



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Martina Vranki

**INFLUENCE OF SELECTED DOPANDS  
ON THE STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE  
OF ZINC AND BARIUM ALUMINATES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATI KI FAKULTET

Martina Vranki

**UTJECAJ ODABRANIH DOPANADA NA  
STRUKTURU I MIKROSTRUKTURU CINKOVOGA I  
BARIJEVOGA ALUMINATA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Biserka Gržeta

Zagreb, 2014.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Martina Vranki

**INFLUENCE OF SELECTED DOPANDS  
ON THE STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF  
ZINC AND BARIUM ALUMINATES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Biserka Gržeta

Zagreb, 2014.

Zahvaljujem dr. sc. Biserki Gržeti na mentorstvu i pruženoj pomoći, nesebičnom prenošenju znanja i iskustava, te optimizmu i poticajnoj radnoj atmosferi. Njezina sistematičnost, razumijevanje, spremnost na diskusiju, te kritičko i konstruktivno razmišljanje uvelike su doprinijeli izradi ovog doktorskog rada.

Dragoj kolegici dr. sc. Jasminki Popović zahvaljujem na savjetima, diskusijama, a osobito druženjima začinjjenima smijehom.

Prof. dr. sc. Emiliji Tkalčec i prof. dr. sc. Stanku Kurajici, te dr. sc. Sanji Bosnar i dr. sc. Ankici Šarić zahvaljujem na uloženom trudu i vremenu, entuzijazmu i vrlo korisnim diskusijama tijekom priprave uzoraka.

Zahvaljujem dr. sc. Slobodanu Miloševiću i dr. sc. Marijanu Biščanu na uloženom trudu, vremenu i visokoj profesionalnosti u pripremi eksperimentalnih postava i tijekom izvedbe optičkih mjerenja. Dr. sc. Borisu Rakvinu zahvaljujem na mjerenjima elektronske paramagnetske rezonancije.

Dr. Dirku Lützenkirchen-Hechtu zahvaljujem na provedbi eksperimenata rentgenske apsorpcijske spektroskopije na sinkrotronima DELTA u Dortmundu i ESRF u Grenobleu.

Posebnu zahvalu upućujem prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek na prenesenom znanju, savjetima i pomoći tijekom diplomskog studija, od čega imam trajnu korist.

Stranica papira premalo je prostora da poimence zahvalim svim dragim kolegama i kolegicama koji su uljepšali radnu atmosferu i vrijeme tijekom poslijediplomskog doktorskog studija. Hvala svima na potpori, razumijevanju i veselim druženjima.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj dragoj obitelji. Hvala mami Ankici, tati Marijanu, sestri Ivani, baki Slavi i pokojnom djedu Ivanu što su uvijek imali razumijevanja i podržavali me tijekom mojeg cjelokupnog obrazovanja.

Ipak, najveću zahvalnost izražavam suprugu Ivanu koji mi je stalna podrška i koji je tijekom pisanja ovog doktorskog rada bezuvjetno i velikodušno preuzeo brigu i odgovornost nad djecom, Josipom i Filipom.

Martina

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala Instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Biserke Gržete, zn. savj., u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

# Sadržaj

SAŽETAK .....	IX
ABSTRACT .....	X
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	4
2.1. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata .....	4
2.2. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom .....	15
2.3. Pregled strukturnih istraživanja spinelnih spojeva dopiranih titanijem .....	18
2.4. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata .....	23
2.5. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem .....	31
2.6. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom .....	41
§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA .....	45
3.1. Osnove korištenih metoda pripreve praškastih nanomaterijala .....	45
3.1.1. Metoda sol-gel .....	45
3.1.2. Hidrotermalna metoda .....	46
3.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom materijalu .....	48
3.2.1. Određivanje i utvrđivanje parametara jedinične ćelije polikristalnog materijala .....	50
3.2.2. Utvrđivanje kristalne strukture polikristalnog materijala i kvantitativna fazna analiza pomoću Rietveldove metode .....	55
3.2.3. Istraživanje mikrostrukture pomoću rentgenske difrakcije .....	59
3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija .....	62
3.3.1. Elektronska difrakcija s odabrane površine .....	63
3.3.2. Energijski razlučivača rentgenska spektroskopija .....	64
3.4. Spektroskopija pomoću emisije rentgenskih zraka pobuđenim esticama .....	65
3.5. Elektronska paramagnetska rezonancija .....	66
3.6. Mössbauerova spektroskopija .....	68
3.7. Rentgenska apsorpcijska spektroskopija .....	Error! Bookmark not defined.

---

3.8. Difuzna reflektancijska spektroskopija .....	71
3.9. Fotoluminescencijska spektroskopija.....	72
<b>§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>74</b>
4.1. Materijali i metode korišteni u istraživanju cinkovoga aluminata dopiranoga manganom	74
4.1.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom.....	74
4.1.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom.....	74
4.2. Materijali i metode korišteni u istraživanju cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem...	76
4.2.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem .....	76
4.2.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem.....	76
4.3. Materijali i metode korišteni u istraživanju barijevoga aluminata dopiranoga europijem	79
4.3.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem .....	79
4.3.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem.....	79
4.4. Materijali i metode korišteni u istraživanju barijevoga aluminata dopiranoga kromom...	82
4.4.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom .....	82
4.4.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom .....	82
<b>§ 5. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>84</b>
5.1. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom .....	84
5.2. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem.....	1100
5.3. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem.....	113
5.4. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom.....	123
<b>§ 6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>132</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>135</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>X</b>

---



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorski rad

## SAŽETAK

### UTJECAJ ODABRANIH DOPANADA NA STRUKTURU I MIKROSTRUKTURU CINKOVOGA I BARIJEVOGA ALUMINATA

Martina Vranki

Zavod za fiziku materijala  
Institut "Ruđer Bošković"  
Bijenikova cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Izvršena su strukturna istraživanja nanokristalnih uzoraka cinkovoga aluminata ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) dopiranoga s 0-11,7 at.%  $\text{Mn}^{2+}$ , uzoraka  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga s 0-11,6 at.%  $\text{Ti}^{4+}$ , uzoraka barijevoga aluminata ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) dopiranoga s 0-8,7 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  i uzoraka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga s 0-6,3 at.%  $\text{Cr}^{3+}$  kako bi se ispitalo mehanizam ugradnje tih dopanada u ovisnosti o njihovom oksidacijskom stupnju i udjelu. Dopirani uzorci  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pripremljeni su metodom sol-gel, a dopirani uzorci  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  pripremljeni su hidrotermalnom metodom. Svi uzorci ispitani su prvenstveno pomoću rentgenske difrakcije. Rietveldovom metodom su utvrđene njihove kristalne strukture, te je ispitana i njihova mikrostruktura. Pri dopiranju cinkovoga aluminata kation  $\text{Mn}^{2+}$  inducira pojavu inverzne spinelne strukture cinkovoga aluminata, dok se kation  $\text{Ti}^{4+}$  ugrađuje isključivo na oktaedarsko mjesto strukture  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  zamjenjujući kation  $\text{Al}^{3+}$ . Pri dopiranju barijevoga aluminata kation  $\text{Eu}^{3+}$  zamjenjuje  $\text{Ba}^{2+}$  s koordinacijom 9, dok kation  $\text{Cr}^{3+}$  samo u malom udjelu zamjenjuje  $\text{Al}^{3+}$  u jednom od  $\text{AlO}_4$  tetraedara strukture polaznog aluminata. Pored bitnog utjecaja na strukturu polaznih aluminata, ispitani služe i za proučavanje utjecaja na mikrostrukturu aluminata djelujući kao defekti kristalne rešetke.

**Doktorski rad obuhvaća:** 155 stranica, 67 slika, 26 tablica, 183 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku.

**Rad je pohranjen:** u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

**Ključne riječi:** difrakcija rentgenskih zraka / dopirani anorganski materijali / elektronska mikroskopija / kristalna struktura / luminescencija / mikrostruktura

**Mentor:** Dr.sc. Biserka Gržeta, zn. savj., IRB; Zagreb

**Ocjenitelji:**

1. Dr.sc. Dubravka Matković - alogović, red. prof., PMF, Zagreb
2. Dr.sc. Biserka Gržeta, zn. savj., IRB, Zagreb
3. Dr.sc. Ivan Vicković, red. prof., Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek
4. (Zamjena) Dr. sc. Biserka Prugovečki, izv. prof., PMF, Zagreb

**Rad prihvaćen:** 10. rujna 2014.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF SELECTED DOPANDS ON THE STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF ZINC AND BARIUM ALUMINATES

Martina Vranki

Division of Materials Physics  
Ruđer Bošković Institute  
Bijenika cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Structural studies of nanocrystalline samples of zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) doped with 0-11.7 at.%  $\text{Mn}^{2+}$ , samples of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  doped with 0-11.6 at.%  $\text{Ti}^{4+}$ , samples of barium aluminate ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) doped with 0-8.7 at.%  $\text{Eu}^{3+}$  and samples of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  doped with 0-6.3 at.%  $\text{Cr}^{3+}$  have been performed in order to examine the dependence of dopand incorporation mechanism on its oxidation state and doping level. Doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  samples were prepared by the sol-gel method, while doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  samples were prepared by the hydrothermal method. They were examined by X-ray powder diffraction. Crystal structures of samples were refined by the Rietveld method and their microstructure was determined simultaneously. Manganese doping of zinc aluminate caused an appearance of partial inverse spinel structure in zinc aluminate,  $\text{Mn}^{2+}$  occupying both tetrahedral and octahedral sites of the spinel structure. In doping, cation  $\text{Ti}^{4+}$  incorporated in the octahedral site of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  structure solely, substituting for  $\text{Al}^{3+}$ . In doping of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  cation  $\text{Eu}^{3+}$  substitutes for 9-coordinated  $\text{Ba}^{2+}$ , while only a small content of  $\text{Cr}^{3+}$  substitutes for  $\text{Al}^{3+}$  in one of the available  $\text{AlO}_4$  tetrahedra, respectively. Besides the strong influence on structure of zinc aluminates and of barium aluminates, doping also influences their microstructure, because the dopand cations act as defects in the crystal structure lattice.

