  $\text{Sn}^{4+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  teže ka stohastičkom rasporedu kako bi se povećala entropija u IG ravni. Očekivano je da će IG konfiguracija sa  $\text{Zn}^{2+}$  u nepovoljnoj oktaedarskoj koordinaciji, generisati nova elektronska stanja i modifikovati propusni pojas. Na kraju, rešenje IG struktura ta dva dopanta otvoriće put do efikasnijih p–n homospojeva na osnovu ZnO.

Kombinovani teorijski i eksperimentalni pristup demonstriran u ovoj disertaciji pokazuje da se kvantno–mehaničko modelovanje materijala može najefikasnije podupreti metodama

elektronske mikroskopije na atomskom nivou, za utvrđivanje najfinijih strukturnih detalja direktno sa međupovršina. Predstavljena metodologija je primenljiva širokoj naučnoj zajednici; onima koji proučavaju strukturne i fizičke osobine međupovršina u funkcionalnim materijalima, kao i onima koji istražuju inverziju polarnosti u poluprovodnim materijalima. Povezujući dva aspekta istog fenomena, takav pristup čini most između dve naučne zajednice koje funkcionišu na različitim znanjima, teoretičara i eksperimentatora, i inspirisaće komplementarne grupe da rade ruku pod ruku u rešavanju zajedničkih problema u nauci o materijalima.

# LITERATURA

- [1] M. Matsuoka, *Nonohmic properties of zinc oxide ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. **10**/6 (1971) 736-746. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.736>
- [2] D.R. Clarke, *The microstructural location of the intergranular metal-oxide phase in a zinc oxide varistor*, J. Appl. Phys. **49**/4 (1978) 2407-2411. <https://doi.org/10.1063/1.325135>
- [3] A. Rečnik, N. Daneu, S. Bernik, *Nucleation and growth of basal-plane inversion boundaries in ZnO*, J. Eur. Ceram. Soc. **27**/4 (2007) 1999-2008. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.06.006>
- [4] N. Daneu, A. Rečnik, S. Bernik, *Grain growth control in Sb2O3-doped zinc oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **86**/8 (2003) 1379-1384. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03479.x>
- [5] S. Bernik, N. Daneu, A. Rečnik, *Inversion boundary induced grain growth in TiO2 or Sb2O3 doped ZnO-based varistor ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **24**/15-16 (2004) 3703-3708. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.03.004>
- [6] A. Rečnik, S. Bernik, N. Daneu, *Microstructural engineering of ZnO-based varistor ceramics*, J. Mater. Sci. **47**/4 (2012) 1655-1668. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5937-2>
- [7] B.A. Haskell, S.J. Souri, M.A. Helfand, *Varistor behavior at twin boundaries in ZnO*, J. Am. Ceram. Soc. **82**/8 (1999) 2106-2110. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02048.x>
- [8] D.R. Clarke, *Varistor ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **82**/3 (1999) 485-502. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>
- [9] K.C. Pradel, J. Uzuhashi, T. Takei, T. Ohkubo, K. Hono, N. Fukata, *Investigation of nanoscale voids in Sb-doped p-type ZnO nanowires*, Nanotechnology **29**/33 (2018) <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac8c8>
- [10] H.Y. Liu, N. Izyumskaya, V. Avrutin, U. Özgür, A.B. Yankovich, A.V. Kvit, P.M. Voyles, H. Morkoç, *Donor behavior of Sb in ZnO*, J. Appl. Phys. **112**/3 (2012) <https://doi.org/10.1063/1.4742984>
- [11] J.K. Liang, H.L. Su, C.L. Kuo, S.P. Kao, J.W. Cui, Y.C. Wu, J.C.A. Huang, *Structural, optical and electrical properties of electrodeposited Sb-Doped ZnO nanorod arrays*, Electrochim Acta **125** (2014) 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.029>
- [12] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys. **98**/4 (2005) 1-103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [13] A.M. Alsmadi, B. Salameh, L.L. Kerr, K.F. Eid, *Influence of Antimony doping on the electronic, optical and luminescent properties of ZnO microrods*, Phys. B Condens. Matter. **545** (2018) 519-526. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.07.007>
- [14] L. Qi, Z. Chai, H. Yang, M. Babar Shahzad, Y. Qi, *A facile and reproducible synthesis of non-polar ZnO homojunction with enlarged rectification rate and colorful light emission*, J. Alloys Compd. **793** (2019) 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.109>
- [15] M. Trontelj, V. Kraševc, *The microstructure of Sb-doped ZnO ceramics*, Sci. Ceram. **14** (1988) 915-920.

- [16] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, *Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films*, Appl. Surf. Sci. **256**/23 (2010) 7204-7210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.052>
- [17] A.B. Yankovich, B. Puchala, F. Wang, J.H. Seo, D. Morgan, X. Wang, Z. Ma, A.V. Kvit, P.M. Voyles, *Stable p-type conduction from Sb-decorated head-to-head basal plane inversion domain boundaries in ZnO nanowires*, Nano Lett. **12**/3 (2012) 1311-1316. <https://doi.org/10.1021/nl203848t>
- [18] J.C. Kim, E. Goo, *Inversion Twin Boundaries in Zinc Oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **73**/4 (1990) 877-884. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05129.x>
- [19] J.C. Kim, E. Goo, *Morphology and formation mechanism of the pyrochlore phase in ZnO varistor materials*, J. Mater. Sci. **24**/1 (1989) 76-82. <https://doi.org/10.1007/BF00660935>
- [20] T. Senda, R.C. Bradt, *Twinning in ZnO ceramics with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions*, J. Ceram. Soc. Jpn. **99**/1153 (1991) 727-731. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.727>
- [21] J. Bruley, U. Bremer, V. Krasevec, *Chemistry of Basal Plane Defects in Zinc Oxide–Antimony Oxide (0.1 mol%) Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **75**/11 (1992) 3127-3128. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04397.x>
- [22] M.A. McCoy, R.W. Grimes, W.E. Lee, *Inversion domain boundaries in ZnO ceramics*, J. Mater. Res. **11**/8 (1996) 2009-2019. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0253>
- [23] W. Mader, A. Rečnik, *Determination of crystal polarity by electron diffraction from thin crystals*, Phys. Status Solidi A **166**/1 (1998) 381-395. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199803\)166:1<381::AID-PSSA381>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199803)166:1<381::AID-PSSA381>3.0.CO;2-R)
- [24] T. Walther, N. Daneu, A. Recnik, *A new method to measure small amounts of solute atoms on planar defects and application to inversion domain boundaries in doped zinc oxide*, Interface Sci. **12**/2-3 (2004) 267-275. <https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000028656.12913.8a>
- [25] A. Rečnik, N. Daneu, T. Walther, W. Mader, *Structure and Chemistry of Basal-Plane Inversion Boundaries in Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **84**/11 (2001) 2657-2668. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01068.x>
- [26] V. Kraševac, M. Trontelj, L. Golič, *Transmission Electron Microscope Study of Antimony-Doped Zinc Oxide Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **74**/4 (1991) 760-766. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06921.x>
- [27] T. Yamazaki, N. Nakanishi, A. Rečnik, M. Kawasaki, K. Watanabe, M. Čeh, M. Shiojiri, *Quantitative high-resolution HAADF-STEM analysis of inversion boundaries in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zinc oxide*, Ultramicroscopy **98**/2-4 (2004) 305-316. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2003.08.023>
- [28] R. Jacobs, B. Zheng, B. Puchala, P.M. Voyles, A.B. Yankovich, D. Morgan, *Counterintuitive Reconstruction of the Polar O-Terminated ZnO Surface with Zinc Vacancies and Hydrogen*, J. Phys. Chem. Lett. **7**/22 (2016) 4483-4487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02174>
- [29] J. Garling, W. Assenmacher, H. Schmid, P. Longo, W. Mader, *Real structure of (Sb<sub>1/3</sub>Zn<sub>2/3</sub>)GaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>3</sub>, a member of the homologous series ARO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> with ordered site occupation*, J. Solid State Chem. **258** (2018) 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.008>
- [30] O. Milošević, D. Vasović, D. Poleti, L. Karanović, V. Petrović, D. Uskoković, *Progress in Preparation of ZnO Based Varistor Ceramics*, in: D.P. Uskoković, H. Palmour, R.M. Spriggs (Eds.), Science of Sintering: New Directions for Materials Processing and Microstructural Control, Springer US, Boston, MA, 1989, pp. 117-126.
- [31] M. Zunic, Z. Brankovic, G. Brankovic, *Electrical properties of ZnO varistors prepared by direct mixing of constituent phases*, Sci. Sintering **38**/2 (2006) 161-167. <https://doi.org/10.2298/sos0602161z>

- [32] R.D. Gould, B.A. Carter, *Electrical conduction and trapping distributions in ZnO and ZnO-Sn composite varistors*, J. Phys. D: Appl. Phys. **16**/10 (1983) L201-L206. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/10/004>
- [33] R.D. Gould, M.S. Rahman, *Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials*, J. Phys. D: Appl. Phys. **14**/1 (1981) 79-89. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/14/1/011>
- [34] O.K. Milošević, P.; Petrović, V.; Uskoković, D., *The Study of the Grain Growth and Electric Properties of ZnO Varistor Ceramics*, Sci. Sintering **15**/3 (1983) 121-130.
- [35] N. Daneu, A. Rečnik, S. Bernik, D. Kolar, *Microstructural Development in SnO<sub>2</sub>-Doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **83**/12 (2000) 3165-3171. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01699.x>
- [36] N. Daneu, A. Rečnik, S. Bernik, *Grain-Growth Phenomena in ZnO Ceramics in the Presence of Inversion Boundaries*, J. Am. Ceram. Soc. **94**/5 (2011) 1619-1626. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04290.x>
- [37] S. Bernik, N. Daneu, *Characteristics of SnO<sub>2</sub>-doped ZnO-based varistor ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **21**/10 (2001) 1879-1882. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00135-2)
- [38] S. Bernik, J. Bernard, N. Daneu, A. Rečnik, *Microstructure Development in Low-Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **90**/10 (2007) 3239-3247. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01886.x>
- [39] L. Pauling, C. University, C.U. Press, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, 1960.
- [40] N. Daneu, A. Rečnik, T. Walther, W. Mader, *Atomic structure of basal-plane inversion boundaries in SnO<sub>2</sub>-doped ZnO*, Microsc. Microanal. **9**/S03 (2003) 286-287. <https://doi.org/10.1017/S1431927603024024>
- [41] M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turki, *Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films*, Superlattices Microstruct. **53** (2013) 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.10.012>
- [42] M. Vishwas, K. Narasimha Rao, K.V. Arjuna Gowda, R.P. Chakradhar, *Influence of Sn doping on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by cost effective sol-gel process*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. **95** (2012) 423-6. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.006>
- [43] S. Ishak, S. Johari, M.M. Ramli, *Sn doped ZnO thin film for formaldehyde detection*, AIP Conf. Proc. **2203**/1 (2020) 020027. <https://doi.org/10.1063/1.5142119>
- [44] X. Li, Y. Chang, Y. Long, *Influence of Sn doping on ZnO sensing properties for ethanol and acetone*, Mater. Sci. Eng. C **32**/4 (2012) 817-821. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.032>
- [45] S.C. Navale, I.S. Mulla, *Photoluminescence and gas sensing study of nanostructured pure and Sn doped ZnO*, Mater. Sci. Eng. C **29**/4 (2009) 1317-1320. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.050>
- [46] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, *Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor*, Sens. Actuators B Chem. **107**/1 (2005) 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030>
- [47] S. Johnson Jeyakumar, J. Vasudevan, B. Arunkumar, M. Jothibas, A. Rajeswari, R. Sathiskumar, A. Muthuvel, *Structural, optical and magnetic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles prepared by solid state method*, Mater. Today: Proc. (2020) <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.376>
- [48] M.S. Haseman, P. Saadatkia, J.T. Warfield, J. Lawrence, A. Hernandez, G.E. Jellison, L.A. Boatner, F.A. Selim, *Optical and Electrical Properties of Sn-Doped Zinc Oxide Single Crystals*, J. Electron. Mater. **47**/2 (2018) 1497-1504. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5942-6>



