

Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Весне Р. Рибих**, мастер хемичара, истраживача-сарадика Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду.

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 14.02.2019. године, изабрани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Весне Р. Рибих**, мастер хемичара, истраживача-сарадика Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду, под насловом:

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

Након прегледа докторске дисертације кандидаткиње, подносимо Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације:

Докторска дисертација Весне Р. Рибих написана је на 147 страна А4 формата (фонт *Cambria* величине 12 pt, проред 1) и садржи 58 слика, 6 табела и 177 литературних навода. Дисертација је написана на српском језику и организована је у 7 поглавља: *Увод* (18 страна), *Методe* (36 страна), *Структурно моделовање* (23 стране), *Резултати и дискусија* (34 стране), *Закључак* (5 страна), *Литература* (11 страна) и *Прилози* (20 страна). Дисертација садржи и *Захвалницу*, *Сажетак* (на српском и енглеском језику), *Садржај*, *Листу страних појмова и скраћеница*, *Биографију кандидата*, *Списак објављених радова*, *Изјаву о ауторству*, *Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада* и *Изјаву о коришћењу*.

Увод је организован у 5 потпоглавља. Садржи кратак осврт на инверзне границе (ИГ) у цинк-оксиду (ZnO), које су предмет истраживања ове докторске дисертације. Дат је историјски преглед претходних истраживања о инверзним границама и објашњен утицај ИГ на физичке особине материјала. Као модел системи у дисертацији, изабране су базалне глава-глава (Γ - Γ) инверзне границе у Sb_2O_3 и SnO_2 допираном ZnO , које показују за сад необјашњене дисконтинуиране ефекте у расејавању фонона, транспорту електрона, па чак

и проводљивости п-типа у ZnO. Иако су ИГ у ZnO познате већ три деценије, постоје многа отворена питања у вези са њиховом структуром и формирањем која још увек представљају изазов истраживачима. У овом поглављу истакнути су кључни изазови у оквиру ове дисертације као што су: шта дефинише транслационо стање ИГ, како различити допанти модификују структуру ИГ, како се уређују катјони у равни ИГ и како сви ти ефекти утичу на термодинамичку стабилност међуповршина. У оквиру дисертације дат је одговор на већину тих питања, а разматране су и импликације добијених резултата. У прва два потпоглавља описане су ИГ које настају у Sb^{5+} и Sn^{4+} допираном ZnO, које су средишна тема ове дисертације, а у следећем потпоглављу, због структурних повезаности, укратко су описане и ИГ које настају увођењем других допаната. У четвртном потпоглављу дат је преглед претходних студија које су, такође, примениле квантно-хемијске прорачуне на системе са инверзним границама у ZnO. На крају уводног поглавља истакнути су циљеви дисертације.

За испитивање структура међуповршина, у овој дисертацији оригинално су комбиноване експерименталне и теоријске методе, које су описане у поглављу *Методе*, које садржи два потпоглавља. У првом потпоглављу су представљене основе електронске микроскопије, са фокусом на методама са атомском резолуцијом. У другом потпоглављу објашњене су основе квантно-хемијских прорачуна, са посебним освртом на периодичне системе. Као што је приказано у дисертацији, комбинацијом тих метода могу се, са великом прецизношћу, решити компликоване структуре међуповршина на атомском нивоу.

Како се примена описаних експерименталних и теоријских метода, микроскопије и квантно-хемијских прорачуна, не може замислити без полазних структурних модела, следеће, треће поглавље, је посвећено *Структурном моделовању*. У овом поглављу су објашњени модели свих ИГ и њихових полазних структура које се појављују у ZnO, укључујући и све кристалографске операције које су потребне за њихово конструисање. Поглавље је организовано у 4 потпоглавља. На почетку дат је кратак увод у густа паковања као и основна правила слагања слојева атома у кубној и хексагоналној решетки. У другом потпоглављу представљене су структурне модификације ZnO и концепт грешака слагања (ГС) у вурцитној и сфалеритној структури. Након тих уводних описа су у следећа два потпоглавља описане трансформације потребне за добијање модела грешки слагања из којих консеквентно произлазе инверзне границе у вурцитној структури ZnO. Та два потпоглавља већ представљају оригиналне резултате дисертације, који се односе на транслационо стање и структурно моделовање ИГ у ZnO.