**Doctoral thesis includes:** 155 pages, 67 figures, 26 tables, 183 references; original in Croatian.

**Thesis is deposited:** at Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and at National and University Library, Hrvatska bratska zajednica 4, Zagreb, Croatia.

**Keywords:** doped inorganic materials / crystal structure / electron microscopy / luminescence / microstructure / X-ray diffraction

**Supervisor:** Dr. Biserka Gržeta, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb  
**Reviewers:** 1. Dr. Dubravka Matković - Čalogović, Professor, Faculty of Science, Zagreb  
2. Dr. Biserka Gržeta, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb  
3. Dr. Ivan Vicković, Professor, University of J. J. Strossmayer, Osijek  
4. (Substitute) Dr. Biserka Prugovečki, Assoc. Prof., Faculty of Science, Zagreb

**Thesis accepted:** 10<sup>th</sup> September 2014

## § 1. UVOD

U novije vrijeme priprema i primjena novih materijala sve više idu prema mikro- i nanotehnologijama. Jedna od tehnika u pripremi suvremenih nanomaterijala je dopiranje. Dopiranje je uvođenje stranog atoma u strukturu polaznog materijala. Ono djelomično utječe na promjenu strukture, ali često drastično mijenja svojstva materijala. Ciljano dopiranje odabranim atomima dovodi do generiranja novih ili poboljšanja različitih svojstava materijala, od električnih, magnetskih i mehaničkih, pa sve do optičkih i katalitičkih. Međutim, mehanizam dopiranja vrlo često nije razjašnjen pa je rasvjetljavanje strukturnih promjena uzrokovanih ugradnjom atoma dopandama nužan korak za njegovo razumijevanje. To ima znanstvenu važnost, a također i veliku važnost za procese dizajniranja i pripreme novih materijala željenih svojstava. Za potpuno razumijevanje svojstava materijala nužno je provesti detaljnu karakterizaciju njihovih strukturnih osobina. U ovom radu istražene su promjene strukture i mikrostrukture cinkovoga aluminata i barijevoga aluminata koje su se dogodile zbog dopiranja kationima odabranih atoma.

Cinkov aluminat,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , poznat je kao mineral ganit, a također kao keramički i katalitički materijal<sup>1,2</sup> te poluvodi širokog energijskoga procijepa<sup>3</sup> (~3,9 eV). Dopiranje kationima  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , ili kationima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminescencije<sup>4,5</sup> te se može primijeniti kao katodoluminescentni materijal.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pripada skupini spinela opće formule  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , gdje A predstavlja dvovalentni kation, B trovalentni kation, a X dvovalentni anion. Kristalizira u kubičnom sustavu, u prostornoj grupi<sup>6</sup>  $Fd\bar{3}m$ . Na visokim temperaturama  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  posjeduje mali stupanj inverzije<sup>7</sup> spinelne strukture, u kojoj kationi  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  zaposjedaju oba raspoloživa kationska mjesta spinelne strukture. Pri dopiranju cinkovoga aluminata dopiraju i kationi također mogu zauzimati oba kationska mjesta spinelne strukture što ovisi o njihovoj vrsti, naboju i udjelu. Materijali spinelne strukture dopirani kationima titanija trenutno izazivaju značajan interes zbog svoje primjene kao aktivni mediji<sup>5,8-10</sup> u laserima vrstog stanja. Međutim, u literaturi uopće nema podataka o dopiranju  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  kationima titanija.

Barijev aluminat,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , je materijal sa širokim energijskim procijepom<sup>11</sup> (~5 eV) pa ima široku tehnološku primjenu u području elektronike. Dopiranje kationima nekih

prijelaznih metala ili kationima rijetkih zemalja poprima svojstvo dugotrajne fosforescencije<sup>12,13</sup> pri sobnoj temperaturi, što je našlo primjenu u razvoju novih ekrana i signalizacijskih znakova<sup>14</sup>. Barijev aluminat posjeduje heksagonsku strukturu<sup>15</sup> tipa popunjenog tridimita. Pri sobnoj temperaturi kristalizira u prostornoj grupi  $P6_3$  i ponaša se kao feroelektrik, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u paraelektri nu fazu koja kristalizira u prostornoj grupi  $P6_322$ <sup>16</sup>. Optička svojstva  $BaAl_2O_4$  dopiranoga kationima nekih rijetkih zemalja su relativno dobro istražena, dok struktura tih dopiranih materijala još nije eksperimentalno ispitana. Djelomi na saznanja o mehanizmu ugradnje kationa europija u strukturu  $BaAl_2O_4$  izvedena su posredno iz rezultata optičkih mjerenja<sup>17</sup> i izražena energije potrebne za stvaranje vrste otopine dopanda u matrici<sup>18</sup>. S druge strane, jedini dostupni literaturni podatci o dopiranju  $BaAl_2O_4$  kationima prijelaznih metala odnose se na provedena ispitivanja morfologije i optičkih svojstava  $BaAl_2O_4$  dopiranog kationima<sup>19</sup>  $Cr^{3+}$ . U literaturi nema navedenih istraživanja strukture opisanog sustava.

Cilj ovog rada je eksperimentalnim metodama strukturno rasvijetliti mehanizam ugradnje kationa mangana i titanija u cinkov aluminat pri dopiranju, te mehanizam ugradnje kationa europija i kroma u barijev aluminat. Navedeni dopirani materijali teško se mogu prirediti u obliku jedini nog kristala što predstavlja problem za određivanje njihove strukture standardnim metodama, pa je rješavanje kristalne strukture iz praškastih uzoraka od posebne važnosti za dobivanje podataka o utjecaju dopiranja na strukturu ispitivanog materijala. To ujedno omogućuje objašnjenje specifičnih svojstava ovih dopiranih materijala.

U okviru ovog rada praškasti nano estini uzorci cinkovoga aluminata dopirani kationima mangana i titanija priređeni su pomoću metode sol-gel, a nano estini uzorci barijevoga aluminata priređeni su pomoću hidrotermalne metode. Točan kemijski sastav svih priređenih uzoraka određen je pomoću rentgenske spektroskopije uz korištenje metode PIXE (*engl.* Particle Induced X-ray Emission). Uzorci su strukturno okarakterizirani pomoću rentgenske difrakcije u prahu pri sobnoj temperaturi. Kristalne strukture priređenih praškastih uzoraka određene su pomoću Rietveldove metode<sup>20</sup>. Rietveldovom metodom se na temelju poznatog modela kristalne strukture ispitivanog materijala rađena teorijska difrakcijska slika, koja se potom usklađuje s eksperimentalnom difrakcijskom slikom tog materijala uz korištenje metode najmanjih kvadrata. Ovim usklađivanjem dolazi se do određene kristalne strukture materijala. Oksidacijska stanja kationa mangana i titana u uzorcima, te njihovo lokalno okruženje u strukturi određeni su elektronskom paramagnetskom spektroskopijom.

Uzorci dopirani kationima europija i kroma istraženi su i pomoću u rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Pri tome su analizom XANES (*engl.* X-ray Absorption Near Edge Structure) i EXAFS (*engl.* Extended X-ray Absorption Fine Structure) signala dobivene informacije o oksidacijskom stupnju dopanada i udaljenostima između u dopirajućeg i susjednih iona, te o koordinaciji dopirajućeg iona. Uzorci dopirani kationima europija ispitani su i pomoću u <sup>151</sup>Eu-Mössbauer spektroskopije. Za sve dopirane uzorke također je istražena mikrostruktura, te je određena ovisnost veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke o nivou dopiranja. U tu svrhu analizirana su proširenja difrakcijskih linija uzoraka u sklopu Rietveldovog postupka. Mikrostruktura uzoraka dopiranih kationima mangana i titana istražena je i pomoću u transmisijske elektronske mikroskopije. Za uzorke cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem provedeno je i detaljno ispitivanje apsorpcije i luminescencije. To se pokazalo posebno važno jer u literaturi uopće ne postoje podatci o tom sistemu, a ustanovljeno je da takav dopirani uzorak ima luminescenciju u plavom području spektra uz pobudu u ultraljubičastom području.

Očekivani doprinos ovog doktorskog rada su nove spoznaje o mehanizmu dopiranja i u procesu dopiranja na polazni materijal u ovisnosti o vrsti, oksidacijskom stupnju i udjelu dopirajućih kationa. Rezultati postignuti u ovom radu predstavljaju doprinos znanju potrebnom za razvoj tehnologija novih materijala ciljanih svojstava.