- [49] V. Ganesh, I.S. Yahia, S. AlFaify, M. Shkir, *Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications*, J. Phys. Chem. Solids **100** (2017) 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.09.022>
- [50] F.Z. Bedia, A. Bedia, N. Maloufi, M. Aillerie, F. Genty, B. Benyoucef, *Effect of tin doping on optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique*, J. Alloys Compd. **616** (2014) 312-318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.086>
- [51] Q. Humayun, M. Kashif, U. Hashim, *Structural, Optical, Electrical, and Photoresponse Properties of Postannealed Sn-Doped ZnO Nanorods*, J. Nanomater. **2013** (2013) 792930. <https://doi.org/10.1155/2013/792930>
- [52] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, *Improving the electrical conductance of chemically deposited zinc oxide thin films by Sn dopant*, Mater. Sci. Eng. C **141**/1 (2007) 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.05.010>
- [53] A. Bougrine, M. Addou, A. Kachouane, J.C. Bérnède, M. Morsli, *Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis*, Mater. Chem. Phys. **91**/2 (2005) 247-252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.11.033>
- [54] E. López-Ponce, J.L. Costa-Krämer, M.S. Martín-González, F. Briones, J.F. Fernández, A.C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos, *Growth and characterization of Sn doped ZnO thin films by pulsed laser deposition*, Phys. Status Solidi A **203**/6 (2006) 1383-1389. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.200566177>
- [55] C.A. Zegadi, K.; Chaumont, D.; Adnane, M.; Hamzaoui, S. , *Influence of Sn Low Doping on the Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Films Deposited by Sol Gel Dip-Coating*. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, AMPC **4** (2014) 93-104. <https://doi.org/10.4236/ampc.2014.45012>
- [56] A.D. Acharya, S. Moghe, R. Panda, S.B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, D.M. Phase, V. Ganesan, *Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO*, J. Mol. Struct. **1022** (2012) 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.044>
- [57] W.E. Mahmoud, T. Al-Harbi, *Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Sn doped ZnO nanonails*, J. Cryst. Growth **327**/1 (2011) 52-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.05.003>
- [58] Y. Andolsi, F. Chaabouni, M. Abaab, *Sn doping effects on properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering using a powder target*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **28**/12 (2017) 8347-8358. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6551-0>
- [59] M. Zaharescu, S. Mihaiu, A. Toader, I. Atkinson, J. Calderon-Moreno, M. Anastasescu, M. Nicolescu, M. Duta, M. Gartner, K. Vojisavljevic, B. Malic, V.A. Ivanov, E.P. Zaretskaya, *ZnO based transparent conductive oxide films with controlled type of conduction*, Thin Solid Films **571** (2014) 727-734. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.090>
- [60] K.J. Chen, F.Y. Hung, Y.T. Chen, S.J. Chang, Z.S. Hu, *Surface Characteristics, Optical and Electrical Properties on Sol-Gel Synthesized Sn-Doped ZnO Thin Film*, Mater. Trans. **51**/7 (2010) 1340-1345. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009378>
- [61] C.-J. Huang, M.-C. Chiu, H.-C. Yao, D.-C. Tsai, F.-S. Shieu, *Investigation of the Characteristics of Undoped and Sn-Doped ZnO Films Prepared by an Acidic Sol*, J. Electrochem. Soc. **155**/12 (2008) K211. <https://doi.org/10.1149/1.2992082>
- [62] K. Ganesh Kumar, P. Balaji Bhargav, N. Ahmed, C. Balaji, *Influence of Sn Doping on the Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Functionality of ZnO Nanostructures*, Trans. Electr. Electron. Mater. (2021) <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00301-8>
- [63] N. Venkatesh, S. Aravindan, K. Ramki, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, P. Sakthivel, *Sunlight-driven enhanced photocatalytic activity of bandgap narrowing Sn-doped ZnO*



*nanoparticles*, Environ. Sci. Pollut. Res. **28**/13 (2021) 16792-16803.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-11763-3>

[64] J.-H. Sun, S.-Y. Dong, J.-L. Feng, X.-J. Yin, X.-C. Zhao, *Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation*, J. Mol. Catal. A Chem. **335**/1 (2011) 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.026>

[65] I. Saurdi, M.H. Mamat, M.F. Malek, M. Rusop, *Preparation of Aligned ZnO Nanorod Arrays on Sn-Doped ZnO Thin Films by Sonicated Sol-Gel Immersion Fabricated for Dye-Sensitized Solar Cell*, Adv. Mater. Sci. Eng. **2014** (2014) 636725. <https://doi.org/10.1155/2014/636725>

[66] H. Wang, R. Bhattacharjee, I.M. Hung, L. Li, R. Zeng, *Material characteristics and electrochemical performance of Sn-doped ZnO spherical-particle photoanode for dye-sensitized solar cells*, Electrochim. Acta **111** (2013) 797-801. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.199>

[67] S. Ameen, M.S. Akhtar, H.-K. Seo, Y.S. Kim, H.S. Shin, *Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells*, Chem. Eng. J. **187** (2012) 351-356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.097>

[68] N. Ye, J. Qi, Z. Qi, X. Zhang, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhang, *Improvement of the performance of dye-sensitized solar cells using Sn-doped ZnO nanoparticles*, J. Power Sources **195**/17 (2010) 5806-5809. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.036>

[69] M. Manikandan, P. Rajagopalan, N. Patra, S. Jayachandran, M. Muralidharan, S.S. Mani Prabu, I.A. Palani, V. Singh, *Development of Sn-doped ZnO based ecofriendly piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application*, Nanotechnology **31**/18 (2020) 185401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6b9e>

[70] D.V. Vu, D.H. Le, T.T. Nguyen, T. Van Duong, Q.D. Ngo, T.Q. Trinh, *Study on material properties of Sn- and Cu-doped ZnO thin films as n- and p-type thermoelectric materials based on wet solution synthesis*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **30**/7 (2019) 6544-6551. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00960-7>

[71] M. Verma, P.K. Dwivedi, B. Das, *Structure–property correlation of pure and Sn-doped ZnO nanocrystalline materials prepared by co-precipitation*, J. Exp. Nanosci. **10**/6 (2015) 438-448. <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.840936>

[72] S.Y. Li, P. Lin, C.Y. Lee, T.Y. Tseng, C.J. Huang, *Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires*, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**/16 (2004) 2274-2282. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/16/009>

[73] I. Cora, Z. Fogarassy, R. Fornari, M. Bosi, A. Rečnik, B. Pécz, *In situ TEM study of  $\kappa \rightarrow \beta$  and  $\kappa \rightarrow \gamma$  phase transformations in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Acta Mater. **183** (2020) 216-227. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.019>

[74] R. Deng, X. Zhang, E. Zhang, Y. Liang, Z. Liu, H. Xu, S. Hark, *Planar Defects in Sn-Doped Single-Crystal ZnO Nanobelts*, J. Phys. Chem. C **111**/35 (2007) 13013-13015. <https://doi.org/10.1021/jp073668+>

[75] N. Zhang, R.C. Che, J. Shen, W.Y. Zhou, X.F. Duan, *Polarity and inverse boundary of Sn-doped ZnO bicrystal nanobelts determined by electron energy-loss spectroscopy*, Appl. Phys. A **97**/4 (2009) 943. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5367-z>

[76] R. Yousefi, *Effects of Sn atoms on formation of ZnO nanorings*, CrystEngComm. **17**/13 (2015) 2698-2704. <https://doi.org/10.1039/C5CE00316D>

[77] B. Cao, T. Shi, S. Zheng, Y.H. Ikuhara, W. Zhou, D. Wood, M. Al-Jassim, Y. Yan, *New Polytypoid SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub> Nanowire: Characterization and Calculation of Its Electronic Structure*, J. Phys. Chem. C **116**/8 (2012) 5009-5013. <https://doi.org/10.1021/jp211135r>