Оригинални научни допринос ове дисертације детаљно је разрађен у четвртном поглављу, *Резултати и дискусија*. Ово поглавље састоји се из два потпоглавља, која произилазе из два објављена научна рада и описују структуре ИГ у Sb_2O_3 и SnO_2 допираном ZnO. Прво потпоглавље се односи на анализу транслационих стања базалних ИГ (б-ИГ) у Sb^{5+} допираном ZnO са већ познатим уређењем допаната унутар ИГ. Прорачунима базираним на теорији функционала густине (*orig. Density functional theory: DFT*) је процењена стабилност различитих транслационих стања ИГ. Поузданост резултата прорачуна преиспитана је употребом трансмисионе електронске микроскопије са високом резолуцијом (*orig. High-resolution transmission electron microscopy: HRTEM*). Друго потпоглавље односи се на анализу ИГ у Sn^{4+} допираном ZnO, код којег је транслационо стање познато а не и уређење катјона унутар ИГ. Због услова $3+$ наелектрисања и симетрије б-ог реда унутар ИГ слоја је начин уређења Sn^{4+} и Zn^{2+} представљао изазов истраживачима скоро две деценије. И у ту сврху су примењене методе електронске микроскопије, HRTEM

и STEM (*orig. Scanning transmission electron microscopy*) на атомској резолуцији, у комбинацији са DFT прорачунима. Сви резултати су дискутовани и упоређени са резултатима претходних истраживања.

На крају, у *Закључку*, резимирани су најважнији резултати и закључци који произилазе из дисертације и издвојени су кључни аспекти. Наведене су и могуће импликације које се односе на повезивање структуре са физичким особинама које се јављају у овим системима. Ово поглавље се састоји од три потпоглавља: 1.) *Транслациона стања ИГ*, 2.) *Уређивање катјона* и 3.) *Импликације*.

У *Литератури* наведених је 177 литературних извора (научних радова и књига) који садрже релевантне информације коришћене у оквиру ове дисертације.

Прилози садрже примере улазних параметара за прорачуне као и почетне и оптимизоване структуре, које су резултат ове дисертације.

Б. Кратак опис постигнутих резултата:

У оквиру ове дисертације, комбиноване су напредне експерименталне и теоријске методе у циљу решавања структуре ИГ у Sb_2O_3 и SnO_2 допираном ZnO , са посебним освртом на њихово транслационо стање и распоређивање катјона у равни ИГ.

ИГ(Sb) у ZnO су коришћене за одређивање кључних структурних елемената који дефинишу транслационо стање ИГ. Пратећи кристалографска правила слагања секвенци и транслације у густо пакованим решеткама, конструисано је 8 различитих ИГ модела. Структурном моделовању следе прорачуни базирани на теорији функционала густине, којима су израчунате релативне стабилности датих модела и енергетски доприноси одређених структурних елемената. На крају, све конфигурације ИГ су експериментално преиспитане помоћу трансмисионе електронске микроскопије са високом резолуцијом и квантификоване помоћу симулација и корелације слика заснованих на моделима. Током DFT испитивања три модела, позната из литературе за различите допанте, и пет додатних хипотетичких модела, показало се да најстабилнија ИГ конфигурација није она за коју се досада сматрало да је најстабилнија код ИГ(Sb). DFT прорачуни су показали да је у овом систему ИГ₃ модел, са секвенцом слагања $A\beta-B\alpha-A\beta C-\gamma B-\beta C$, стабилнији од ИГ₂ модела, са секвенцом $A\beta-B\alpha-A\beta C-\gamma A-\alpha C$, који је више пута предлаган у претходним студијама о Sb_2O_3 допираном ZnO . Систематично преиспитивање ИГ(Sb) у узорцима Sb_2O_3 допиране ZnO керамике је показало да структура ИГ₃ не само да постоји, већ је и најзаступљенија али и да оба модела ИГ₂ и ИГ₃ коегзистирају у материјалима. Анализа енергетских доприноса појединачних сегмената слагања, указала је да је стабилност ИГ дефинисана слагањем катјонске подрешетке и пропорционална броју кубних веза. Енергије сегмената могу се даље користити за предвиђање релативне стабилности нових хипотетичких модела. Примењена методологија која комбинује експерименталне методе на атомском нивоу са структурним моделовањем и DFT прорачунима, има капацитет да предвиди структурне детаље са прецизношћу до <1 pm. Тако прецизно одређене структуре имају велики потенцијал за решавање повезаних физичких феномена.