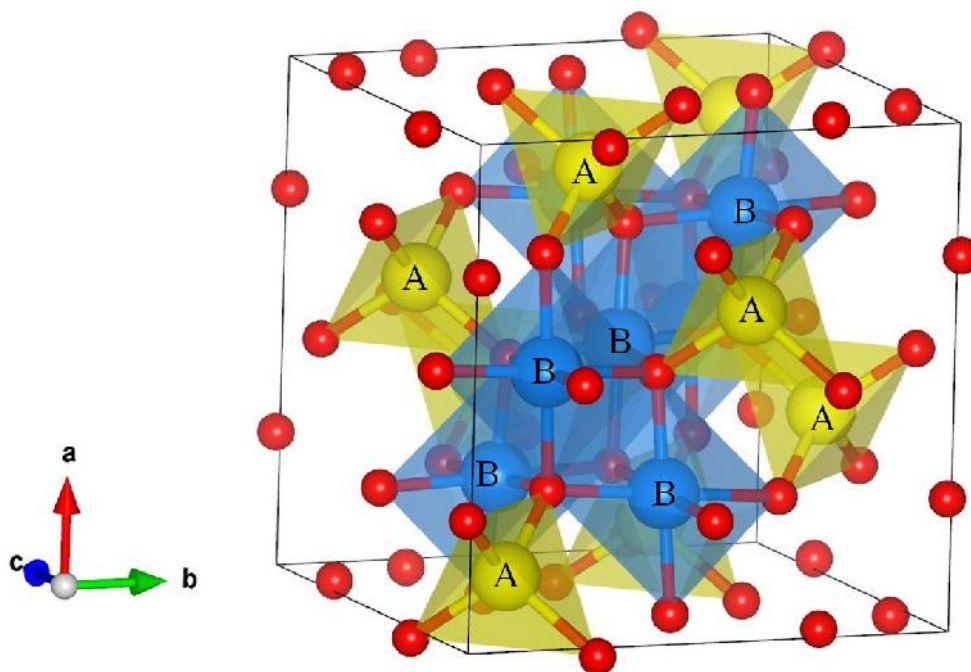
## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata

Cinkov aluminat,  $ZnAl_2O_4$ , poznat je pod mineraloškim nazivom ganit. Prvi put se spominje 1807. godine u radu Murraya<sup>21</sup> koji ga opisuje kao novi mineral iz rudnika Gökum u Švedskoj, a ime je dobio po švedskom kemičaru i mineralogu Johannu Gotliebu Gahnju (1745–1818). Tijekom godina pokazao se kao tehnološki važan materijal visoke kemijske i termičke stabilnosti<sup>22</sup>, te visoke mehaničke otpornosti<sup>23</sup>. Ganit je poluvodič širokog energijskog procijepa<sup>3</sup> od ~3,9 eV, transparentan je za valne duljine veće od ~320 nm pa se koristi u različitim optoelektronicima koji rade u ultraljubičastom spektralnom području<sup>24</sup>. Dopiran kationima nekih prijelaznih metala ( $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ), ili kationima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminescencije te se može primijeniti kao katodoluminescentni<sup>4</sup> materijal. Pored toga, ganit se koristi kao katalitički materijal u kemijskoj industriji (npr. u sintezi metanola i viših alkohola, u sintezi stirena iz acetofenona, te u procesima dehidratacije i dehidrogenacije)<sup>2,1</sup> i kao keramički materijal<sup>25</sup>. Ganit pripada skupini spinela opće formule  $AB_2X_4$  (A i B su kationi; X je obično anion kisika, ili anion halogenih elemenata) koja je ime dobila po mineralu spinelu,  $MgAl_2O_4$ . Spojevi spinelne strukture često pokazuju izvrsna električna i magnetska svojstva<sup>26</sup> pa se primjenjuju u tehnologiji superprovodnika<sup>27,28</sup>, magnetskih jezgara<sup>29,30</sup> i visokofrekventnih uređaja<sup>30</sup>.

Mineral spinel ima kubičnu kristalnu strukturu s parametrom jedinice elije  $a=8,086$  Å, koju su neovisno riješili Bragg<sup>31</sup> i Nishikawa<sup>32</sup>. Spineli kristaliziraju u kubičnom sustavu u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$  ( $F_{1/d}^4\bar{3}_{2/m}$ ;  $O_h^7$ ; br. 227). Jedinica elija spinela sadrži 32 aniona  $X^{2-}$  u gustom kubičnom pakiranju, *ccp*, sa 64 tetraedarske i 32 oktaedarske praznine. U normalnoj spinelnoj strukturi 8 dvovalentnih kationa  $A^{2+}$  zaposjeda 8 tetraedarskih praznina (od 64 raspoložive), dok 16 trovalentnih kationa  $B^{3+}$  zaposjeda 16 oktaedarskih praznina (od 32 raspoložive). Prema tome, jedinica elija sadrži 8 kationa  $A^{2+}$ , 16 kationa  $B^{3+}$  i 32 aniona  $X^{2-}$  tj. 8 formulskih jedinica. Tetraedarski koordinirani dvovalentni kationi  $A^{2+}$  tvore dijamanatnu kubičnu podrešetku s jedinicom ponavljanja jednakom parametru jedinice elije spinela,  $a$ . Periodičnost podrešetke oktaedarski koordiniranih trovalentnih kationa  $B^{3+}$  također je jednaka parametru  $a$ . Koordinacijski tetraedri kationa  $A^{2+}$  međusobno su izolirani, ali dijele vrhove sa

susjednim koordinacijskim oktaedrima kationa  $B^{3+}$ . S druge strane, koordinacijski oktaedri kationa  $B^{3+}$  dijele 6 od 12 O-O bridova sa susjednim oktaedrima. Jedini na elija spinela op e formule  $AB_2O_4$  shematski je prikazana na slici 1.



**Slika 1.** Shematski prikaz jedini ne elije spinela op e formule  $AB_2O_4$  uz korištenje atomskih položaja za  $MgAl_2O_4$  iz literature<sup>31</sup>.

Opis atomskih položaja u spinelnoj strukturi ovisi o izboru ishodišta jedini ne elije unutar prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$ . Za ishodište jedini ne elije može se odabrati položaj s to kastom simetrijom  $\bar{4}3m$  (položaj kationa  $A^{2+}$  ili tetraedarske praznine), ili položaj s to kastom simetrijom  $\bar{3}m$  (položaj kationa  $B^{3+}$  ili oktaedarske praznine). Tablica 1 prikazuje kristalografske položaje iona i praznih mjesta duž prostorne dijagonale u jedini noj eliji za navedene mogu e odabire ishodišta. Položaji su ozna eni prema Wyckoffovoj notaciji<sup>33</sup>. U literaturi je uobi ajeno da se za ishodište jedini ne elije spinela odabire položaj sa simetrijom  $\bar{4}3m$  na mjestu kationa  $A^{2+}$ , ili položaj sa simetrijom  $\bar{3}m$  na mjestu oktaedarske praznine, od kojih se ovaj drugi eš e koristi. Frakcijske koordinate iona za ta dva odabira ishodišta jedini ne elije prikazane su u tablici 2.

**Tablica 1.** Razmještaj kristalografskih mjesta duž prostorne dijagonale u jedini ne eliji spinela za četiri moguća odabira ishodišta. Preuzeto iz literature<sup>34</sup>.

Frakcijske koordinate duž prostorne dijagonale jedini ne elije	Ishodište sa simetrijom $\bar{4}3m$			Ishodište sa simetrijom $\bar{3}m$		
	Wyckoffov položaj	Ishodište na položaju kationa A	Ishodište na položaju tetr. praznine	Wyckoffov položaj	Ishodište na položaju kationa B	Ishodište na položaju okt. praznine
0,0,0	8a	Kation A	Tetr. praznina	16c	Kation B	Okt. praznina
, ,	16c	Okt. praznina	Kation B	8a	Tetr. praznina	Kation A
1/4, 1/4, 1/4	8a	Kation A	Tetr. praznina	32e	Anion X	Anion X
, ,	32e	Anion X	Anion X	8b	Kation A	Tetr. praznina
1/2, 1/2, 1/2	8b	Tetr. praznina	Kation A	16d	Okt. praznina	Kation B
, ,	16d	Kation B	Okt. praznina	8b	Kation A	Tetr. praznina
3/4, 3/4, 3/4	8b	Tetr. praznina	Kation A	32e	Anion X	Anion X
, ,	32e	Anion X	Anion X	8a	Tetr. praznina	Kation A

**Tablica 2.** Frakcijske koordinate položaja iona za odabir ishodišta jedini ne elije spinela na položaju sa simetrijom  $\bar{4}3m$ , odnosno na položaju sa simetrijom  $\bar{3}m$ . Preuzeto iz literature<sup>34</sup>.

Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Frakcijske koordinate položaja iona	
		Ishodište sa simetrijom $\bar{4}3m$ (na položaju kationa A)	Ishodište sa simetrijom $\bar{3}m$ (na položaju okt. praznine)
Kation A	8a	0, 0, 0	, ,
Kation B	16d	, ,	1/2, 1/2, 1/2
Anion X	32e	<i>u, u, u</i>	<i>u, u, u</i>

U slučaju ganita, uzimaju i ishodište jedini ne elije na položaju sa simetrijom  $\bar{3}m$ , divalentni kationi  $Zn^{2+}$  zaposjedaju tetraedarske položaje 8a s frakcijskim koordinatama ( , , ), dok trovalentni kationi  $Al^{3+}$  zaposjedaju oktaedarske položaje 16d s frakcijskim koordinatama (1/2, 1/2, 1/2). Položaj aniona  $O^{2-}$  (Wyckoffov položaj 32e) nije specijalan, ve se opisuje s parametrom položaja, *u*.