- [78] Y.C. Park, Y.H. Kim, H.-H. Nahm, J.-Y. Noh, Y.-S. Kim, J. Kim, W.S. Lee, J.-M. Yang, J. Park, *Inversion domain boundaries on tin (Sn)-doped ZnO nanobelts: Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy study*, Appl. Phys. Lett. **102**/3 (2013) 033103. <https://doi.org/10.1063/1.4788812>
- [79] S. Kim, S. Na, H. Jeon, S. Kim, B. Lee, J. Yang, H. Kim, H.-J. Lee, *Effects of Sn doping on the growth morphology and electrical properties of ZnO nanowires*, Nanotechnology **24**/6 (2013) 065703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/6/065703>
- [80] S. Jiang, B. Ge, B. Xu, Q. Wang, B. Cao, *In situ growth of ZnO/SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub> binary/superlattice heterojunction nanowire arrays*, CrystEngComm. **20**/5 (2018) 556-562. <https://doi.org/10.1039/C7CE02014G>
- [81] J. Tan, S. Jiang, B. Ge, B. Xu, B. Cao, *Synthesis and characterization of high-purity SnO<sub>2</sub>(ZnO:Sn)<sub>m</sub> superlattice nanowire arrays with broad-spectrum emissions*, CrystEngComm. **22**/32 (2020) 5355-5362. <https://doi.org/10.1039/D0CE00889C>
- [82] S. Eichhorn, H. Schmid, W. Assenmacher, W. Mader, *Homologous compounds of type ARO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>m</sub> in the system Ga-Sn-Zn-O*, J. Solid State Chem. **246** (2017) 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.031>
- [83] A.P. Goldstein, S.C. Andrews, R.F. Berger, V.R. Radmilovic, J.B. Neaton, P. Yang, *Zigzag inversion domain boundaries in indium zinc oxide-based nanowires: Structure and formation*, ACS Nano **7**/12 (2013) 10747-10751. <https://doi.org/10.1021/nn403836d>
- [84] M. Bitenc, G. Dražić, Z.C. Orel, *Characterization of crystalline zinc oxide in the form of hexagonal bipods*, Cryst. Growth Des. **10**/2 (2010) 830-837. <https://doi.org/10.1021/cg901193g>
- [85] J. Hoemke, E. Tochigi, T. Tohei, H. Yoshida, N. Shibata, Y. Ikuhara, Y. Sakka, *Inversion domain network stabilization and spinel phase suppression in ZnO*, J. Am. Ceram. Soc. **101**/6 (2018) 2616-2626. <https://doi.org/10.1111/jace.15426>
- [86] V. Khranovskyy, M.O. Eriksson, G.Z. Radnoczi, A. Khalid, H. Zhang, P.O. Holtz, L. Hultman, R. Yakimova, *Photoluminescence study of basal plane stacking faults in ZnO nanowires*, Physica B Condens. Matter **439** (2014) 50-53. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.12.020>
- [87] M.-C. Jeong, S.-W. Lee, J.-M. Seo, J.-M. Myoung, *The effect of stacking fault formation on optical properties in vertically aligned ZnO nanowires*, Nanotechnology **18**/30 (2007) 305701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/30/305701>
- [88] Y.X. Chen, X.Q. Zhao, B. Sha, J.H. Chen, *Stacking fault directed growth of thin ZnO nanobelt*, Mater. Lett. **62**/15 (2008) 2369-2371. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.004>
- [89] H. Takemoto, K. Fugane, P. Yan, J. Drennan, M. Saito, T. Mori, H. Yamamura, *Reduction of thermal conductivity in dually doped ZnO by design of three-dimensional stacking faults*, RSC Adv. **4**/6 (2014) 2661-2672. <https://doi.org/10.1039/C3RA44223C>
- [90] M.A. McCoy, R.W. Grimes, W.E. Lee, *Planar intergrowth structures in the ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*, Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop. **76**/6 (1997) 1187-1201. <https://doi.org/10.1080/01418619708214222>
- [91] Y. Yan, J.L.F. Da Silva, S.H. Wei, M. Al-Jassim, *Atomic structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO systems*, Appl. Phys. Lett. **90**/26 (2007) <https://doi.org/10.1063/1.2751596>
- [92] J.L.F. Da Silva, Y. Yan, S.H. Wei, *Rules of structure formation for the homologous InMO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>n</sub> compounds*, Phys. Rev. Lett. **100**/25 (2008) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.255501>
- [93] A. Walsh, J.L.F. Da Silva, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei, *Origin of electronic and optical trends in ternary In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)<sub>n</sub> transparent conducting oxides (n=1,3,5): Hybrid density functional theory calculations*, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **79**/7 (2009) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.073105>

- [94] T. Walther, F. Wolf, A. Rečnik, W. Mader, *Quantitative microstructural and spectroscopic investigation of inversion domain boundaries in sintered zinc oxide ceramics doped with iron oxide*, Int. J. Mater. Res. **97**/7 (2006) 934-942. <https://doi.org/10.3139/146.101322>
- [95] H. Schmid, E. Okunishi, W. Mader, *Defect structures in ZnO studied by high-resolution structural and spectroscopic imaging*, Ultramicroscopy **127** (2013) 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.07.014>
- [96] J. Hoemke, E. Tochigi, T. Tohei, H. Yoshida, N. Shibata, Y. Ikuhara, Y. Sakka, *Inversion domain boundaries in Mn and Al dual-doped ZnO: Atomic structure and electronic properties*, J. Am. Ceram. Soc. **100**/9 (2017) 4252-4262. <https://doi.org/10.1111/jace.14931>
- [97] D. Makovec, M. Trontelj, *Extended Defects in ZnO Ceramics Containing Bi4Ti3O12 Additive*, J. Am. Ceram. Soc. **77**/5 (1994) 1202-1208. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05393.x>
- [98] N. Daneu, N. Novak Gramc, A. Rečnik, M. Maček Kržmanc, S. Bernik, *Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with Bi 4Ti 3O 12 additions*, J. Eur. Ceram. Soc. **33**/2 (2013) 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.023>
- [99] J. Barf, T. Walther, W. Mader, *Twin boundaries in zinc oxide with additions of gallium oxide*, Interface Sci **12**/2-3 (2004) 213-226. <https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000028651.74657.2b>
- [100] E. Guilmeau, P. Díaz-Chao, O.I. Lebedev, A. Rečnik, M.C. Schäfer, F. Delorme, F. Giovannelli, M. Košir, S. Bernik, *Inversion Boundaries and Phonon Scattering in Ga:ZnO Thermoelectric Compounds*, Inorg. Chem. **56**/1 (2017) 480-487. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02354>
- [101] F. Wolf, B.H. Freitag, W. Mader, *Inversion domain boundaries in ZnO with additions of Fe2O3 studied by high-resolution ADF imaging*, Micron **38**/5 (2007) 549-552. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2006.07.021>
- [102] S. Eichhorn, W. Mader, *Structure and optical properties of [In1-2xSnxZnx]GaO3(ZnO)m*, J. Solid State Chem. **233** (2016) 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.09.008>
- [103] S. Li, H. Lei, Z. Wang, J. Chen, P. Ruterana, *Energetic and Electronic Properties of (0001) Inversion Domain Boundaries in ZnO*, Phys. Status Solidi B Basic Res. **255**/4 (2018) <https://doi.org/10.1002/pssb.201700429>
- [104] J. Rohrer, K. Albe, *Thermodynamic stability and electronic structure of pristine wurtzite ZnO [0001] inversion domain boundaries*, Phys. Rev. Mater. **5**/2 (2021) 023601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.023601>
- [105] P. Keil, M. Trapp, N. Novak, T. Frömling, H.-J. Kleebe, J. Rödel, *Piezotronic Tuning of Potential Barriers in ZnO Bicrystals*, Adv. Mater. **30**/10 (2018) 1705573. <https://doi.org/10.1002/adma.201705573>
- [106] V. Ribić, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, Z. Branković, M. Zlatović, G. Branković, *New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM*, Acta Mater. **199** (2020) 633-648. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.035>
- [107] V. Ribić, A. Rečnik, G. Dražić, M. Podlogar, Z. Branković, G. Branković, *TEM and DFT study of basal-plane inversion boundaries in SnO2-doped ZnO*, Sci. Sintering **53**/2 (2021) 237-252. <https://doi.org/10.2298/SOS2102237R>
- [108] E.H. Kisi, M.M. Elcombe, *u Parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction*, Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **45**/12 (1989) 1867-1870.
- [109] Y. Kauffmann, A. Rečnik, W.D. Kaplan, *The accuracy of quantitative image matching for HRTEM applications*, Mater. Charact. **54**/3 (2005) 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.11.012>

- [110] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, 2009.
- [111] P.A. Stadelmann, *EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science*, *Ultramicroscopy* **21**/2 (1987) 131-145.  
[https://doi.org/10.1016/0304-3991\(87\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0304-3991(87)90080-5)
- [112] A. Rečnik, G. Möbus, S. Šturm, *IMAGE-WARP: A real-space restoration method for high-resolution STEM images using quantitative HRTEM analysis*, *Ultramicroscopy* **103**/4 (2005) 285-301. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.01.003>
- [113] R.R. Crichton, R.O. Louro, *Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry*, Elsevier Science, 2019.
- [114] S. Stepanović, *Density functional approximations for spin state energetics in transition-metal complexes*, University of Belgrade, 2018.
- [115] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, *Phys. Rev.* **28**/6 (1926) 1049-1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [116] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem*, *Ann. Phys.* **384** (1926) 361.  
<https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>
- [117] W. Koch, M. Holthausen, *A Chemist's Guide To Density Functional Theory*, 2001.
- [118] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* **389**/20 (1927) 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [119] J.N. Lalena, D.A. Cleary, M.W. Weiser, *Principles of Inorganic Materials Design*, Wiley, 2010.
- [120] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, USA, 1994.
- [121] M. Born, *Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge*, *Z. Phys.* **37**/12 (1926) 863-867.  
<https://doi.org/10.1007/BF01397477>
- [122] A.R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Longman, 1996.
- [123] W. Pauli, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*, *Z. Phys.* **31**/1 (1925) 765-783.  
<https://doi.org/10.1007/BF02980631>
- [124] W. Heisenberg, *Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik*, *Z. Phys.* **38**/6 (1926) 411-426. <https://doi.org/10.1007/BF01397160>
- [125] P.A.M. Dirac, R.H. Fowler, *On the theory of quantum mechanics*, *Roy. Soc. Proc.* **112**/762 (1926) 661-677. <https://doi.org/doi:10.1098/rspa.1926.0133>
- [126] J.C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*, *Phys. Rev.* **34**/10 (1929) 1293-1322.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>
- [127] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Japan, 2014.
- [128] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, *Z. Phys.* **61**/1 (1930) 126-148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- [129] J.C. Slater, *Note on Hartree's Method*, *Phys. Rev.* **35**/2 (1930) 210-211.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>
- [130] L.H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**/5 (1927) 542-548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [131] E. Fermi, *Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo*, *Rend. Accad. Naz. Lincei.* **6** (1927) 602-607.