У SnO_2 допираном ZnO , са друге стране, испитивано је уређење катјона у равни ИГ. За разлику од допаната са оксидационим стањем 3+ и 5+, који показују једноставне

расподеле катјона у равни ИГ, то није случај са допантима оксидационог стања 4+, попут Sn^{4+} , где морају Sn и Zn, због правила наелектрисања унутар ИГ, бити распоређени у односу 1:1. Овде симетрија 6-ог реда и правило 3+ наелектрисања, у равни ИГ, спутавају једноставна уређења катјона која би или нарушила симетрију у равни или довела до одступања од равнотежног наелектрисања. Кандидаткиња је нашла решење у генерисању две катјонске расподеле кратког домета које се насумично смењују дуж равни ИГ. Енергије два модалитета, процењене DFT прорачунима, показују малу енергетску разлику (6 meV) између ова два модела што објашњава њихову подједнаку заступљеност утврђену методама електронске микроскопије на атомској резолуцији, HRTEM и STEM методама. Показано је како расподела атома у равни пркоси принципима изградње кристалних структура; односно уместо да теже савршеном реду, катјони у равни ИГ теже ка што већој неуређености. Ову појаву покрећу два услова која се владају у 2Д ограниченој геометрији: симетрија у равни 6-ог реда и локална равнотежа наелектрисања. Као резултат тога, два уређења су стохастички распоређена како би се повећала ентропија у равни ИГ. Очекује се да ће таква јонска конфигурација, са Zn^{2+} у нетипичној октаедарској координацији, генерисати нова електронска стања и модификовати енергетски процеп.

Резултати представљени у овој дисертацији показују да се квантно-хемијско моделовање материјала у комбинацији са методама електронске микроскопије на атомском нивоу могу искористити за добијање финих структурних детаља директно са међуповршина са прецизношћу испод 1 nm. Решавање структура ИГ насталих утицајем ова два допанта отвара перспективу за стварање ефикасних п-н хомоспојева базираних на Sb и Sn допираном ZnO, као и решавање других квантно-физичких појава повезаних са допираним ZnO системима који укључују формирање ИГ.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе:

Све до сада владало је мишљење да је структура ИГ(Sb) решена још 2001. године, када су Речник *и сар.* [1] квантитативном HRTEM анализом утврдили транслационо стање као и локални хемијски састав ових ИГ. Од тада се њихов модел сматрао јединим веродостојним за структуру ИГ(Sb). Њихов модел се заснива на једнострукој ГС (GS_1) у секвенци подрешетке O, док су у другим системима (In^{3+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}) различите групе истраживача објавиле модел који потиче од двоструке ГС (GS_2), или изненађујуће, чак и од чистог вурцита у случају Mn^{3+} допираног ZnO. Да би се испитала термодинамичка стабилност ИГ(Sb), у оквиру ове дисертације преиспитан је Речников модел, заједно са четири друга ИГ модела, заснована на познатим девијацијама (ГС) од редовног *hcp* (*orig. hexagonal close-packed*) слагања вурцитне структуре [2]. Полазећи из тих изворних структура ГС, инверзија је постигнута премештањем Zn^{2+} из тетраедарских места типа-1 у тип-2 у оквиру фиксне подрешетке O [1]. Сви ИГ модели су затим оптимизовани помоћу DFT прорачуна. Супротно очекивањима, утврђено је да објављени ИГ₂ модел [1], који произилази из GS_1 , није најстабилнији међу разматраним моделима. DFT прорачуни су показали да ИГ₂ има другу најнижу енергију и да модел ИГ₃, који произилази из GS_2 , има најнижу енергију од свих модела за ИГ(Sb). Овај резултат је био изненађење јер је енергија формирања полазне GS_2 готово двоструко већа од енергије формирања GS_1 [2], па је стога и њихова учесталост у материјалу релативно ниска. Разлог за то откривен је у оквиру структурне анализе ове дисертације и лежи у катјонским секвенцама ИГ и енергетским