Idealni položaj aniona u slučaju savršenog kubi nog gustog pakiranja opisan je s  $u_{\bar{4}3m} = 3/8$  (0,375), odnosno s  $u_{\bar{3}m} = 1/4$  (0,250). Me uatomske udaljenosti metal-kisik (M-O) u koordinacijskom tetraedru i koordinacijskom oktaedru spinelne strukture ovise o parametru jedini ne elije, *a* i parametru položaja aniona, *u*. Uz izbor ishodišta jedini ne elije na položaju  $\bar{4}3m$ , me uatomske udaljenosti metal-kisik dane su izrazima<sup>34</sup>:

$$(M-O)_{\text{tetr.}} = a\sqrt{3}(u_{\bar{4}3m} - 0,250), \quad (1)$$

$$(M-O)_{\text{okt.}} = a\sqrt{(u_{\bar{4}3m} - 0,625)^2 + 2(u_{\bar{4}3m} - 0,375)^2}, \quad (2)$$

a uz izbor ishodišta jedini ne elije na položaju  $\bar{3}m$ , s izrazima:

$$(M-O)_{\text{tetr.}} = a\sqrt{3}(u_{\bar{3}m} - 0,125), \quad (3)$$

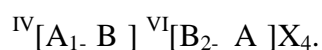
$$(M-O)_{\text{okt.}} = a\sqrt{(u_{\bar{3}m} - 0,5)^2 + 2(u_{\bar{3}m} - 0,25)^2}. \quad (4)$$

Za  $u_{\bar{4}3m} = 0,3875$ , odnosno za  $u_{\bar{3}m} = 0,2625$ , veze  $(M-O)_{\text{tetr.}}$  i  $(M-O)_{\text{okt.}}$  su jednake. U slu aju

savršenog kubi nog gustog pakiranja,  $(M-O)_{\text{tetr.}} = \frac{\sqrt{3}}{8}a = 0,216506 a$ , dok je  $(M-O)_{\text{okt.}} = \frac{1}{4}a$

$= 0,250 a$ . Tada volumen tetraedarskog mjesta iznosi  $V_{\text{tetr.}} = 0,0052 a^3$ , a volumen oktaedarskog mjesta iznosi  $V_{\text{okt.}} = 0,0208 a^3$ . Porastom vrijednosti parametra položaja aniona,  $u$  na vrijednosti ve e od idealnih, dolazi do udaljavanja aniona od kationa na tetraedarskom mjestu duž smjera [111]. To dovodi do porasta volumena tetraedarskih mjesta na ra un volumena oktaedarskih mjesta. Za odre eni binarni spinel, promjenom parametra  $u$  anionska rešetka se pove ava ili smanjuje sve dok se volumeni koordinacijskih poliedara (tetraedara i oktaedara) ne prilagode veli inama prisutnih kationa A i B. Poznate su tri glavne skupine spojeva spinelne strukture<sup>35</sup> i kemijske formule  $AB_2X_4$ : 2-3 spineli, 4-2 spineli i 6-1 spineli. U prvoj skupini spinela manjinski kation A je dvovalentan a ve inski kation B trovalentan (npr.  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2S_4$ ). U drugoj skupini manjinski kation A je etverovalentan, a ve inski kation B dvovalentan (npr.  $TiFe_2O_4$ ,  $TiZn_2O_4$ ), dok je u tre ojoj skupini manjinski kation A šesterovalentan, a ve inski kation B jednovalentan (npr.  $WNa_2O_4$ ,  $MoNa_2O_4$ ).

Pored normalne spinelne strukture, mnogi spineli pokazuju odre eni stupanj neure enosti<sup>36-38</sup> kationa u strukturi što su prvi uo ili Barth i Posnjak. Verwey i Heilmann<sup>39</sup> opisuju slu ajeve neure enosti kationa u strukturi uvode i pojmove "normalni" spinel, "inverzni" spinel i parametar inverzije, . U normalnim spinelima tetraedarska mjesta su zaposjednuta isklju ivo manjinskim kationima A, a oktaedarska mjesta isklju ivo ve inskim kationima B. U inverznim spinelima dolazi do odre enog stupnja neure enosti kationa koji se opisuje pomo u parametra inverzije<sup>39</sup>, , a definira se kao udio ve inskih kationa B na tetraedarskim kationskim mjestima. Na taj na in generalna formula spinela može se pisati u obliku:



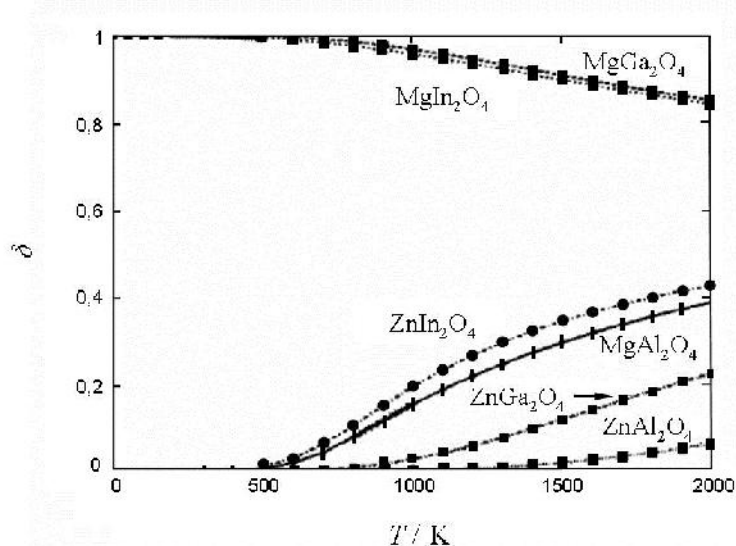


Pri tome, prva zagrada predstavlja prosje no zaposjednu e tetraedarskih mjesta (koordinacijski broj IV), a druga zagrada predstavlja prosje no zaposjednu e oktaedarskih mjesta (koordinacijski broj VI). Parametar inverzije može poprimiti vrijednost od  $=0$  do  $=1$ . Za normalnu spinelnu strukturu, parametar inverzije je  $=0$ ; za slu ajni raspored kationa,  $=0,66$ ; za potpuno inverznu spinelnu strukturu,  $=1$ . U potpuno inverznim spinelima  $s=1$ , sva su tetraedarska mjesta zaposjednuta ve inskim kationima B, dok je polovica oktaedarskih kationskih mjesta popunjena manjinskim kationima A, a preostala polovica ve inskim kationima B. U literaturi se naziv normalni spinel esto koristi i za spinele s  $0 < <0,66$ , dok se za spinele s  $>0,66$  koristi naziv inverzni spinel.

Svojstva spinela ovise o kemijskom sastavu spinela, ali i o ure enosti strukture. Stoga je za razumijevanje svojstava vrlo važno poznavati razmještaj kationa u spinelima. U posljednjih sedamdesetak godina provedeno je niz eksperimentalnih istraživanja kemijskih spojeva spinelne strukture upravo zato da bi se rasvijetlio utjecaj razli itih faktora na razmještaj kationa u tim spojevima. Naime, ustanovljeno je da spineli nemaju samo jedan jedini mogu i razmještaj kationa u strukturi, ve da je on promjenljiv i op enito ovisi o tri strukturna parametra<sup>34</sup>: parametru položaja aniona ( $u$ ), parametru jedini ne elije ( $a$ ) i parametru inverzije ( $\bar{r}$ ), koji nadalje ovise o više imbenika. Položaj aniona,  $u$ , mijenja se u skladu s omjerom radijusa kationa na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu,  $r_A/r_B$ . Duljine veza kation-anion na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu me usobno se prilago avaju promjenom parametra  $u$  sve dok se ne postigne da volumeni kationskih mjesta najbolje odgovaraju prisutnim kationima. Parametar jedini ne elije spinela,  $a$ , mijenja se proporcionalno sa srednjim radijusom kationa u spinelu koji je dan s izrazom:  $\bar{r} = 0,33r_A + 0,67r_B$ .

Glavni imbenici koji utje u na parametar inverzije spinelne strukture,  $\bar{r}$ , jesu<sup>40</sup>: (i) temperatura, (ii) elektrostatski doprinos energiji rešetke, (iii) radijus kationa, (iv) naboj kationa, i (v) utjecaji kristalnog polja.

Sistematsko istraživanje<sup>7,41</sup> raspodjele kationa u spinelima u ovisnosti o temperaturi pokazalo je da za normalne spinele parametar inverzije,  $\bar{r}$ , raste s porastom temperature, dok se za inverzne spinele smanjuje. Na slici 2 prikazana je ovisnost parametra inverzije,  $\bar{r}$ , o temperaturi za odabrane normalne ( $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) i inverzne spinele ( $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ ).



**Slika 2.** Ovisnost parametra inverzije,  $u$ , o temperaturi za odabrane spinele. Preuzeto iz literature<sup>7</sup>.

Verwey i sur.<sup>42</sup> (1948) i de Boer i sur.<sup>43</sup> (1950) teorijski su istražili utjecaj elektrostatskog doprinosa energiji rešetke za 2-3 i 4-2 spinele. Ustanovljeno je da u slučaju kada je parametar aniona  $u_{43m}$  veći od 0,381, odnosno  $u_{3m}$  veći od 0,256, veća normalnih 2-3 spinela pokazuje veći elektrostatski potencijal od inverznih 2-3 spinela i zbog toga su stabilniji od inverznih 2-3 spinela. S druge strane, za navedene vrijednosti parametra  $u$  ( $u_{43m}$ , odnosno  $u_{3m}$ ) veća 4-2 spinela pokazuje veći elektrostatski potencijal i time veća u stabilnost za inverznu strukturu nego li za normalnu strukturu. Ovo ukazuje na dramatičnu razliku između 2-3 i 4-2 spinela<sup>34</sup>: za približno jednake vrijednosti parametra  $u$  imaju raspodjelu kationa na suprotnim granicama stupnja inverzije spinelne strukture.

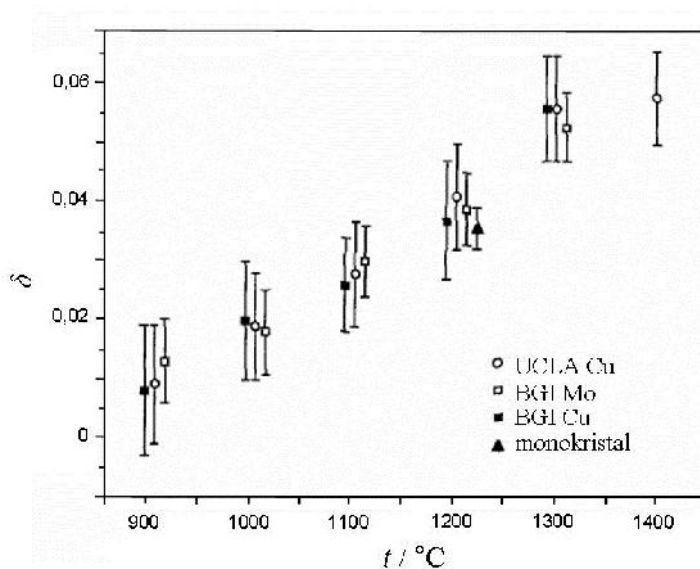
Radijus kationa i naboj kationa imaju tendenciju međusobno suprotnog djelovanja na smještaj kationa na tetraedarsko ili oktaedarsko mjesto spinelne strukture. Naime, u normalnim 2-3 spinelima zaposjednuća kationa zadovoljavaju Verwey-Heilmannovo pravilo<sup>39</sup> maksimalne neutralizacije naboja, dok u inverznim 2-3 spinelima ovo pravilo ne vrijedi. Verwey-Heilmannovo pravilo maksimalne neutralizacije naboja kaže da ako neutralizacija naboja treba biti oštro lokalizirana oko kationa, tada kationi veći formalnog naboja moraju imati velike koordinacijske brojeve kako bi ih anioni prisutni u koordinacijskoj ljusci mogli neutralizirati. S druge strane, kationi veći formalnih naboja imaju male ionske radijuse i slijede Paulingovo prvo pravilo<sup>44</sup> prema kojem kationi veći naboja preferiraju manja

kationska mjesta, tj. koordinacijske poliedre manjeg koordinacijskog broja. Posljedica svih efekata jest sklonost spinela k neure enosti u strukturi.