- [132] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**/3B (1964) B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [133] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**/4A (1965) A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [134] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, 2004.
- [135] P.A.M. Dirac, *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **26**/3 (1930) 376-385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- [136] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. **58**/8 (1980) 1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- [137] J.P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23**/10 (1981) 5048-5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [138] L.A. Cole, J.P. Perdew, *Calculated electron affinities of the elements*, Phys. Rev. A **25**/3 (1982) 1265-1271. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.25.1265>
- [139] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**/23 (1992) 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [140] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**/18 (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [141] J.P. Perdew, *Density functional theory and the band gap problem*, Int. J. Quantum Chem. **28**/S19 (1985) 497-523. <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>
- [142] S. Grimme, *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*, J. Chem. Phys. **124**/3 (2006) 034108. <https://doi.org/10.1063/1.2148954>
- [143] J. Hubbard, B.H. Flowers, *Electron correlations in narrow energy bands*, Roy. Soc. Proc. **276**/1365 (1963) 238-257. <https://doi.org/doi:10.1098/rspa.1963.0204>
- [144] S. Grimme, *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*, J. Comput. Chem. **25**/12 (2004) 1463-1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>
- [145] O.A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, *Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. **93**/15 (2004) 153004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.153004>
- [146] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 2009.
- [147] M. Razeghi, *Electrons and Energy Band Structures in Crystals*, Fundamentals of Solid State Engineering, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 149-201.
- [148] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Norm-Conserving Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. **43**/20 (1979) 1494-1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [149] A. Willand, Y.O. Kvashnin, L. Genovese, Á. Vázquez-Mayagoitia, A.K. Deb, A. Sadeghi, T. Deutsch, S. Goedecker, *Norm-conserving pseudopotentials with chemical accuracy compared to all-electron calculations*, J. Chem. Phys. **138**/10 (2013) 104109. <https://doi.org/10.1063/1.4793260>
- [150] D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B **41**/11 (1990) 7892-7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [151] P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50**/24 (1994) 17953-17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>

- [152] R.P. Feynman, *Forces in Molecules*, Phys. Rev. **56**/4 (1939) 340-343.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.340>
- [153] D. Zagorac, J.C. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, *Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties*, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **89**/7 (2014) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075201>
- [154] V. Šrot, A. Rečnik, C. Scheu, S. Šturm, B. Mirtič, *Stacking faults and twin boundaries in sphalerite crystals from the Trepča mines in Kosovo* Am. Mineral. **88**/11-12 (2003) 1809-1816.  
<https://doi.org/10.2138/am-2003-11-1222>
- [155] M. Podlogar, A. Rečnik, M. Mazaj, S. Bernik, *Synthesis of ZnO nanostructures*, Hot nano topics 2008 : incorporating SLONANO 2008 Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Portorož, Slovenia, 2008, p. 255.
- [156] Y. Ding, Z.L. Wang, T. Sun, J. Qiu, *Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires*, Appl. Phys. Lett. **90**/15 (2007)  
<https://doi.org/10.1063/1.2722671>
- [157] Y. Wu, J. Kang, F. Liu, *Pressure induced wurtzite-to-zinc blende phase transition in ZnO at finite temperature*, J. Mater. Res. **23**/12 (2008) 3347-3352.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0410>
- [158] Y. Yan, G.M. Dalpian, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei, *Energetics and electronic structure of stacking faults in ZnO*, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **70**/19 (2004) 1-4.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.193206>
- [159] V. Potin, P. Ruterana, V. Potin, G. Nouet, J. Phys. Condens. Matter. **12**/49 (2000) 10301-10306. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/49/332>
- [160] S. Ruvimov, *Defect engineering in III-nitrides epitaxial systems*, in: M.O. Manasreh (Ed.), III-Nitride Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties, Elsevier Science2000, pp. 51-75.
- [161] J.F. Muth, C.W. Teng, A.K. Sharma, A. Kvit, R.M. Kolbas, J. Narayan, *Growth of ZnO/MgZnO Superlattice on Sapphire*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **623**/1 (2011) 353.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-623-353>
- [162] D. Gerthsen, D. Litvinov, T. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, *Origin and consequences of a high stacking fault density in epitaxial ZnO layers*, Appl. Phys. Lett. **81**/21 (2002) 3972-3974.  
<https://doi.org/10.1063/1.1523151>
- [163] F. Vigué, P. Vennéguès, C. Deparis, S. Vézian, M. Laügt, J.-P. Faurie, *Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire*, Appl. Phys. Lett. **90**/10 (2001) 5115-5119. <https://doi.org/10.1063/1.1412572>
- [164] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, R. Sauer, *Stacking fault related luminescence at 130 meV acceptors in zinc oxide*, Phys. Rev. B **77**/12 (2008) 125215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125215>
- [165] B. Sieber, A. Addad, S. Szunerits, R. Boukherroub, *Stacking Faults-Induced Quenching of the UV Luminescence in ZnO*, J. Phys. Chem. Lett. **1**/20 (2010) 3033-3038.  
<https://doi.org/10.1021/jz101267t>
- [166] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, R. Sauer, *The role of stacking faults and their associated 0.13eV acceptor state in doped and undoped ZnO layers and nanostructures*, Microelectronics J. **40**/2 (2009) 210-214.  
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.07.031>
- [167] K. Park, J.K. Seong, S. Nahm, *Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO*, J. Alloys Compd. **455**/1-2 (2008) 331-335.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.080>

- [168] I. Kubo, N. Tomiyama, *Polarity of ZnO Crystal (III) Inversion Twin Boundaries on  $\{10\bar{1}0\}$* , Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short. Note. Rev. Pap. **10**/7 (1971) 952. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.952>
- [169] N. Shibata, I. Hiroshi, *Inversion twin in zinc oxide crystal*, Jpn. J. Appl. Phys. **11**/6 (1972) 775-779. <https://doi.org/10.1143/JJAP.11.775>
- [170] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter **21**/39 (2009) <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- [171] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, *Erratum: Optimized pseudopotentials (Physical Review (1991) 44, 23 (13175-13176))*, Phys. Rev. B **44**/23 (1991) 13175-13176. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13175.3>
- [172] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne, *Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface*, Phys. Rev. Lett. **82**/16 (1999) 3296-3299. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3296>
- [173] L. Franklin, C.E. Ekuma, G.L. Zhao, D. Bagayoko, *Density functional theory description of electronic properties of wurtzite zinc oxide*, J. Phys. Chem. Solids **74**/5 (2013) 729-736. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.01.013>
- [174] D.C. Palmer, *Visualization and analysis of crystal structures using CrystalMaker software*, Z. Kristallogr., Cryst. mater. **230**/9-10 (2015) 559-572. <https://doi.org/10.1515/zkri-2015-1869>
- [175] A. Dapčević, A. Radojković, M. Žunić, M. Počuča-Nešić, O. Milošević, G. Branković, *Fast oxide-ion conductors in Bi2O3-V2O5 system: Bi108-xVxO162+x(x=4-9) with 3×3×3 superstructure*, Sci. Sintering **53**/1 (2021) 55-66. <https://doi.org/10.2298/SOS2101055D>
- [176] Z. Xiong, L. Chen, C. He, Z. Liang, *Ab initio studies of the Sn-doped ZnO transparent conductive oxide*, J. Phys. Conf. Ser. **276** (2011) 012194. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/276/1/012194>
- [177] S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q.H. Wang, M. Bhaskaran, S. Sriram, M.S. Strano, K. Kalantar-zadeh, *Transition metal oxides – Thermoelectric properties*, Prog. Mater. Sci. **58**/8 (2013) 1443-1489. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.06.003>

# PRILOZI

## PRILOG 1: Cif fajl optimizovane jedinične ćelije vurtznog ZnO

```

_chemical_name_common      'ZnO wurtzite'
_cell_length_a             3.27568
_cell_length_b             3.27568
_cell_length_c             5.28829
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         120
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number    1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
Zn1   1.0  0.333333  0.666667  0.001517  Bis0 1.000000 Zn
Zn2   1.0  0.666667  0.333333  0.501517  Bis0 1.000000 Zn
O1    1.0  0.333333  0.666667  0.380483  Bis0 1.000000 O
O2    1.0  0.666667  0.333333  0.880483  Bis0 1.000000 O

```



**PRILOG 2: Cif fajl optimizovane jedinične ćelije sfaleritnog ZnO**

```

_chemical_name_common      'ZnO sphalerite'
_cell_length_a             4.61366
_cell_length_b             4.61366
_cell_length_c             4.61366
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         90
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number    1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
  O1      1.0  0.250168  0.250168  0.250168  Biso 1.000000 O
  O2      1.0  0.250168  0.749832  0.749832  Biso 1.000000 O
  O3      1.0  0.749832  0.749832  0.250168  Biso 1.000000 O
  O4      1.0  0.749832  0.250168  0.749832  Biso 1.000000 O
  Zn1     1.0  0.000000  0.000000  0.000000  Biso 1.000000 Zn
  Zn2     1.0  0.000000  0.500000  0.500000  Biso 1.000000 Zn
  Zn3     1.0  0.500000  0.500000  0.000000  Biso 1.000000 Zn
  Zn4     1.0  0.500000  0.000000  0.500000  Biso 1.000000 Zn

```

**PRILOG 3: Cif fajl optimizovane superćelije za IG<sub>3</sub> model Sb dopiranog ZnO**

```

_chemical_name_common      'IG3 model of Sb doped ZnO'
_cell_length_a             9.82700
_cell_length_b             5.67515
_cell_length_c             54.94971
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         90
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number    1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
H1    1.0  0.995765  0.993956  0.577584  Biso 1.000000 H
H2    1.0  0.662591  0.993768  0.577573  Biso 1.000000 H
H3    1.0  0.329084  0.993341  0.577569  Biso 1.000000 H
O1    1.0  0.995630  0.996038  0.595355  Biso 1.000000 O
O2    1.0  0.328964  0.995812  0.595345  Biso 1.000000 O
O3    1.0  0.162343  0.492256  0.594982  Biso 1.000000 O
O4    1.0  0.662348  0.995951  0.595350  Biso 1.000000 O

```

O5	1.0	0.495732	0.492203	0.594972	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.829063	0.492292	0.594984	Biso	1.000000	O
Zn1	1.0	0.995720	0.354643	0.606260	Biso	1.000000	Zn
Zn2	1.0	0.329052	0.354617	0.606244	Biso	1.000000	Zn
Zn3	1.0	0.162364	0.806061	0.607198	Biso	1.000000	Zn
Zn4	1.0	0.662438	0.354625	0.606252	Biso	1.000000	Zn
Zn5	1.0	0.495772	0.806054	0.607179	Biso	1.000000	Zn
Zn6	1.0	0.829095	0.806128	0.607194	Biso	1.000000	Zn
O7	1.0	0.995657	0.325411	0.643139	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.329033	0.325421	0.643130	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.162293	0.828480	0.643234	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.662389	0.325405	0.643140	Biso	1.000000	O
O11	1.0	0.495704	0.828504	0.643214	Biso	1.000000	O
O12	1.0	0.829032	0.828388	0.643230	Biso	1.000000	O
Zn7	1.0	0.995690	0.996508	0.655196	Biso	1.000000	Zn
Zn8	1.0	0.329069	0.996438	0.655180	Biso	1.000000	Zn
Zn9	1.0	0.162390	0.492046	0.654783	Biso	1.000000	Zn
Zn10	1.0	0.662454	0.996457	0.655185	Biso	1.000000	Zn
Zn11	1.0	0.495724	0.492065	0.654774	Biso	1.000000	Zn
Zn12	1.0	0.829089	0.492073	0.654796	Biso	1.000000	Zn
O13	1.0	0.995571	0.998188	0.691649	Biso	1.000000	O
O14	1.0	0.328957	0.998073	0.691642	Biso	1.000000	O
O15	1.0	0.162233	0.498386	0.691360	Biso	1.000000	O
O16	1.0	0.662313	0.998062	0.691645	Biso	1.000000	O
O17	1.0	0.495569	0.498432	0.691354	Biso	1.000000	O
O18	1.0	0.828990	0.498503	0.691366	Biso	1.000000	O
Zn13	1.0	0.995654	0.331500	0.703195	Biso	1.000000	Zn
Zn14	1.0	0.328984	0.331528	0.703181	Biso	1.000000	Zn
Zn15	1.0	0.162303	0.830375	0.703259	Biso	1.000000	Zn
Zn16	1.0	0.662324	0.331503	0.703159	Biso	1.000000	Zn
Zn17	1.0	0.495675	0.830426	0.703284	Biso	1.000000	Zn
Zn18	1.0	0.829024	0.830404	0.703290	Biso	1.000000	Zn