доприносима њихових структурних сегмената. У теоријској студији ГС, Јан *и сар.* [2], идентификовали су везу између повећања укупне енергије и броја такозваних кубних веза, које су дефинисане начином на који су катјони повезани са својим суседима. Када се исти приступ примени на ИГ, може се приметити да операција инверзије у потпуности премешта оригиналну катјонску секвенцу изворних (ГС) структура на начин да сада ИГ₃, која је настала из енергетски неповољније ГС₂ са две *ccp* (*orig. cubic close-packed*) секвенце, има само једну *ccp* секвенцу у коначној ИГ конфигурацији, и сходно томе најнижу укупну енергију од свих ИГ модела. С друге стране, ИГ₂ добија једну додатну *ccp* секвенцу у својој катјонској подрешетки у односу на изворну ГС₁, и самим тим има вишу укупну енергију у поређењу са ИГ₃. Структура ИГ₃ стога садржи две узастопне *ccp* секвенце у подрешетки О, што одговара двострукој ГС (ГС₂), док ИГ₂ садржи само једну *ccp* секвенцу у подрешетки О (ГС₁). Инверзијом се катјони реорганизују на начин да ИГ₃ као резултат има само једно *ccp* слагање у катјонској подрешетки, док ИГ₂ стиче два. Много је гора ситуација за ИГ₁, која након инверзије добија чак три *ccp* секвенце у подрешетки катјона, из ниједне у изворној структури вурцита. Прелаз ГС₂→ИГ₃ ефикасније смањује укупну енергију система од прелаз ГС₁→ИГ₂, па је стога много вероватније да ће се ИГ₃ формирати, све док у материјалу постоје ГС₂. У студији нуклеације ИГ, Речник *и сар.* показали су да у ZnO керамици допираној са Sb₂O₃, свако зрно ZnO садржи по једну ИГ, која је обично она која се прво формира. Стога, уколико је ГС₂ присутна у зрну ZnO, ИГ₃ је одмах преферентни тип. HRTEM истраживања, спроведена у оквиру ове дисертације, показала су да су ГС₂ заиста присутне у вурцитном ZnO, али су изузетно ретке. Међутим, из горе наведених разлога, ГС₂ би увек била преферентно место за нуклеацију ИГ, чак и када у околини има мноштво ГС₁. С друге стране, ИГ₂ се статистички могу лакше формирати због обиља ГС₁.

Веома је интересантна анализа објављених радова, која на основу експерименталних резултата тих студија показује да су се претходни истраживачи већ сусретали са ове две конфигурације ИГ. Прве мрежне слике ИГ у Sb₂O₃ допираном ZnO, које су објавили Ким и Гу [3], указују на ИГ₃ структуру. С друге стране, HRTEM снимци ИГ(Sb), МекКоја *и сар.* [4] указују на другу, ИГ₂ конфигурацију, коју су у своме раду анализирали и Речник *и сар.* [1]. Деценију касније, ИГ₂ модел је коришћен у систематској STEM и DFT студији Јанковича *и сар.* [5], који су истраживали ИГ(Sb) у наноштапићима ZnO поводом њихове улоге у проводљивости п-типа ZnO. Из њиховог STEM снимка може се видети да су они, уместо ИГ₂, који су цитирајући Речника *и сар.* [1] разматрали у својој DFT анализи ИГ(Sb), заправо имали ИГ₃. Њихови резултати тако пружају други, мада досад непримећен, експериментални доказ о постојању translације ИГ₃ која је у Sb₂O₃ допираном ZnO. Већа стабилност слагања ИГ₃ даље је потврђена кристалографском студијом Sb^{1/3}Zn^{1/3}·GaO₃(ZnO)₃ хомологне фазе Гарлинга *и сар.* [6], који су Ритвелдовом анализом монокристала, у комбинацији са STEM анализом, показали да слагање у г-г деловима ИГ у њиховој фази одговара ИГ₃, мада нису приметили да се њихова секвенца разликује од секвенце ИГ МекКоја *и сар.* [4] и Речника *и сар.* [1]. У своме раду кандидаткиња не само решава структуру ИГ у Sb₂O₃ допираном ZnO, него и показује како се добрим познавањем научне проблематике могу идентификовати ненамерне грешке у интерпретацији резултата претходних аутора.