Ako je jedan konstituent spinelnog spoja kation prijelaznog *d*-metala, tada i efekti kristalnog polja (tj. cijepanje *d*-orbitala kationa u statikom elektri nom polju generiranom od susjednih aniona) imaju zna ajan utjecaj na razmještaj kationa<sup>34</sup> u spinelnoj strukturi. Tako na primjer, neki kationi prijelaznih *d*-metala imaju veliku energiju stabilizacije kristalnog polja, ESKP, uz oktaedarsko ligandno okruženje pa pokazuju veliku sklonost za zaposjedanje oktaedarskog kationskog mjesta. Za oksidne spinele jednostavno se može izra unati ESKP, jer oktaedarsko kristalno polje koje generiraju ligandi O<sup>2-</sup> slabo cijepa *d*-orbitale prijelaznih metala. To ima za posljedicu da se skoro svi kationi prijelaznih *d*-metala ponašaju prema Hundovu pravilu i imaju visokospinsku konfiguraciju. Kationi Sc<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> i Zn<sup>2+</sup> u visokospinskim konfiguracijama ne posjeduju energiju stabilizacije oktaedarskog ligandnog polja, te stoga nemaju tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. S druge strane, najve u energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja među ionima prijelaznih *d*-metala pokazuju kationi Cr<sup>3+</sup> i Ni<sup>2+</sup>, pri emu kationi Cr<sup>3+</sup> imaju najve u tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. Na osnovi svega navedenog može se zaklju iti da na raspodjelu kationa u spinelima utje e veliki broj imbenika i ponekad je vrlo teško predvidjeti koji e od njih biti dominantan u pojedinom slu aju. Kao primjer Sickafus i sur.<sup>34</sup> (1999) navode strukturu minerala hercinita, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, koji pripada skupini normalnih 2-3 spinela s kationima Fe<sup>2+</sup> na tetraedarskim kationskim mjestima i kationima Al<sup>3+</sup> na oktaedarskim mjestima. Poznato je da kation Fe<sup>2+</sup> ima energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja razli itu od nule, dok Al<sup>3+</sup> ne posjeduje energiju stabilizacije kristalnog polja. Prema kriteriju kristalnog polja, kation Fe<sup>2+</sup> bi preferirao oktaedarsko kationsko mjesto, dok Al<sup>3+</sup> ne bi mogao biti na tom mjestu. Me utim, zbog ve eg formalnog naboja i kriterija vezanog uz parametar *u* (*u*<sub>43m</sub> za hercinit iznosi 0,39), kation Al<sup>3+</sup> ipak zaposjeda oktaedarsko mjesto, a kationu Fe<sup>2+</sup> preostaje tetraedarsko mjesto.

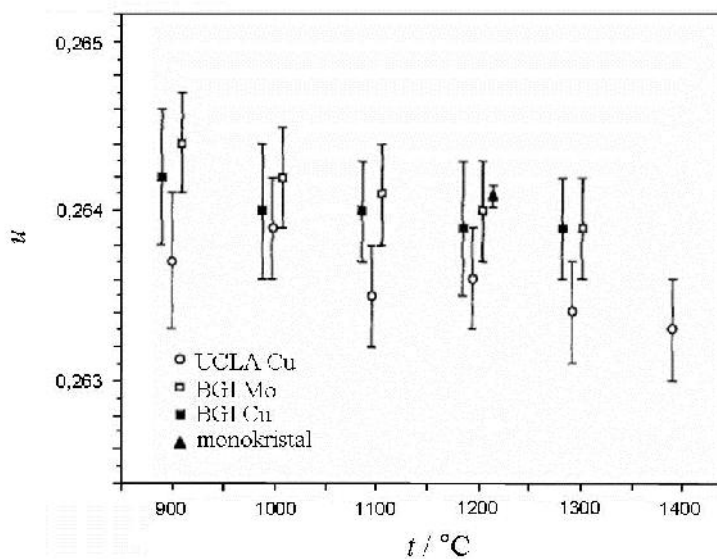
Strukturu minerala ganita (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) prvi je riješio Holgersson<sup>45</sup> (1927) iz rentgenskih difrakcijskih podataka za jedini ni kristal. Ustanovio je da ganit ima strukturu tipa spinela. Parametar jedini ne elije iznosio je *a* = 8,085(3) Å, a parametar položaja kisika *u*<sub>3m</sub> = 0,255. Rješavanje strukture ganita iz praškastog uzorka prvi je izveo Fischer<sup>46</sup> (1967) koriste i podatke neutronske difrakcije. Dobiven je parametar jedini ne elije *a* = 8,086(1) Å, a

parametar položaja kisika iznosio je  $u_{3m} = 0,2642(3)$ . O'Neill i Dollase<sup>47</sup> (1994) izvršili su detaljno istraživanje strukture ganita (praškastih uzoraka i jedini nog kristala) u temperaturnom području od 700-1400 °C koristeći metode rentgenske difrakcije. Uzorci su bili popušteni pri visokoj temperaturi i zatim kaljeni u vodi, a difrakcija kaljenih uzoraka je snimana pri sobnoj temperaturi. Provedena istraživanja su pokazala da ganit pri visokim temperaturama pokazuje mali stupanj inverzije strukture. Parametar inverzije,  $\delta$ , blago raste s porastom temperature: od vrijednosti 0,009 pri temperaturi 900 °C do 0,058 pri 1400 °C (slika 3). Istovremeno parametar položaja kisika,  $u$ , blago opada s temperaturom kao što je prikazano na slici 4.



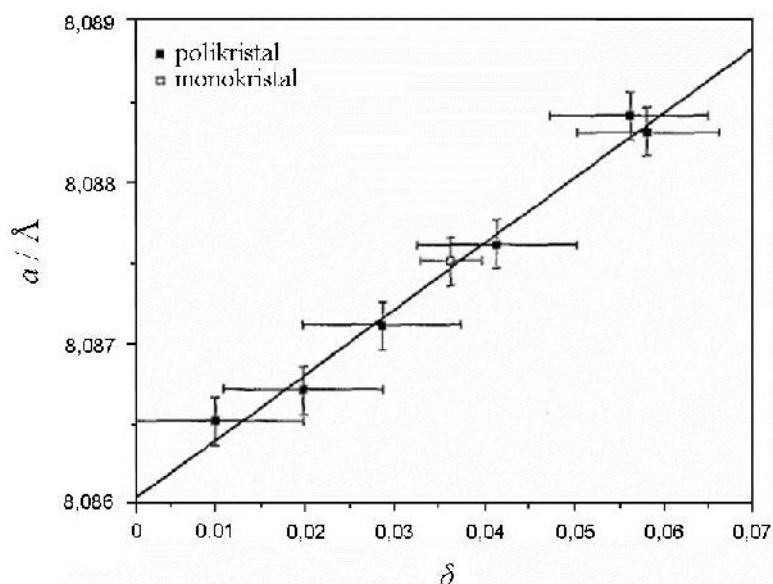
**Slika 3.** Ovisnost parametra inverzije,  $\delta$ , o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Podatci UCLA i BGI odnose se na rezultate proizašle iz difrakcijskih mjerenja izvršenih na University of California, Los Angeles, i Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth. Preuzeto iz literature<sup>47</sup>.

Porast parametra inverzije,  $\delta$ , i istovremeno smanjenje parametra položaja aniona kisika,  $u$ , s porastom temperature objašnjava se značajnijom zamjenom manjih kationa  $Al^{3+}$  ve im kationima  $Zn^{2+}$  na oktaedarskim mjestima. To uzrokuje povećanje volumena oktaedarskih kationskih mjesta i pomak aniona kisika prema tetraedarskim kationima, tj. pomak na položaje s manjim vrijednostima  $u$ . Također je ustanovljeno da parametar inverzije utječe na parametar jedinične ćelije ganita.



**Slika 4.** Ovisnost parametra položaja kisika,  $u$ , o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Preuzeto iz literature<sup>47</sup>.

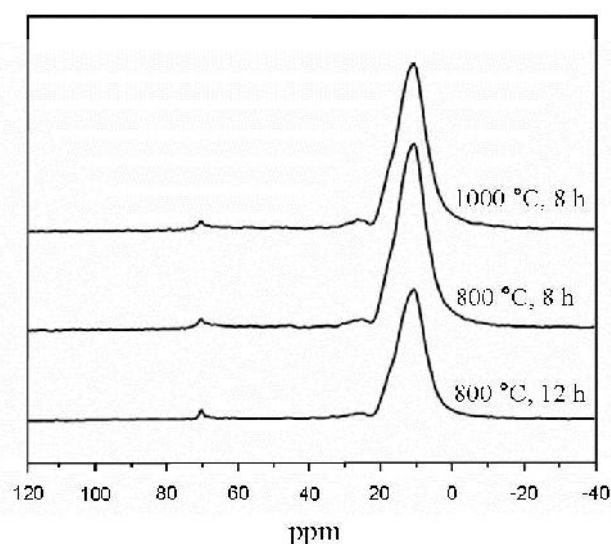
Na slici 5 prikazana je ovisnost parametra jedinice  $a$ , o parametru inverzije,  $\delta$ . Porast parametra  $a$  s porastom parametra inverzije,  $\delta$ , ponovno je posljedica zamjene manjih kationa  $\text{Al}^{3+}$  s većim kationima  $\text{Zn}^{2+}$  na oktaedarskim mjestima.