019	1.0	0.995619	0.326331	0.739740	Biso	1.000000	O
020	1.0	0.328955	0.326399	0.739741	Biso	1.000000	O
021	1.0	0.162267	0.826102	0.739797	Biso	1.000000	O
022	1.0	0.662349	0.326389	0.739712	Biso	1.000000	O
023	1.0	0.495666	0.826134	0.739827	Biso	1.000000	O
024	1.0	0.829004	0.826066	0.739822	Biso	1.000000	O
Zn19	1.0	0.995704	0.993733	0.751472	Biso	1.000000	Zn
Zn20	1.0	0.328960	0.993655	0.751472	Biso	1.000000	Zn
Zn21	1.0	0.162307	0.493661	0.751492	Biso	1.000000	Zn
Zn22	1.0	0.662403	0.993915	0.751469	Biso	1.000000	Zn
Zn23	1.0	0.495737	0.493417	0.751492	Biso	1.000000	Zn
Zn24	1.0	0.828994	0.493488	0.751489	Biso	1.000000	Zn
025	1.0	0.995612	0.997525	0.787983	Biso	1.000000	O
026	1.0	0.328830	0.997405	0.787993	Biso	1.000000	O
027	1.0	0.162188	0.497500	0.787998	Biso	1.000000	O
028	1.0	0.662303	0.997697	0.787989	Biso	1.000000	O
029	1.0	0.495672	0.497228	0.788001	Biso	1.000000	O
030	1.0	0.828886	0.497344	0.787990	Biso	1.000000	O
Zn25	1.0	0.995596	0.330181	0.799720	Biso	1.000000	Zn
Zn26	1.0	0.328944	0.330257	0.799716	Biso	1.000000	Zn
Zn27	1.0	0.162231	0.830155	0.799771	Biso	1.000000	Zn
Zn28	1.0	0.662366	0.330188	0.799798	Biso	1.000000	Zn
Zn29	1.0	0.495659	0.830220	0.799694	Biso	1.000000	Zn
Zn30	1.0	0.828996	0.830152	0.799693	Biso	1.000000	Zn
031	1.0	0.995613	0.325942	0.836205	Biso	1.000000	O
032	1.0	0.328993	0.326041	0.836210	Biso	1.000000	O
033	1.0	0.162267	0.825843	0.836309	Biso	1.000000	O
034	1.0	0.662382	0.325923	0.836325	Biso	1.000000	O
035	1.0	0.495651	0.825963	0.836195	Biso	1.000000	O
036	1.0	0.829052	0.825876	0.836187	Biso	1.000000	O
Zn31	1.0	0.995437	0.993717	0.848047	Biso	1.000000	Zn
Zn32	1.0	0.329260	0.993651	0.848036	Biso	1.000000	Zn

Zn33	1.0	0.162324	0.492861	0.848068	Biso	1.000000	Zn
Zn34	1.0	0.662427	0.992843	0.848051	Biso	1.000000	Zn
Zn35	1.0	0.495473	0.493643	0.848051	Biso	1.000000	Zn
Zn36	1.0	0.829314	0.493718	0.848055	Biso	1.000000	Zn
O37	1.0	0.995071	0.997977	0.884527	Biso	1.000000	O
O38	1.0	0.329518	0.997951	0.884522	Biso	1.000000	O
O39	1.0	0.162283	0.496264	0.884544	Biso	1.000000	O
O40	1.0	0.662311	0.996280	0.884537	Biso	1.000000	O
O41	1.0	0.495077	0.497961	0.884534	Biso	1.000000	O
O42	1.0	0.829514	0.497978	0.884530	Biso	1.000000	O
Zn37	1.0	0.995708	0.330127	0.896737	Biso	1.000000	Zn
Zn38	1.0	0.329017	0.330145	0.896737	Biso	1.000000	Zn
Zn39	1.0	0.162353	0.830363	0.896208	Biso	1.000000	Zn
Zn40	1.0	0.662363	0.330361	0.896202	Biso	1.000000	Zn
Zn41	1.0	0.495688	0.830170	0.896742	Biso	1.000000	Zn
Zn42	1.0	0.829004	0.830123	0.896743	Biso	1.000000	Zn
O43	1.0	0.328667	0.326258	0.933130	Biso	1.000000	O
O44	1.0	0.162282	0.826823	0.932275	Biso	1.000000	O
O45	1.0	0.662343	0.326857	0.932269	Biso	1.000000	O
O46	1.0	0.495919	0.826239	0.933129	Biso	1.000000	O
O47	1.0	0.828706	0.826175	0.933127	Biso	1.000000	O
O48	1.0	0.995878	0.326185	0.933123	Biso	1.000000	O
Zn43	1.0	0.996621	0.992262	0.945159	Biso	1.000000	Zn
Zn44	1.0	0.328080	0.992246	0.945149	Biso	1.000000	Zn
Zn45	1.0	0.162302	0.496533	0.945056	Biso	1.000000	Zn
Zn46	1.0	0.662405	0.996610	0.945061	Biso	1.000000	Zn
Zn47	1.0	0.496663	0.492198	0.945140	Biso	1.000000	Zn
Zn48	1.0	0.828069	0.492221	0.945157	Biso	1.000000	Zn
O49	1.0	0.005164	0.988981	0.981153	Biso	1.000000	O
O50	1.0	0.319317	0.989065	0.981150	Biso	1.000000	O
O51	1.0	0.162115	0.521838	0.980998	Biso	1.000000	O
O52	1.0	0.662207	0.021798	0.980998	Biso	1.000000	O

053	1.0	0.505129	0.488927	0.981143	Biso	1.000000	O
054	1.0	0.819278	0.488965	0.981149	Biso	1.000000	O
Sb1	1.0	0.662249	0.331645	0.999999	Biso	1.000000	Sb
Sb2	1.0	0.162277	0.831635	0.999999	Biso	1.000000	Sb
Zn49	1.0	0.829521	0.831716	0.999998	Biso	1.000000	Zn
Zn50	1.0	0.495107	0.831756	1.000000	Biso	1.000000	Zn
Zn51	1.0	0.329600	0.331786	0.000001	Biso	1.000000	Zn
Zn52	1.0	0.995150	0.331762	0.000001	Biso	1.000000	Zn
055	1.0	0.162130	0.141041	0.019020	Biso	1.000000	O
056	1.0	0.005096	0.674455	0.018839	Biso	1.000000	O
057	1.0	0.505053	0.174421	0.018849	Biso	1.000000	O
058	1.0	0.319407	0.674408	0.018843	Biso	1.000000	O
059	1.0	0.819394	0.174428	0.018838	Biso	1.000000	O
060	1.0	0.662238	0.641092	0.019023	Biso	1.000000	O
Zn53	1.0	0.162241	0.161370	0.054977	Biso	1.000000	Zn
Zn54	1.0	0.996593	0.665621	0.054835	Biso	1.000000	Zn
Zn55	1.0	0.496615	0.165610	0.054846	Biso	1.000000	Zn
Zn56	1.0	0.828008	0.165597	0.054826	Biso	1.000000	Zn
Zn57	1.0	0.662354	0.661329	0.054984	Biso	1.000000	Zn
Zn58	1.0	0.328005	0.665599	0.054848	Biso	1.000000	Zn
061	1.0	0.995759	0.331551	0.066883	Biso	1.000000	O
062	1.0	0.328659	0.331442	0.066880	Biso	1.000000	O
063	1.0	0.162223	0.830740	0.067726	Biso	1.000000	O
064	1.0	0.662290	0.330733	0.067724	Biso	1.000000	O
065	1.0	0.495804	0.831431	0.066885	Biso	1.000000	O
066	1.0	0.828694	0.831530	0.066888	Biso	1.000000	O
Zn59	1.0	0.995756	0.326575	0.103265	Biso	1.000000	Zn
Zn60	1.0	0.329082	0.326528	0.103269	Biso	1.000000	Zn
Zn61	1.0	0.162413	0.826228	0.103793	Biso	1.000000	Zn
Zn62	1.0	0.662426	0.326184	0.103785	Biso	1.000000	Zn
Zn63	1.0	0.495744	0.826551	0.103271	Biso	1.000000	Zn
Zn64	1.0	0.829063	0.826589	0.103269	Biso	1.000000	Zn

067	1.0	0.162338	0.160032	0.115456	Biso	1.000000	O
068	1.0	0.995131	0.658478	0.115470	Biso	1.000000	O
069	1.0	0.495144	0.158549	0.115475	Biso	1.000000	O
070	1.0	0.329596	0.658513	0.115472	Biso	1.000000	O
071	1.0	0.829588	0.158505	0.115477	Biso	1.000000	O
072	1.0	0.662374	0.659954	0.115448	Biso	1.000000	O
Zn65	1.0	0.162306	0.162940	0.151942	Biso	1.000000	Zn
Zn66	1.0	0.995425	0.662015	0.151949	Biso	1.000000	Zn
Zn67	1.0	0.495479	0.162166	0.151964	Biso	1.000000	Zn
Zn68	1.0	0.329246	0.662075	0.151959	Biso	1.000000	Zn
Zn69	1.0	0.829286	0.162130	0.151957	Biso	1.000000	Zn
Zn70	1.0	0.662409	0.662819	0.151936	Biso	1.000000	Zn
073	1.0	0.995595	0.329563	0.163814	Biso	1.000000	O
074	1.0	0.328971	0.329452	0.163806	Biso	1.000000	O
075	1.0	0.162252	0.829591	0.163681	Biso	1.000000	O
076	1.0	0.662358	0.329578	0.163703	Biso	1.000000	O
077	1.0	0.495643	0.829458	0.163789	Biso	1.000000	O
078	1.0	0.829017	0.829571	0.163794	Biso	1.000000	O
Zn71	1.0	0.995686	0.325722	0.200308	Biso	1.000000	Zn
Zn72	1.0	0.329030	0.325679	0.200309	Biso	1.000000	Zn
Zn73	1.0	0.162317	0.825858	0.200214	Biso	1.000000	Zn
Zn74	1.0	0.662456	0.325768	0.200239	Biso	1.000000	Zn
Zn75	1.0	0.495745	0.825760	0.200287	Biso	1.000000	Zn
Zn76	1.0	0.829085	0.825810	0.200283	Biso	1.000000	Zn
079	1.0	0.162287	0.158153	0.212023	Biso	1.000000	O
080	1.0	0.995701	0.658406	0.212005	Biso	1.000000	O
081	1.0	0.495758	0.158393	0.212016	Biso	1.000000	O
082	1.0	0.328923	0.658527	0.211995	Biso	1.000000	O
083	1.0	0.828980	0.158273	0.212027	Biso	1.000000	O
084	1.0	0.662399	0.658277	0.212001	Biso	1.000000	O
Zn77	1.0	0.162293	0.161744	0.248547	Biso	1.000000	Zn
Zn78	1.0	0.995680	0.662052	0.248507	Biso	1.000000	Zn