Други изазов у оквиру ове дисертације су ИГ у SnO₂ допираном ZnO. И у том случају су ИГ испитиване су методама електронске микроскопије атомске резолуције, а стабилност ИГ конфигурација преиспитана је DFT прорачунима. На основу 3+ правила за просечно наелектисање октаедарских места у слоју ИГ, које су за б-ИГ у ZnO предложили

Речник *и сар.* [1], октаедарски слој би био састављен од Sn^{4+} и Zn^{2+} у размери 1:1. Применом квантитативне методе за анализу међуповршина, Данеу *и сар.* [7] су веома прецизно утврдили да Sn^{4+} заузима $0,504 \pm 0,038$ удео слоја ИГ, док остатак октаедарских места заузима Zn^{2+} [7]. Поред тога, они су такође предложили транслационо стање ИГ(Sn) које укључује двоструку ГС (GS_2) и предложили могуће уређење катјона у равни ИГ. Студије које су следиле, о ИГ у наножицама и нанотракама Sn допираног ZnO, праћене су изузетно компетитивним истраживањима њихове локалне структуре применом STEM метода. Аутори тих студија нису узимали у обзир оригиналне радове о одређивању хемијског састава ИГ [7] па ни 3+ правило за наелектрисања [1], које у суштини дефинише расподелу катјона на ИГ, већ су тврдили да њихове ИГ садрже пун слој Sn, уместо $\frac{1}{2}$. С друге стране, надовезујући се на претходне радове о уграђивању Sn у ZnO, Ајхорн *и сар.* [8] су успешно конструисали сложену хомологну структуру са више паралелних ИГ(Sn), користећи Ga_2O_3 или Al_2O_3 за стабилизацију р-р инверзија између њих. Показали су да ново синтетисано једињење $[\text{Sn}\frac{1}{2}\text{Zn}\frac{1}{2}]\text{GaO}_3(\text{ZnO})_m$ садржи еквимоларне количине Sn^{4+} и Zn^{2+} (1:1), и да за б-ИГ у политипоидној структури такође важи 3+ правило наелектрисања [1]. На основу наведених истраживања се може закључити да без обзира на начин процесирања, постоји општа сагласност око октаедарске координације у ИГ(Sn) и транслационог стања ИГ, а да нема опште сагласности о заузетости и распореду катјона у равни у ИГ(Sn), које је било истраживано и утврђено у оквиру ове дисертације.

Дистрибуција два различита атома у односу 1:1, оптимално би се постигла у хипотетичком квадратном паковању, односно распореду шаховске плоче. У хексагоналном паковању катјона, попут тог у слоју ИГ, монотона дистрибуција две врсте атома у односу 1:1 није изводљива. Да би се задовољио захтев равнотеже наелектрисања (3+ правило [1]) потребно је нарушити хексагоналну симетрију у октаедарском ИГ-слоју. Испуњавање та два услова, од којих један тежи ка уређењу дугог домета (симетрија), а други ка потпуно насумичном распореду два катјона (хемија), имплицира конкурисање два механизма у дистрибуцији Sn и Zn. HRTEM анализа уређења катјона унутар ИГ, која је први пут идентификована у овој дисертацији, показала је да би се ти услови могли успоставити комбинацијом два уређења кратког домета са најмањим периодичним јединицама. Цик-цак уређење, које су већ предложили Данеу *и сар.* [7], чини се добрим решењем за расподелу кратког домета два катјона у равни ИГ, међутим, само то није довољно за стварање максималног степена слободе за уређење катјона, а такође није ни најкраће. То најбоље решава пругаста дистрибуција, која има упола мању јединицу понављања у поређењу са цик-цак уређењем и игра улогу у повећању ентропије ИГ-слоја. На HRTEM и STEM сликама могу се видети сегменти ове две дистрибуције, као и њихових комбинација, док су DFT прорачуни показали малу разлику у енергијама између два модела, што објашњава њихов конкурентски карактер у грађењу ИГ-слоја.