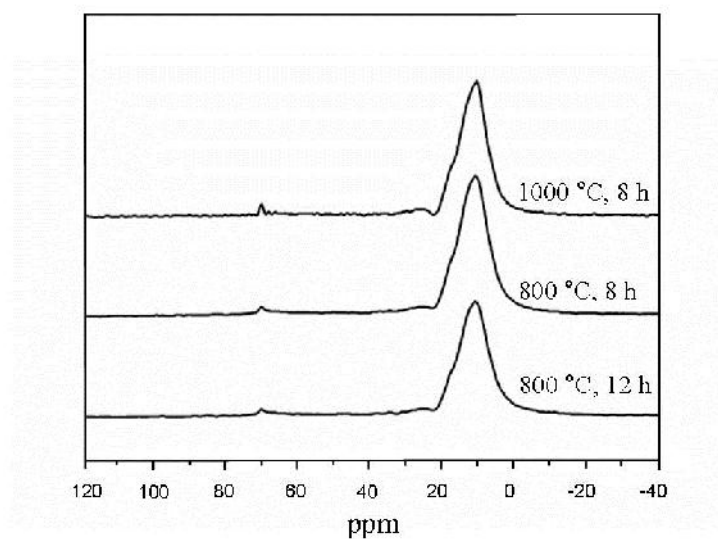
**Slika 5.** Promjena parametra jedinice  $a$ , ganita u ovisnosti o parametru inverzije,  $\delta$ . Preuzeto iz literature<sup>47</sup>.

Kao što je navedeno, maksimalna vrijednost parametra inverzije za ganit u istraživanju koje su proveli O'Neill i Dollase<sup>47</sup> (1994) iznosila je 0,058 pri 1400 °C. To znači da ganit u širokom temperaturnom području zadržava kationsku raspodjelu normalnog spinela. Do sličnih rezultata došli su i Seko i sur.<sup>7</sup> (2006) provodeći i istraživanja pojave inverzije za niz spojeva spinelne strukture. Ustanovili su da ganit zadržava normalnu raspodjelu kationa na temperaturama sve do 1700 °C. Nadalje, Baldinozzi i sur.<sup>48</sup> (2008) istražili su utjecaj djelovanja snopa iona Au<sup>+</sup> energije 4 MeV na strukturu ganita. Rietveldovo utonjavanje strukture korištenjem rentgenskih difrakcijskih podataka polaznog uzorka ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i uzorka tretiranog snopom iona zlata pokazalo je da ionski snop inducira samo malu pojavu inverzne strukture u ganitu, reda veličine kao kod djelovanja visoke temperature.

U okviru istraživanja strukturnih, elastičnih, termičkih i dielektričnih svojstava ganita, Van der Laag i sur.<sup>49</sup> (2004) su ispitali stupanj inverzije uzoraka ganita pomoću nuklearne magnetske rezonancije (NMR). Uzorci ganita bili su pripremljeni pomoću tri različite metode: sintezom u vrstom stanju, metodom koprecipitacije i metodom sol-gel. Pripremljeni uzorci su zatim kalcinirani kroz duže vrijeme pri temperaturi od 800 i 1000 °C. Snimljeni <sup>27</sup>Al MAS NMR spektri praškastih uzoraka ganita pripremljenih sintezom u vrstom stanju i metodom koprecipitacije prikazani su na slikama 6 i 7.



**Slika 6.** <sup>27</sup>Al MAS NMR spektri ganita pripremljenog sintezom u vrstom stanju i kalciniranog pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature<sup>49</sup>.



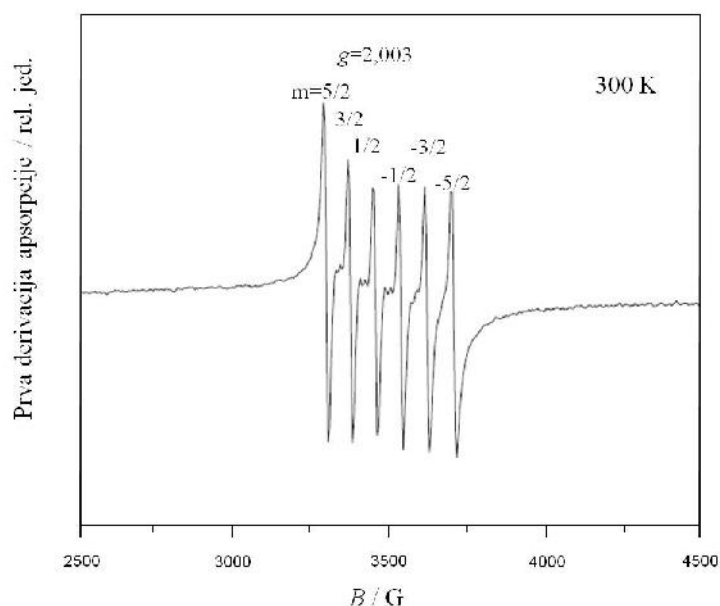
**Slika 7.**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektri ganita prire enog metodom koprecipitacije i kalciniranog pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature<sup>49</sup>.

Sli ni spektri dobiveni su i za uzorke prire ene metodom sol-gel. Signal s maksimumom na ~10 ppm karakteristi an je za  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskom okruženju, dok slabi signal s maksimumom na ~70 ppm potje e od  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskom okruženju. Iz omjera površina ovih signala može se izra unati parametar inverzije, : za ganit prire en sinteriranjem iznosio je 0,015, za ganit prire en koprecipitacijom 0,04, a za ganit prire en metodom sol-gel bio je 0. Zbog prisutnih sustavnih pogrešaka metode pri odre ivanju bazne linije NMR spektra, ovi rezultati su jednaki unutar standardne devijacije. Ipak, može se zaklju iti da uzorci istog ganita imaju vrlo mali parametar inverzije strukture bez obzira na metodu priprave.

## 2.2. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Poznato je da ginit,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , dopiran kationima  $\text{Mn}^{2+}$  poprima svojstvo luminescencije<sup>4</sup>. Premda se manganom dopirani ginit nalazi u primjeni kao katodoluminescentni i optoelektroni ki materijal, u literaturi nema potpunih podataka o strukturi manganom dopiranoga ganita. Dok isti ginit ima normalnu spinelnu strukturu s vrlo malim parametrom inverzije u širokom temperaturnom području, struktura istog manganovoga aluminata  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (poznatog kao mineral galaksit) ima značajan stupanj inverzije ( $\tau = 0,10$ ) čak pri sobnoj temperaturi<sup>50</sup>. Struktura galaksita može se opisati formulom  $^{\text{IV}}[\text{Mn}_{0,90}\text{Al}_{0,10}]^{\text{VI}}[\text{Al}_{1,90}\text{Mn}_{0,10}]\text{O}_4$ . Stoga se može očekivati da manganom dopirani ginit ima određeni stupanj inverzije već pri niskom stupnju dopiranja. Poznavanje raspodjele kationa na dvama kationskim mjestima u strukturi dopiranog spinelnog materijala od velikog je značaja jer je to bitan faktor za predviđanje i kontrolu svojstava takvog materijala.

Singh i sur.<sup>51</sup> su priredili praškasti uzorak ganita dopiranog s 1 at.% Mn metodom sagorijevanja uree, pri temperaturi žarenja od  $\sim 500$  °C tijekom vrlo kratkog vremenskog perioda ( $< 5$  min). EPR spektar pripremljenog uzorka pokazao je rezonantni signal pri  $g = 2,0$  s hiperfinom strukturom od šest linija karakterističnom za katione  $\text{Mn}^{2+}$  u aksijalnom položaju (slika 8).

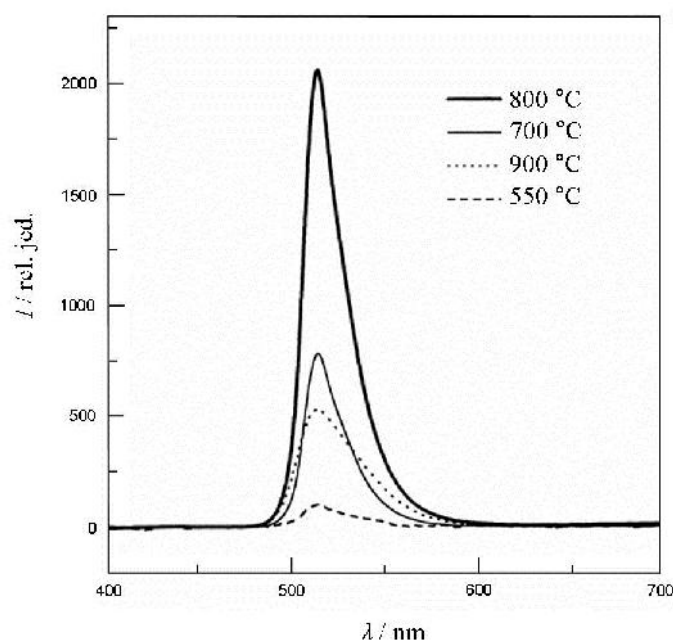


Slika 8. EPR spektar uzorka  $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$  snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>51</sup>.