Zn79	1.0	0.495730	0.161976	0.248541	Biso	1.000000	Zn
Zn80	1.0	0.328950	0.662135	0.248507	Biso	1.000000	Zn
Zn81	1.0	0.828993	0.161900	0.248542	Biso	1.000000	Zn
Zn82	1.0	0.662373	0.661902	0.248511	Biso	1.000000	Zn
O85	1.0	0.995594	0.329278	0.260186	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.328949	0.329209	0.260181	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.162250	0.828936	0.260285	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.662341	0.329224	0.260208	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.495640	0.828938	0.260261	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.828983	0.829004	0.260261	Biso	1.000000	O
Zn83	1.0	0.995715	0.326230	0.296718	Biso	1.000000	Zn
Zn84	1.0	0.329062	0.326235	0.296724	Biso	1.000000	Zn
Zn85	1.0	0.162370	0.825095	0.296844	Biso	1.000000	Zn
Zn86	1.0	0.662439	0.326257	0.296749	Biso	1.000000	Zn
Zn87	1.0	0.495719	0.825099	0.296825	Biso	1.000000	Zn
Zn88	1.0	0.829051	0.825065	0.296810	Biso	1.000000	Zn
O91	1.0	0.162325	0.158371	0.308349	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.995612	0.658031	0.308646	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.495673	0.158385	0.308351	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.329027	0.658101	0.308656	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.829067	0.158260	0.308345	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.662361	0.658109	0.308650	Biso	1.000000	O
Zn89	1.0	0.328980	0.664374	0.345234	Biso	1.000000	Zn
Zn90	1.0	0.829059	0.159622	0.344793	Biso	1.000000	Zn
Zn91	1.0	0.662309	0.664390	0.345226	Biso	1.000000	Zn
Zn92	1.0	0.995616	0.664364	0.345214	Biso	1.000000	Zn
Zn93	1.0	0.495680	0.159725	0.344807	Biso	1.000000	Zn
Zn94	1.0	0.162290	0.159698	0.344804	Biso	1.000000	Zn
O97	1.0	0.995606	0.327498	0.356731	Biso	1.000000	O
O98	1.0	0.328939	0.327388	0.356745	Biso	1.000000	O
O99	1.0	0.828955	0.830674	0.356885	Biso	1.000000	O
O100	1.0	0.662352	0.327410	0.356726	Biso	1.000000	O

O101	1.0	0.162231	0.830679	0.356882	Biso	1.000000	O
O102	1.0	0.495576	0.830670	0.356891	Biso	1.000000	O
Zn95	1.0	0.162273	0.801950	0.393794	Biso	1.000000	Zn
Zn96	1.0	0.329007	0.350302	0.392750	Biso	1.000000	Zn
Zn97	1.0	0.995700	0.350269	0.392739	Biso	1.000000	Zn
Zn98	1.0	0.662416	0.350291	0.392734	Biso	1.000000	Zn
Zn99	1.0	0.495650	0.801937	0.393802	Biso	1.000000	Zn
Zn100	1.0	0.828974	0.801927	0.393789	Biso	1.000000	Zn
O103	1.0	0.662305	0.663668	0.405010	Biso	1.000000	O
O104	1.0	0.828981	0.160103	0.404622	Biso	1.000000	O
O105	1.0	0.328926	0.663720	0.405019	Biso	1.000000	O
O106	1.0	0.495648	0.160241	0.404629	Biso	1.000000	O
O107	1.0	0.995595	0.663679	0.405009	Biso	1.000000	O
O108	1.0	0.162262	0.160171	0.404628	Biso	1.000000	O
H4	1.0	0.495835	0.164631	0.422402	Biso	1.000000	H
H5	1.0	0.829153	0.164129	0.422398	Biso	1.000000	H
H6	1.0	0.162336	0.164291	0.422400	Biso	1.000000	H

**PRILOG 4: Ulazni fajl za program Quantum Espresso, za strukturnu optimizaciju jedinične ćelije vurtitnog ZnO**

```
&CONTROL
  calculation      = 'vc-relax',
  nstep            = 400,
  outdir           = "out/",
  pseudo_dir       = "./",
/
```

```
&SYSTEM
  A                = 3.2770,
  C                = 5.2874,
  ecutrho          = 240.0,
  ecutwfc          = 30.0,
  IGrav            = 4,
  nat              = 4,
  nbnd             = 30,
  ntyp             = 2,
  occupations      = 'fixed',
  smearing         = 'gaussian',
/
```

```
&ELECTRONS
  conv_thr         = 1d-7,
  electron_maxstep = 200,
  mixing_beta      = 0.3,
/
```

```
&IONS
  upscale         = 100,
/
```

&CELL

/

ATOMIC\_SPECIES

Zn 65.39 Zn.pbe-van.UPF

O 15.9994 O.pbe-rrkjus.UPF

ATOMIC\_POSITIONS crystal

Zn 0.333333333333 0.666666666700 0.000000000000

O 0.333333333333 0.666666666700 0.382000000000

Zn 0.666666666667 0.333333333300 0.500000000000

O 0.666666666667 0.333333333300 0.882000000000

K\_POINTS automatic

8 8 5 0 0 0

**PRILOG 5: Ulazni fajl za program Quantum Espresso, za strukturnu optimizaciju superćelije za IG<sub>3</sub> model Sb dopiranog ZnO**

```
&CONTROL
  calculation      = "relax",
  outdir           = "out/",
  pseudo_dir       = "./",
/
&SYSTEM
  IGrav           = 0,
  celldm(1)       = 18.57034603,
  nat             = 216,
  ntyp            = 4,
  ecutrho         = 240.,
  ecutwfc         = 30.,
  occupations     = "smearing",
  smearing        = "m-v",
  degauss         = 0.02d0,
/
&ELECTRONS
  conv_thr        = 1.d-6,
  electron_maxstep = 200,
  mixing_beta     = 0.1d0,
/
&IONS
  upscale         = 100.0,
/
ATOMIC_SPECIES
  Zn 65.39 Zn.pbe-van.UPF
  O 15.9994 O.pbe-rrkjus.UPF
  Sb 121.76 Sb.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
  H 1.0079 H.pbe-rrkjus.UPF
CELL_PARAMETERS (alat)
```

```
1.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.577506361323155 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.591707364572350
```

## ATOMIC\_POSITIONS (alat)

```
H 0.000000000 0.000000000 -2.351512669
H 0.659725247 0.000000000 -2.351512669
H 0.329862623 0.000000000 -2.351512669
O 0.000000000 0.000000000 -2.252076422
O 0.329862623 0.000000000 -2.252076422
O 0.164931312 0.285670093 -2.252076422
O 0.659725247 0.000000000 -2.252076422
O 0.494793935 0.285670093 -2.252076422
O 0.824656558 0.285670093 -2.252076422
Zn 0.000000000 0.190446728 -2.188832299
Zn 0.329862623 0.190446728 -2.188832299
Zn 0.164931312 0.476115803 -2.188832299
Zn 0.659725247 0.190446728 -2.188832299
Zn 0.494793935 0.476115803 -2.188832299
Zn 0.824656558 0.476115803 -2.188832299
O 0.000000000 0.190446728 -1.987126794
O 0.329862623 0.190446728 -1.987126794
O 0.164931312 0.476115803 -1.987126794
O 0.659725247 0.190446728 -1.987126794
O 0.494793935 0.476115803 -1.987126794
O 0.824656558 0.476115803 -1.987126794
Zn 0.000000000 0.000000000 -1.923882670
Zn 0.329862623 0.000000000 -1.923882670
Zn 0.164931312 0.285670093 -1.923882670
Zn 0.659725247 0.000000000 -1.923882670
Zn 0.494793935 0.285670093 -1.923882670
Zn 0.824656558 0.285670093 -1.923882670
```

O 0.000000000 0.000000000 -1.722177165  
O 0.329862623 0.000000000 -1.722177165  
O 0.164931312 0.285670093 -1.722177165  
O 0.659725247 0.000000000 -1.722177165  
O 0.494793935 0.285670093 -1.722177165  
O 0.824656558 0.285670093 -1.722177165  
Zn 0.000000000 0.190446728 -1.658931006  
Zn 0.329862623 0.190446728 -1.658931006  
Zn 0.164931312 0.476115803 -1.658931006  
Zn 0.659725247 0.190446728 -1.658931006  
Zn 0.494793935 0.476115803 -1.658931006  
Zn 0.824656558 0.476115803 -1.658931006  
O 0.000000000 0.190446728 -1.457227536  
O 0.329862623 0.190446728 -1.457227536  
O 0.164931312 0.476115803 -1.457227536  
O 0.659725247 0.190446728 -1.457227536  
O 0.494793935 0.476115803 -1.457227536  
O 0.824656558 0.476115803 -1.457227536  
Zn 0.000000000 0.000000000 -1.393980360  
Zn 0.329862623 0.000000000 -1.393980360  
Zn 0.164931312 0.285670093 -1.393980360  
Zn 0.659725247 0.000000000 -1.393980360  
Zn 0.494793935 0.285670093 -1.393980360  
Zn 0.824656558 0.285670093 -1.393980360  
O 0.000000000 0.000000000 -1.192275873  
O 0.329862623 0.000000000 -1.192275873  
O 0.164931312 0.285670093 -1.192275873  
O 0.659725247 0.000000000 -1.192275873  
O 0.494793935 0.285670093 -1.192275873  
O 0.824656558 0.285670093 -1.192275873  
Zn 0.000000000 0.190446728 -1.129030732  
Zn 0.329862623 0.190446728 -1.129030732