1. Rečnik, A.; Daneu, N.; Walther, T.; Mader, W., *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>
2. Yan, Y.; Dalpian, G. M.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S. H., *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>
3. Kim, J. C.; Goo, E., *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>

4. McCoy, M. A.; Grimes, R. W.; Lee, W. E., *Inversion domain boundaries in ZnO ceramics*, J. Mater. Res. **11/8** (1996) 2009-2019. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0253>

5. Yankovich, A. B.; Puchala, B.; Wang, F.; Seo, J. H.; Morgan, D.; Wang, X.; Ma, Z.; Kvit, A. V.; Voyles, P. M., *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>

6. Garling, J.; Assenmacher, W.; Schmid, H.; Longo, P.; Mader, W., *Real structure of $(Sb_{1/3}Zn_{2/3})GaO_3(ZnO)_3$, a member of the homologous series $ARO_3(ZnO)_m$ with ordered site occupation*, J. Solid State Chem. **258** (2018) 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.008>

7. Daneu, N.; Rečnik, A.; Walther, T.; Mader, W., *Atomic structure of basal-plane inversion boundaries in SnO₂-doped ZnO*, Microsc. Microanal. **9/S03** (2003) 286-287. <https://doi.org/10.1017/S1431927603024024>

8. Eichhorn, S.; Schmid, H.; Assenmacher, W.; Mader, W., *Homologous compounds of type $ARO_3(ZnO)_m$ 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>

Г. Научни радови и саопштења који су део докторске дисертације:

Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације објављени су у 2 научна рада од чега један рад у врхунском међународном часопису (M21) и један рад у међународном часопису (M23), а у току је припрема још једног рада.

Поред тога, резултати су презентовани у виду 10 саопштења на научним скуповима од међународног значаја, која су штампана у изводу и 1 саопштење на научном скупу од националног значаја, такође штампано у изводу.

M21 - Радови објављени у врхунским међународним часописима:

1. Ribić V., Rečnik A., Komelj M., Kokalj A., Branković Z., Zlatović M., Branković G., *New inversion boundary structure in Sb-doped ZnO predicted by DFT calculations and confirmed by experimental HRTEM*, Acta Mater. **199** (2020) 633-648. (IF₂₀₂₀ = 8.203; Material Science, Multidisciplinary 53/333) <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.035>

M23 - Радови објављени у међународним часописима:

1. Ribić V., Rečnik A., Dražić G., Podlogar M., Branković Z., Branković G., *TEM and DFT study of basal-plane inversion boundaries in SnO₂-doped ZnO*, Sci. Sintering **53/2** (2021) 237-252. (IF₂₀₂₀ = 1.412; Material Science, Ceramics 17/29) <https://doi.org/10.2298/SOS2102237R>

M34 - Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у изводу

1. Ribić V., Rečnik A., Komelj M., Kokalj A., Branković G.: *Theoretically predicted inversion*

boundary structures in Sb₂O₃-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.

2. Ribić V., Rečnik A., Kokalj A., Komelj M., Branković Z., Branković G., *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

3. Rečnik A., Jordan V., Tominc S., Stanković N., Drev S., Jin L., Komelj M., Ribić V., Dražić G., Šrot V., Kleebe H-J., Pósfai M., Daneu N., *Atomic-scale aspects of twinning in minerals*, MC 2019 Microscopy Conference, 1. - 15. September 2019, Berlin, Germany

4. Ribić V., Rečnik A., Komelj M., Kokalj A., Dražić G., Rogan J., Branković Z., Branković G., *Structural investigation of inversion boundaries in Sb-doped ZnO*, 5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 111, 11. - 13. Jun 2019, Belgrade, Serbia

5. Ribić V., Rečnik A., Kokalj A., Dražić G., Podlogar M., Daneu N., Komelj M., Luković Golić D., Branković Z., Branković G., *Structural characterization of Inversion Boundaries in Doped ZnO*, mESC-IS 2018, 3rd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Belgrade, pp. 5 - 6, 10. - 12. September 2018, Serbia

6. Ribić V., Rečnik A., Dražić G., Branković Z., Branković G., Daneu N., *HRTEM and HAADF-STEM study of translation states and cation ordering on basal plane inversion boundaries in ZnO with III⁺, IV⁺ and V⁺ dopants*, Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA 2018 Conference, pp. 122 - 124, 27. - 29. August 2018, Belgrade, Serbia

7. Ribić V., Rečnik A., Dražić G., Komelj M., Kokalj A., Podlogar M., Daneu N., Bernik S., Radošević T., Luković-Golić D., Branković Z., Branković G., *TEM study of basal-plane inversion boundaries in Sn-Doped ZnO*, 13th Multinational Congress on Microscopy, 24. - 29. September 2017, Rovinj, Croatia