U emisijskom spektru uzorka opažen je fotoluminescencijski maksimum na 511 nm uz pobudu s  $\lambda_{\text{pob}}=387, 427$  i  $456$  nm, koji je pripisan prijelazu s višeg  ${}^4T_1$  u osnovno stanje  ${}^6A_1$  kationa  $Mn^{2+}$  u tetraedarskom okruženju. Provedena istraživanja pomoću EPR spektroskopije i fotoluminescencije dovela su do zaključka da su u uzorku  $ZnAl_2O_4:Mn$  ioni mangana prisutni u dvovalentnom stanju i da su smješteni na distordiranom tetraedarskom mjestu.

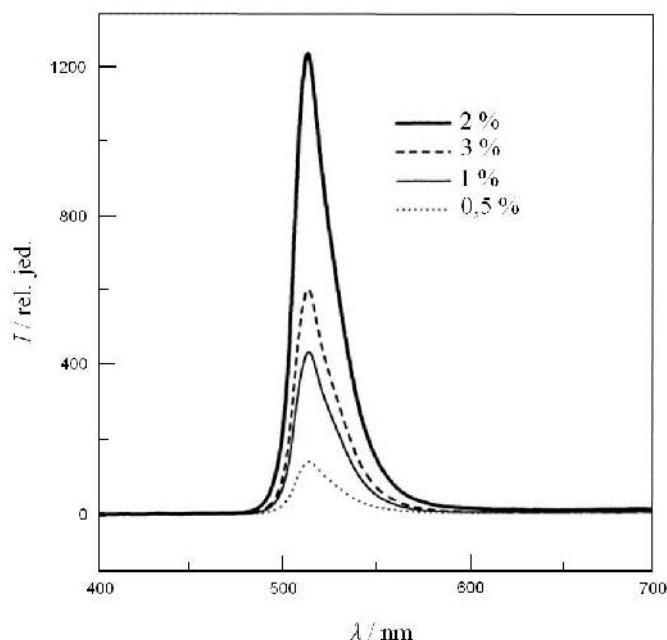
Koristeći i metodu raspršavanja i pirolize vodenih otopina na alumosilikatne keramičke podloge, Lou i Hao<sup>52</sup> su priredili tanke filmove  $ZnAl_2O_4:Mn$  (0,5-2 at.% Mn). Istražena su katodoluminescencijska svojstva prirodnih filmova dopiranih s 2 at.% Mn pri naponu pobude do 5 kV. Opažena emisija u zelenom dijelu spektra uzoraka deponiranih pri  $450$  °C i termički obrađeni na temperaturama iznad  $550$  °C pripisana je prijelazu  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  kationa  $Mn^{2+}$  u tetraedarskom okruženju (slika 9).



**Slika 9.** Katodoluminescencijski spektar tankih filmova  $ZnAl_2O_4$  dopiranih s 2 at.% Mn žarenih u atmosferi dušika i vodika pri različitim temperaturama. Preuzeto iz literature<sup>52</sup>.

Također je istražen utjecaj koncentracije mangana na relativni intenzitet katodoluminescencije za manganom dopirane filmove  $ZnAl_2O_4$  žarene u atmosferi dušika i vodika pri  $800$  °C tijekom 1 h. Dobiveni katodoluminescencijski spektri prikazani su na slici 10. Ustanovljeno je da intenzitet katodoluminescencije raste s porastom koncentracije mangana u području od 0,5-2

at.% Mn. Uzorak dopiran s 3 at.% Mn pokazuje smanjenje intenziteta luminescencije zbog pojave zagušenja.



**Slika 10.** Katodoluminescencijski spektar za tanke filmove ganita dopiranoga različitim koncentracijama mangana. Tanki filmovi su bili termički obrađeni pri 800 °C tijekom 1 h u atmosferi dušika i vodika. Preuzeto iz literature<sup>52</sup>.

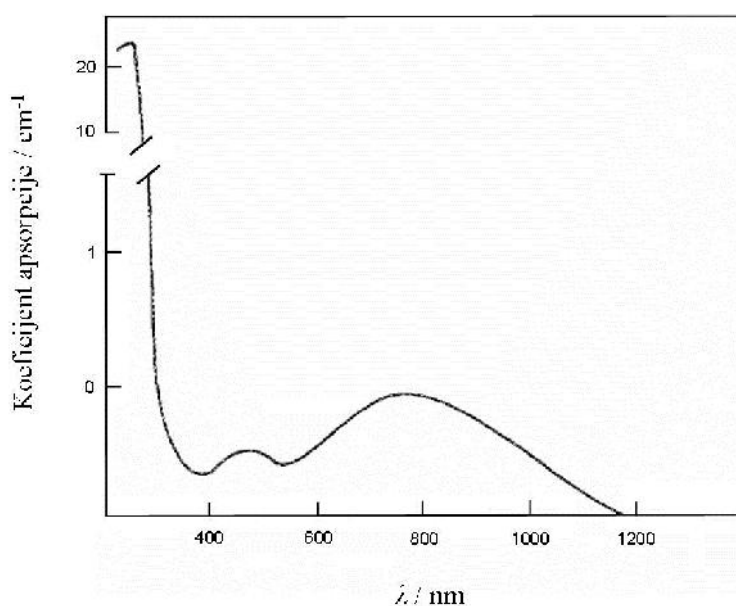
Ustanovljeno je da intenzitet katodoluminescencije raste s porastom koncentracije mangana u području od 0,5-2 at.% Mn. Uzorak dopiran s 3 at.% Mn pokazuje smanjenje intenziteta luminescencije zbog pojave zagušenja.

Opisana istraživanja pokazala su da se pri dopiranju ganita kation mangana  $Mn^{2+}$  sigurno ugrađuje na tetraedarsko kationsko mjesto, zamjenjujući kation  $Zn^{2+}$ . Međutim, u literaturi nema podataka o ugrađivanju  $Mn^{2+}$  na oktaedarsko kationsko mjesto u ganitu koje bi moglo inducirati inverznu spinelnu strukturu.

### 2.3. Pregled strukturnih istraživanja spinelnih spojeva dopiranih titanijem

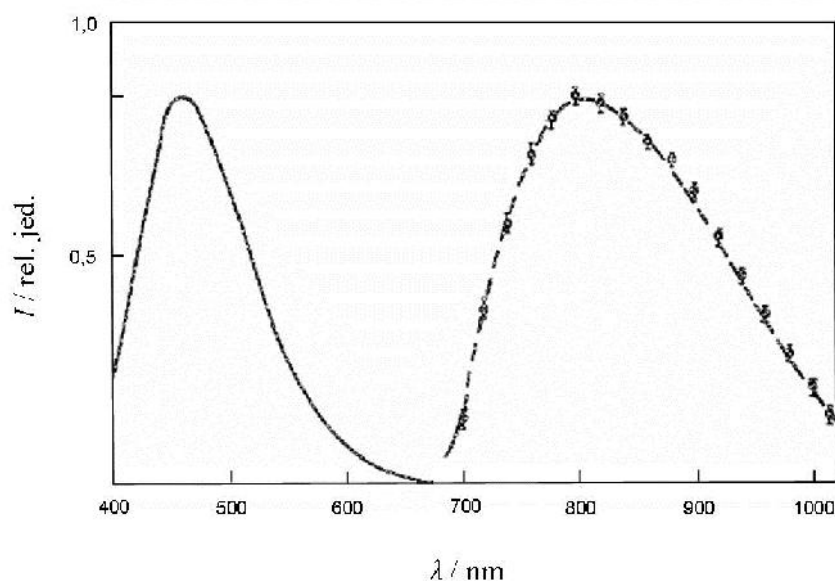
Prijelazni metal titanij često dolazi u spojevima sa spinelnom strukturom. Najpoznatiji spineli koji sadrže titanij su inverzni 4-2 spineli  $Zn_2TiO_4$ <sup>53</sup> i  $Mg_2TiO_4$  (kvandilit)<sup>54</sup>. U ovim spinelima dvovalentni kation ( $Zn^{2+}$  ili  $Mg^{2+}$ ) zaposjeda tetraedarsko kationsko mjesto (8a) spinelne strukture, dok je oktaedarsko kationsko mjesto (16d) zaposjednuto jednakim udjelima dvovalentnog kationa i etverovalentnog kationa  $Ti^{4+}$ . Titanij je često prisutan i u mineralima spinelne strukture koji sadrže katione različitih metala, i tu preferira oktaedarsko kationsko mjesto kao npr. u mineralu franklinitu<sup>55</sup> koji se može opisati formulom  $^{IV}[Mn_{0,298}Fe_{0,404}Zn_{0,298}]^{VI}[Mg_{0,02}Al_{0,56}Ti_{0,025}Mn_{0,04}Fe_{1,86}]O_4$ . Trenutno postoji značajan interes za materijalima spinelne strukture dopiranim kationima  $Ti^{4+}$  kao aktivnim medijima<sup>5,8,56,9,10</sup> u laserima vrstog stanja. U literaturi su većinom zastupljeni podaci koji se temelje na optičkim istraživanjima čistog dopiranoga titanijem, dok eksperimentalnih istraživanja strukture i mikrostrukture opisanoga sustava nema navedenih u literaturi. Pri tome treba naglasiti da interpretacija spektroskopskih svojstava oksida dopiranih kationima titana nije jednostavna. Naime, u materijalima dopiranim titanijem velik problem predstavlja moguća istovremena prisutnost kationa  $^{57}Ti^{3+}$  i  $Ti^{4+}$ , odnosno kationa  $^{58,59}Ti^{2+}$  i  $Ti^{3+}$ .

Bausá i sur.<sup>5</sup> su Verneuilovom metodom pripremili monokristale  $MgAl_2O_4:Ti$ . Dobiveni kristali sadržavali su ~0,05 at.% Ti.



**Slika 11.** Apsorpcijski spektar uzorka  $MgAl_2O_4:Ti$  s ~0,05 at.% Ti pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>5</sup>.