Zn 0.164931312 0.476115803 -1.129030732  
Zn 0.659725247 0.190446728 -1.129030732  
Zn 0.494793935 0.476115803 -1.129030732  
Zn 0.824656558 0.476115803 -1.129030732  
O 0.000000000 0.190446728 -0.927326244  
O 0.329862623 0.190446728 -0.927326244  
O 0.164931312 0.476115803 -0.927326244  
O 0.659725247 0.190446728 -0.927326244  
O 0.494793935 0.476115803 -0.927326244  
O 0.824656558 0.476115803 -0.927326244  
Zn 0.000000000 0.000000000 -0.864081103  
Zn 0.329862623 0.000000000 -0.864081103  
Zn 0.164931312 0.285670093 -0.864081103  
Zn 0.659725247 0.000000000 -0.864081103  
Zn 0.494793935 0.285670093 -0.864081103  
Zn 0.824656558 0.285670093 -0.864081103  
O 0.000000000 0.000000000 -0.662375598  
O 0.329862623 0.000000000 -0.662375598  
O 0.164931312 0.285670093 -0.662375598  
O 0.659725247 0.000000000 -0.662375598  
O 0.494793935 0.285670093 -0.662375598  
O 0.824656558 0.285670093 -0.662375598  
Zn 0.000000000 0.190446728 -0.599131475  
Zn 0.329862623 0.190446728 -0.599131475  
Zn 0.164931312 0.476115803 -0.599131475  
Zn 0.659725247 0.190446728 -0.599131475  
Zn 0.494793935 0.476115803 -0.599131475  
Zn 0.824656558 0.476115803 -0.599131475  
O 0.329862623 0.190446728 -0.397425969  
O 0.164931312 0.476115803 -0.397425969  
O 0.659725247 0.190446728 -0.397425969  
O 0.494793935 0.476115803 -0.397425969

O 0.824656558 0.476115803 -0.397425969  
O 0.000000000 0.190446728 -0.397425969  
Zn 0.000000000 0.000000000 -0.334180828  
Zn 0.329862623 0.000000000 -0.334180828  
Zn 0.164931312 0.285670093 -0.334180828  
Zn 0.659725247 0.000000000 -0.334180828  
Zn 0.494793935 0.285670093 -0.334180828  
Zn 0.824656558 0.285670093 -0.334180828  
O 0.000000000 0.000000000 -0.132475323  
O 0.329862623 0.000000000 -0.132475323  
O 0.164931312 0.285670093 -0.132475323  
O 0.659725247 0.000000000 -0.132475323  
O 0.494793935 0.285670093 -0.132475323  
O 0.824656558 0.285670093 -0.132475323  
Sb 0.659725247 0.190369390 -0.000000509  
Sb 0.164931312 0.476038465 -0.000000509  
Zn 0.824656558 0.476038465 -0.000000509  
Zn 0.494793935 0.476038465 -0.000000509  
Zn 0.329862623 0.190369390 -0.000000509  
Zn 0.000000000 0.190369390 -0.000000509  
O 0.164931312 0.095068688 0.132474305  
O 0.000000000 0.380738781 0.132474305  
O 0.494793935 0.095068688 0.132474305  
O 0.329862623 0.380738781 0.132474305  
O 0.824656558 0.095068688 0.132474305  
O 0.659725247 0.380738781 0.132474305  
Zn 0.164931312 0.095068688 0.334180828  
Zn 0.000000000 0.380738781 0.334180828  
Zn 0.494793935 0.095068688 0.334180828  
Zn 0.824656558 0.095068688 0.334180828  
Zn 0.659725247 0.380738781 0.334180828  
Zn 0.329862623 0.380738781 0.334180828

O 0.000000000 0.190292053 0.397424952  
O 0.329862623 0.190292053 0.397424952  
O 0.164931312 0.475962145 0.397424952  
O 0.659725247 0.190292053 0.397424952  
O 0.494793935 0.475962145 0.397424952  
O 0.824656558 0.475962145 0.397424952  
Zn 0.000000000 0.190292053 0.599130457  
Zn 0.329862623 0.190292053 0.599130457  
Zn 0.164931312 0.475962145 0.599130457  
Zn 0.659725247 0.190292053 0.599130457  
Zn 0.494793935 0.475962145 0.599130457  
Zn 0.824656558 0.475962145 0.599130457  
O 0.164931312 0.095068688 0.662374580  
O 0.000000000 0.380738781 0.662374580  
O 0.494793935 0.095068688 0.662374580  
O 0.329862623 0.380738781 0.662374580  
O 0.824656558 0.095068688 0.662374580  
O 0.659725247 0.380738781 0.662374580  
Zn 0.164931312 0.095068688 0.864081103  
Zn 0.000000000 0.380738781 0.864081103  
Zn 0.494793935 0.095068688 0.864081103  
Zn 0.329862623 0.380738781 0.864081103  
Zn 0.824656558 0.095068688 0.864081103  
Zn 0.659725247 0.380738781 0.864081103  
O 0.000000000 0.190292053 0.927325226  
O 0.329862623 0.190292053 0.927325226  
O 0.164931312 0.475962145 0.927325226  
O 0.659725247 0.190292053 0.927325226  
O 0.494793935 0.475962145 0.927325226  
O 0.824656558 0.475962145 0.927325226  
Zn 0.000000000 0.190292053 1.129031749  
Zn 0.329862623 0.190292053 1.129031749

Zn 0.164931312 0.475962145 1.129031749  
Zn 0.659725247 0.190292053 1.129031749  
Zn 0.494793935 0.475962145 1.129031749  
Zn 0.824656558 0.475962145 1.129031749  
O 0.164931312 0.095068688 1.192274855  
O 0.000000000 0.380738781 1.192274855  
O 0.494793935 0.095068688 1.192274855  
O 0.329862623 0.380738781 1.192274855  
O 0.824656558 0.095068688 1.192274855  
O 0.659725247 0.380738781 1.192274855  
Zn 0.164931312 0.095068688 1.393981378  
Zn 0.000000000 0.380738781 1.393981378  
Zn 0.494793935 0.095068688 1.393981378  
Zn 0.329862623 0.380738781 1.393981378  
Zn 0.824656558 0.095068688 1.393981378  
Zn 0.659725247 0.380738781 1.393981378  
O 0.000000000 0.190292053 1.457225501  
O 0.329862623 0.190292053 1.457225501  
O 0.164931312 0.475962145 1.457225501  
O 0.659725247 0.190292053 1.457225501  
O 0.494793935 0.475962145 1.457225501  
O 0.824656558 0.475962145 1.457225501  
Zn 0.000000000 0.190292053 1.658931006  
Zn 0.329862623 0.190292053 1.658931006  
Zn 0.164931312 0.475962145 1.658931006  
Zn 0.659725247 0.190292053 1.658931006  
Zn 0.494793935 0.475962145 1.658931006  
Zn 0.824656558 0.475962145 1.658931006  
O 0.164931312 0.095068688 1.722175130  
O 0.000000000 0.380738781 1.722175130  
O 0.494793935 0.095068688 1.722175130  
O 0.329862623 0.380738781 1.722175130

O 0.824656558 0.095068688 1.722175130  
O 0.659725247 0.380738781 1.722175130  
Zn 0.329862623 0.380738781 1.923881653  
Zn 0.824656558 0.095068688 1.923881653  
Zn 0.659725247 0.380738781 1.923881653  
Zn 0.000000000 0.380738781 1.923881653  
Zn 0.494793935 0.095068688 1.923881653  
Zn 0.164931312 0.095068688 1.923881653  
O 0.000000000 0.190292053 1.987125776  
O 0.329862623 0.190292053 1.987125776  
O 0.824656558 0.475962145 1.987125776  
O 0.659725247 0.190292053 1.987125776  
O 0.164931312 0.475962145 1.987125776  
O 0.494793935 0.475962145 1.987125776  
Zn 0.164931312 0.475962145 2.188831281  
Zn 0.329862623 0.190292053 2.188831281  
Zn 0.000000000 0.190292053 2.188831281  
Zn 0.659725247 0.190292053 2.188831281  
Zn 0.494793935 0.475962145 2.188832299  
Zn 0.824656558 0.475962145 2.188832299  
O 0.659725247 0.380738781 2.252075404  
O 0.824656558 0.095068688 2.252075404  
O 0.329862623 0.380738781 2.252075404  
O 0.494793935 0.095068688 2.252075404  
O 0.000000000 0.380738781 2.252075404  
O 0.164931312 0.095068688 2.252075404  
H 0.494793935 0.095068688 2.351512669  
H 0.824656558 0.095068688 2.351512669  
H 0.164931312 0.095068688 2.351512669  
K\_POINTS gamma

## Biografija

Vesna Ribić je rođena 4. septembra 1989. godine u Loznici. Osnovnu školu završila je u Banji Koviljači i gimnaziju u Loznici. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemičar, upisala je 2008. godine. Diplomirala je u martu 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,68. Iste godine je upisala akademske Master studije na istom fakultetu, studijski program Hemija, koji je završila u oktobru 2014. sa prosečnom ocenom 10,00.

Doktorske studije je upisala 2014. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od maja 2016. je bila angažovana na projektu III45007, u Institutu za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu, kao stipendista Ministarstva za nauku, prosvetu i tehnološki razvoj. Od maja 2018. godine je zaposlena u Institutu za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu, gde se bavi eksperimentalnom i teorijskom karakterizacijom neorganskih materijala.

U toku doktorskih studija bila je angažovana na bilateralnom Slovenačko–Srpskom projektu sa Institutom Jožef Stefan u Ljubljani (Slovenija), gde se obučavala na području transmisiona elektronske mikroskopije za studije materijala na atomskom nivou. Uspešno se kandidovala za dva EU podprojekta: (i) 2017. godine podprojekat u okviru HPC–Europa3 projekta *BisOxMat*, koji je realizovala na KTH institutu u Stokholmu (Švedska) i (ii) 2019. godine u okviru infrastrukturnog ESTEEM3 projekta InSTEM–Sb, koji je realizovala na Institutu Jožef Sefan u Ljubljani (Slovenija).

Vesna Ribić je autor 8 naučnih radova publikovanih u recenziranim međunarodnim časopisima, 21 saopštenja štampana u izvodu na međunarodnim skupovima i 2 saopštenja štampana u izvodu na naučnim skupovima nacionalnog značaja. Njeni radovi primili su 58 citata i ima h–indeks 4.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: **Весна Рибич**

Број индекса: **ДХ09/2014**

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Структурна анализа базалних инверзних граница у  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  допираној вурцитној модификацији цинк-оксида трансмисионом електронском микроскопијом и прорачунима базираним на теорији функционала густине**

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, 20.08.2021.

---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Весна Рибић

Број индекса: ДХ09/2014

Студијски програм: доктор хемијских наука

Наслов рада: Структурна анализа базалних инверзних граница у  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  допираној вурцитној модификацији цинк-оксида трансмисионом електронском микроскопијом и прорачунима базираним на теорији функционала густине

Ментор: доц. др Марио Златовић, др Горан Бранковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 20.08.2021.

---



## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Структурна анализа базалних инверзних граница у  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$  допираној вурцитној модификацији цинк-оксида трансмисионом електронском микроскопијом и прорачунима базираним на теорији функционала густине**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 20.08.2021.

---

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

# Spisak objavljenih radova

Naučni radovi i saopštenja koji su proistekli iz doktorske disertacije istaknuti su plavom bojom.