8. Ribić V., Rečnik A., Branković Z., Branković G., *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

9. Podlogar M., Kaya A., Vengust D., Radošević T., Ribić V., Daneu N., Samardžija Z., Rečnik A., Bernik S., *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

10. Ribić V., Rečnik A. Branković Z., Branković G., *Quantum chemical study of the stability of inversion boundaries in Sb₂O₃ - doped zinc oxide*, MSSC2016, pp. 471 - 473, 4. - 9. September 2016, Torino, Italy

M64 – Радови саопштени на скупу националног значаја штампани у изводу:

1. Ribić V., Rečnik A., Rogan J., Branković Z., Branković G., *Inversion boundaries in Sb-doped ZnO: HRTEM and DFT study*, 26th Conference of the Serbian Crystallographic Society, pp. 26 - 27, 27. - 28. Jun 2019, Srebrno jezero, Serbia

Поред наведених публикација и саопштења који су проистекли из ове дисертације, кандидаткиња је коаутор на још 6 научних радова (један категорије M21a, четири

категорије M21 и један категорије M23) као и још 12 саопштења штампаних у изводу.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр.204/22.06.2018). Помоћу програма *iThenticate*, утврђено је да количина подударача текста износи 1 %. Овај степен подударности је последица општих места и података у вези са темом дисертације, као и устаљених фраза у српском језику, што је у складу са чланом 9. овог Правилника.

На основу свега изложеног Комисија сматра да је докторска дисертација Весне Р. Рибих оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак (објашњење научног доприноса докторске дисертације):

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације под насловом „**Структурна анализа базалних инверзних граница у Sn^{4+} и Sb^{5+} допираној вурцитној модификацији цинк-оксида трансмисионом електронском микроскопијом и прорачунима базираним на теорији функционала густине**“ закључила да је кандидаткиња **Весна Р. Рибих** самосталним радом успешно одговорила на постављене задатке који се односе на структуру инверзних граница у Sb и Sn допираном ZnO, који могу имати значајне импликације за разумевање физичких особина и ефеката који их прате. Кандидаткиња је комбиновала напредне експерименталне и теоријске методе у циљу решавања транслационог стања и уређења катјона у равни инверзне границе. Утврђено је да примењена методологија може да предвиди структурне детаље са прецизношћу до <1 pm. Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни допринос јер нуде ефикасан приступ за решавање структура планарних дефеката и међуповршина на атомском нивоу. Показујући да се DFT прорачуни могу веома поуздано користити за структурна предвиђања, истраживања у оквиру ове дисертације могу мотивисати две научне заједнице, теоретичаре и експериментаторе, да заједнички раде на решавању сличних проблема на атомском нивоу.

Из ове докторске дисертације проистекла су два научна рада од чега један у врхунском међународном часопису (**M21**: Acta Mater.) и један у међународном часопису (**M23**: Sci. Sintering), као и 10 саопштења на научним скуповима међународног значаја (**M34**) и 1 саопштења на скупу националног значаја (**M64**), штампаних у изводу.

На основу свега наведеног, а у складу са Законом о Универзитету у Београду и Статутом Хемијског факултета, Комисија је мишљења да резултати ове докторске дисертације представљају значајан оригинални научни допринос у областима хемије чврстог стања, рачунарске хемије и науке о материјалима. На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у

Београду да **прихвати** поднету докторску дисертацију **Весне Р. Рибих** под насловом:
**„Структурна анализа базалних инверзних граница у Sn^{4+} и Sb^{5+} допираној
вурцитној модификацији цинк-оксида трансмисионом електронском
микроскопијом и прорачунима базираним на теорији функционала густине“**
и **одобри** њену одбрану за стицање академског звања Доктора хемијских наука.

Београд,

Комисија:

25. август 2021.

др Катарина К. Анђелковић, редовни професор
Хемијског факултета, Универзитета у Београду

др Матеј Комељ, доцент Факултета за
математику и физику Универзитета у Љубљани
и виши научни сарадник Института Јожеф
Стефан у Љубљани у Словенији

др Марио В. Златовић, ванредни професор
Хемијског факултета, Универзитета у Београду

др Горан Бранковић, научни саветник
Института за мултидисциплинарна
истраживања у Београду