## M21a - Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti:

1. J. Vukašinović, M. Počuča-Nešić, D.L. Golić, **V. Ribić**, Z. Branković, S.M. Savić, A. Dapčević, S. Bernik, M. Podlogar, M. Kocen, Ž. Rapljenović, T. Ivek, V. Lazović, B. Dojčinović, G. Branković, *The structural, electrical and optical properties of spark plasma sintered  $BaSn_{1-x}Sb_xO_3$  ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc **40**/15 (2020) 5566-5575. (IF<sub>2020</sub> = 5.302)

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.062>

## M21 - Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima:

1. N. Tasić, J. Ćirković, **V. Ribić**, M. Žunić, A. Dapčević, G. Branković, Z. Branković, *Effects of the silver nanodots on the photocatalytic activity of mixed-phase  $TiO_2$* , J. Am. Ceram. Soc. (2021) 1-12 (IF<sub>2020</sub> = 3.784) <https://doi.org/10.1111/jace.18059>

2. **V. Ribić**, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, Z. Branković, M. Zlatović, G. Branković, *New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM*, Acta Mater. **199** (2020) 633-648. (IF<sub>2020</sub> = 8.203)

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.035> - Rad pripada doktorskoj disertaciji

3. Z.Z. Vasiljević, M.P. Dojcinović, J.B. Krstić, **V. Ribić**, N.B. Tadić, M. Ognjanović, S. Auger, J. Vidić, M.V. Nikolić, *Synthesis and antibacterial activity of iron manganite ( $FeMnO_3$ ) particles against the environmental bacterium *Bacillus subtilis**, RSC Adv. **10**/23 (2020) 13879-13888. (IF<sub>2020</sub> = 3.119) <https://doi.org/10.1039/D0RA01809K>

4. **V.R. Ribić**, S.Đ. Stojanović, M.V. Zlatović, *Anion- $\pi$  interactions in active centers of superoxide dismutases*, Int. J. Biol. Macromol. **106** (2018) 559-568. (IF<sub>2018</sub>=4.784)

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.050>

5. N. Tasić, Z. Marinković Stanojević, Z. Branković, U. Lačnjevac, **V. Ribić**, M. Žunić, T. Novaković, M. Podlogar, G. Branković, *Mesoporous films prepared from synthesized  $TiO_2$  nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells (DSSCs)*, Electrochim. Acta **210** (2016) 606-614. (IF<sub>2016</sub>= 4.798) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.179>

## M23 - Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima:

1. **V. Ribić**, A. Rečnik, G. Dražić, M. Podlogar, Z. Branković, G. Branković, *TEM and DFT study of basal-plane inversion boundaries in SnO<sub>2</sub>-doped ZnO*, Sci. Sintering **53**/2 (2021) 237-252.

(IF<sub>2020</sub> = 1.412) <https://doi.org/10.2298/SOS2102237R> - Rad pripada doktorskoj disertaciji

2. P.N. Gavryushkin, A. Rečnik, N. Daneu, N. Sagatov, A.B. Belonoshko, Z.I. Popov, **V. Ribić**, K.D. Litasov, *Temperature induced twinning in aragonite: transmission electron microscopy*

experiments and ab initio calculations, Z. Kristallogr. Cryst. Mater **234/2** (2019) 79-84. (IF<sub>2019</sub> = 1.408) <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2109>

**M34 - Saopštenja sa naučnih skupova međunarodnog značaja koja su štampana u izvodu:**

1. **V. Ribić**, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, G. Branković, *Theoretically predicted inversion boundary structures in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO confirmed by experimental and quantitative HRTEM analysis*, Proceedings of the Microscopy Conference 2021, Joint Meeting of Dreiländertagung & Multinational Congress on Microscopy, 22. – 26. August 2021, Wien, Austria – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
2. **V. Ribić**, A. Rečnik, A. Kokalj, M. Komelj, Z. Branković, G. Branković, *HRTEM and DFT Study of Translation States in Sb-doped ZnO*, Quantum ESPRESSO Summer School on Advanced Materials and Molecular Modelling, pp. 26, 15. – 20. September 2019, Ljubljana, Slovenia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
3. A. Rečnik, V. Jordan, S. Tominc, N. Stanković, S. Drev, L. Jin, M. Komelj, **V. Ribić**, G. Dražić, V. Šrot, H-J. Kleebe, M. Pósfai, N. Daneu, *Atomic-scale aspects of twinning in minerals*, MC 2019 Microscopy Conference, 1. – 15. September 2019, Berlin, Germany – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
4. S. Savić, K. Vojisavljević, M. Počuča-Nešić, N. Knežević, V. Đokić, **V. Ribić**, G. Branković, *Nanocasting synthesis of mesoporous SnO<sub>2</sub> for humidity sensor application*, XVI ECERS Conference, pp. 764, 16. – 20. June, 2019, Torino, Italia
5. **V. Ribić**, A. Rečnik, M. Komelj, A. Kokalj, G. Dražić, J. Rogan, Z. Branković, G. Branković, *Structural investigation of inversion boundaries in Sb-doped ZnO*, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 111, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
6. **V. Ribić**, N. Skorodumova, A. Dapčević, A. Rečnik, D. Luković Golić, Branković Z., Branković G., *Microscopic and Computational Study of Gd-doped BiFeO<sub>3</sub>*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramics Materials, pp. 112, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
7. K. Vojisavljević, S. Savić, M. Počuča-Nešić, V. Đokić, **V. Ribić**, Z. Branković, G. Branković, *Humidity sensor based on mesoporous SnO<sub>2</sub> fabricated via nanocasting technique*, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 66, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
8. A. Malešević, N. Tasić, J. Ćirković, J. Vukašinović, A. Dapčević, **V. Ribić**, Z. Branković, *CuO-Based Nanoplatelets for Humidity Sensing Application*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 80, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
9. D. Luković Golić, J. Vukašinović, **V. Ribić**, M. Kocen, M. Podlogar, A. Dapčević, G. Branković, Z. Branković, *The influence of sintering processing on microstructural, optical and electrical properties of zinc oxide ceramics doped with Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia

10. J. Vukašinović, M. Počuča–Nešić, A. Dapčević, **V. Ribić**, G. Branković, Z. Branković, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of LaNiO<sub>3</sub>-based powders*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 72, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
11. N. Tasić, J. Ćirković, M. Žunić, **V. Ribić**, A. Dapčević, L. Ćurković, Z. Branković, G. Branković, *Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials for application in visiblelight photocatalysis*, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 123, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
12. M. Počuča–Nešić, K. Vojisavljević, S. Savić, **V. Ribić**, N. Tasić, G. Branković, Z. Branković, *Comparison of sensing properties of SnO<sub>2</sub>/KIT-5 and SnO<sub>2</sub> humidity sensors*, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 137 – 137, 11. – 13. June 2019, Belgrade, Serbia
13. **V. Ribić**, A. Dapčević, N. Skorodumova, A. Rečnik, D. Luković Golić, G. Branković, *DFT screening of Gd as a dopant in the BiFeO<sub>3</sub> superlattice*, HPC–Europa Transnational Access Meeting (TAM 2018), 23. October 2018, Edinburgh, UK
14. **V. Ribić**, A. Dapčević, N. Skorodumova, A. Rečnik, D. Luković Golić, G. Branković, *Structure characterization of Gd doped BiFeO<sub>3</sub>*, 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, pp. 5 – 6, 25. – 26. September 2018, Belgrade, Serbia
15. **V. Ribić**, A. Rečnik, A. Kokalj, G. Dražić, M. Podlogar, N. Daneu, M. Komelj, D. Lukovic Golić, Z. Branković, G. Branković, *Structural characterization of Inversion Boundaries in Doped ZnO*, m ESC–IS 2018, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, pp. 72, 10. – 12. September 2018, Belgrade, Serbia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
16. **V. Ribić**, A. Rečnik, G. Dražić, Z. Branković, G. Branković, N. Daneu, *HRTEM and HAADF–STEM study of translation states and cation ordering on basal plane inversion boundaries in ZnO with III<sup>+</sup>, VI<sup>+</sup> and V<sup>+</sup> dopants*, Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA 2018 Conference, pp. 122 – 124, 27. – 29. August 2018, Belgrade, Serbia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
17. **V. Ribić**, A. Dapčević, N. Skorodumova, A. Rečnik, D. Luković Golić, Z. Branković, G. Branković, *First–Principles Calculation of Gd – doped BiFeO<sub>3</sub>*, European HPC Summit Week 2018 – #EHPCSW, pp. 28, 28. May – 1. June 2018, Ljubljana, Slovenia
18. **V. Ribić**, A. Rečnik, G. Dražić, M. Komelj, A. Kokalj, M. Podlogar, N. Daneu, S. Bernik, T. Radošević, D. Luković–Golić, Z. Branković, G. Branković, *TEM study of basal–plane inversion boundaries in Sn–Doped ZnO*, 13th Multinational Congress on Microscopy, pp. 471 – 473, 24. – 29. September 2017, Rovinj, Croatia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
19. **V. Ribić**, A. Rečnik, Z. Branković, G. Branković, *DFT Screening of Dopants Triggering the Formation of Basal–plane Inversion Boundaries in ZnO*, 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 96 – 97, 14. – 16. June 2017, Belgrade, Serbia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**
20. M. Podlogar, A. Kaya, D. Vengust, T. Radošević, **V. Ribić**, N. Daneu, Z. Samardžija, A. Rečnik, S. Bernik, *Electron microscopy study of crystal growth mechanism in ZnO–based ceramic films*, 2nd Slovene Microscopy Symposium, pp. 62 – 63, 11. – 12. May 2017, Piran, Slovenia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**

21. **V. Ribić**, A. Rečnik Z. Branković, G. Branković, *Quantum chemical study of the stability of inversion boundaries in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – doped zinc oxide*, MSSC2016, pp. 22 – 22, 4. – 9. September 2016, Torino, Italy – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**

**M64 - Saopštenja sa naučnih skupova nacionalnog značaja koja su štampana u izvodu:**

1. **V. Ribić**, A. Rečnik, J. Rogan, Z. Branković, G. Branković, *Inversion boundaries in Sb-doped ZnO: HRTEM and DFT study*, 26th Conference of the Serbian Crystallographic Society, pp. 26 – 27, 27. – 28. June 2019, Silver Lake, Serbia – **Rad pripada doktorskoj disertaciji**

2. J. Vukašinović, Počuča–Nešić M., D. Luković Golić, **V. Ribić**, Z. Branković, Dapčević A., Bernik S., G. Branković, *Structural, microstructural and electrical properties of Sb-doped BaSnO<sub>3</sub> ceramics*, 26th Conference of Serbian Crystallographic Society, pp. 72 – 73, 27. – 28. June 2019, Silver Lake, Serbia