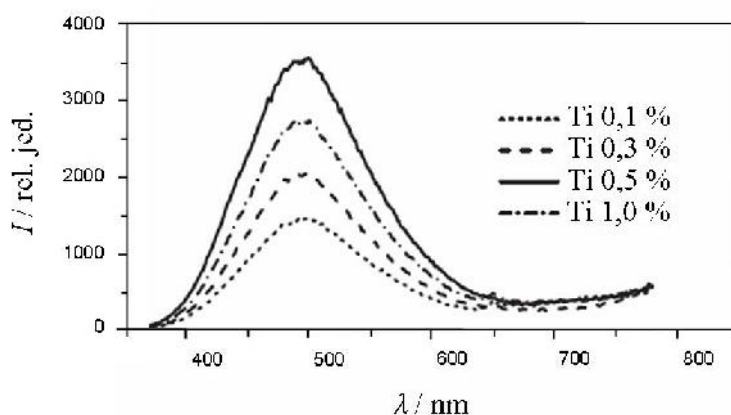
Optička istraživanja pripremljenih uzoraka pokazala su da monokristali  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  sadrže smjesu iona  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$ . Apsorpcijski spektar uzorka  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  na sobnoj temperaturi prikazan je na slici 11. Apsorpcijski spektar pokazuje jaki apsorpcijski rub s početkom na  $\sim 300$  nm i s maksimumom na 230 nm, te dvije široke preklapljene apsorpcijske vrpce s maksimumima na 490 i 790 nm. Pri tome je jaka apsorpcija u ultraljubičastom području pripisana vrpčama ligand-metal prijenosa naboja između aniona  $\text{O}^{2-}$  i iona  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  ugrađenih u kristal. Apsorpcijska vrpca s maksimumom na 490 nm pridružena je prijelazu  $T_{2g} \rightarrow E_g$  kationa  $\text{Ti}^{3+}$  na oktaedarskim kationskim mjestima, dok vrpca na 790 nm vjerojatno predstavlja parazitsku apsorpciju koja potječe od tragova nečistoća (Fe<sup>2+</sup>) prisutnih u uzorku. Pobudom u visoko-energijskom području s  $\lambda_{\text{pob}}=266$  nm, dobivena je široka plava emisijska vrpca s maksimumom na 465 nm. Pobudom u vrpci  $T_{2g} \rightarrow E_g$  kristalnog polja iona  $\text{Ti}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{pob}}=532$  nm) dobivena je široka infracrvena emisijska vrpca s maksimumom na 805 nm, koja se može koristiti za laserske primjene (slika 12).



**Slika 12.** Emisijski spektri uzorka  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  s  $\sim 0,05$  at.% Ti dobiveni pobudom s  $\lambda_{\text{pob}}=266$  nm (puna linija) i  $\lambda_{\text{pob}}=532$  nm (isprekidana linija), pri temperaturi tekućeg dušika. Preuzeto iz literature<sup>5</sup>.

Sato i sur.<sup>8</sup> su priredili kristale magnezijevoga aluminata,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dopiranoga s 0,1-1,0 mol% Ti (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 i 1,0 mol%) metodom putujuće zone taljenja (*engl. floating zone method*) uz korištenje ozračivanja uzoraka ksenonovom lampom u oksidirajućoj

atmosfera. Za pripremljene kristalne uzorke uočena je apsorpcija samo u ultraljubičastom području, i jaka plava emisijska vrpca s maksimumom na 490 nm dobivena je uz korištenje pobude s  $\lambda_{\text{pob}}=280$  nm (slika 13).

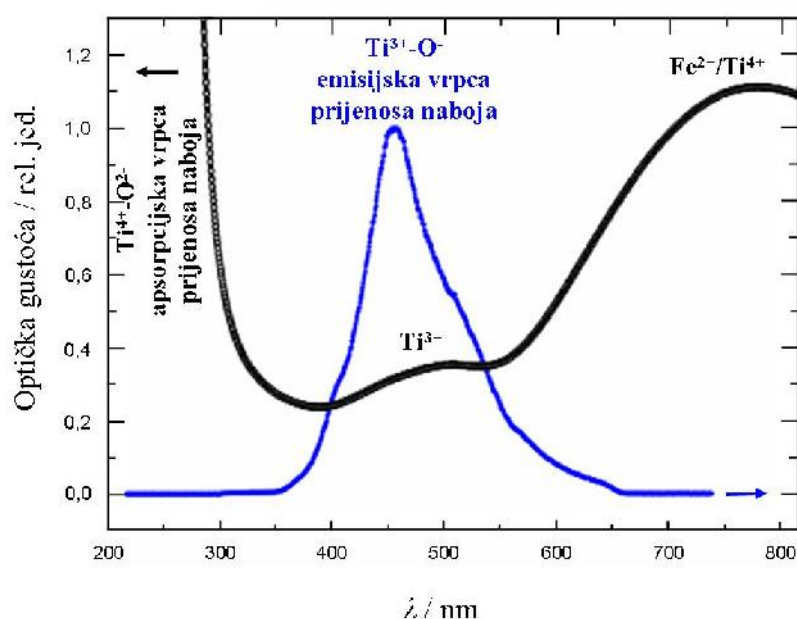


**Slika 13.** Emisijski spektri kristala  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$ . Spektri su snimljeni na apsorpcijskom rubu pri sobnoj temperaturi, uz korištenje pobude  $\lambda_{\text{pob}}=280$  nm. Preuzeto iz literature<sup>8</sup>.

Titanijem dopirani kristali magnezijevoga aluminata ispitani su i metodom elektronske paramagnetske rezonancije (*engl.* Electron Paramagnetic Resonance, EPR), te metodom optički detektirane magnetske rezonancije (*engl.* Optically Detected Magnetic Resonance, ODMR). EPR mjerenja su pokazala da u uzorcima nisu prisutni ioni  $\text{Ti}^{3+}$ . Optička istraživanja, te EPR i ODMR mjerenja dokazala su da je titanij prisutan u uzorcima isključivo kao ion  $\text{Ti}^{4+}$  na oktaedarskim kationskim mjestima, zamjenjuju i ione  $\text{Al}^{3+}$ . Za emisijsku vrpcu na 490 nm predložen je sljedeći mehanizam: (1) u početku, na oktaedarskom kationskom mjestu nalazi se ion  $\text{Ti}^{4+}$  okružen sa šest iona  $\text{O}^{2-}$ , (2) apsorbirano zračenje valne duljine  $\lambda_{\text{pob}}$  pobuđuje prijenos naboja s iona  $\text{O}^{2-}$  ( $2p$ ) u praznu ( $3d$ )-orbitalu kationa  $\text{Ti}^{4+}$ , što uzrokuje nastanak kationa  $\text{Ti}^{3+}$  u elektronski pobuđenom stanju, (3) pobuđeni ( $3d$ ) elektron interagira s vibracijama rešetke, stabilizira se, te dolazi do Stokesovog pomaka, i konačno, (4) opisano pobuđenje se anihilira emisijom fotona na  $\sim 490$  nm. Pokazalo se da optimalni uvjeti za postizanje vrlo jake emisije u plavom dijelu spektra ovise o koncentraciji titanija i frekvenciji pobudnog lasera, odnosno valnoj duljini  $\lambda_{\text{pob}}$ . Vremenska konstanta

eksponencijalnog raspada emisije zračenja valne duljine 490 nm za uzorak koji sadrži 0,3 at.% Ti iznosila je 6,6  $\mu$ s.

Jouini i sur.<sup>56</sup> su izvršili istraživanja monokristala magnezijevoga aluminata dopiranoga s 0,03-2,0 mol% Ti (0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 i 2,0 mol%) priređenih metodom mikro povlačenja (*engl.* micro-pulling-down method). Mjerenja laserom inducirane vremenski razlučene luminescencije (pobuda s  $\lambda_{\text{pob}}=266$  nm), uzorka  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  pokazala su prisutnost jake emisije u plavom području spektra, karakteristične za oktaedarski koordinirane komplekse<sup>9</sup>  $\text{TiO}_6$  koji sadrže ione  $\text{Ti}^{4+}$  (slika 14).



**Slika 14.** Emisijski spektar uzorka  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  (0,3 at.% Ti) dobiven pobudom s  $\lambda_{\text{pob}}=266$  nm pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>9</sup>.

Vremenska konstanta eksponencijalnog raspada emisije iznosila je 5,7  $\mu$ s. Eksperimentalni rezultati istraživanja ovog sustava pokazali su da monokristali  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$  predstavljaju izuzetno dobar materijal za izradu lasera vrstog stanja s emisijom u vidljivom dijelu spektra.

Anghel i sur.<sup>10</sup> su priredili monokristale  $-\text{ZnAl}_2\text{S}_4$  dopiranoga s 0,1-0,5 at.% Ti koristeći metodu depozicije iz pare u zatvorenoj cijevi (*engl.* closed tube vapor method). Za istraživanja luminescencijskih svojstava korištena je laserska pobuda s  $\lambda_{\text{pob}}=514$  nm. Kombinacijom optičkih istraživanja i EPR mjerenja zaključeno je da opaženi

luminescencijski spektar u području od 0,8-1,4  $\mu\text{m}$  pripada prijelazu koji odgovara prijenosu naboja s liganda na ion  $\text{Ti}^{4+}$  u klasteru koji se sastoji od iona  $\text{Ti}^{4+}$  i šest aniona sumpora.

Opisana istraživanja titanijem dopiranoga spinela<sup>5,8,9</sup>  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i titanijem dopiranoga<sup>10</sup>  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$  pokazala su prvenstveno pomoć u optičkih metoda apsorpcije i emisije da se titan pri dopiranju ugrađuje u spinelnu strukturu kao ion  $\text{Ti}^{4+}$  zamjenjujući  $\text{Al}^{3+}$  na oktaedarskom kationskom mjestu.

U literaturi uopće nema podataka o dopiranju ganita,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , titanijem.

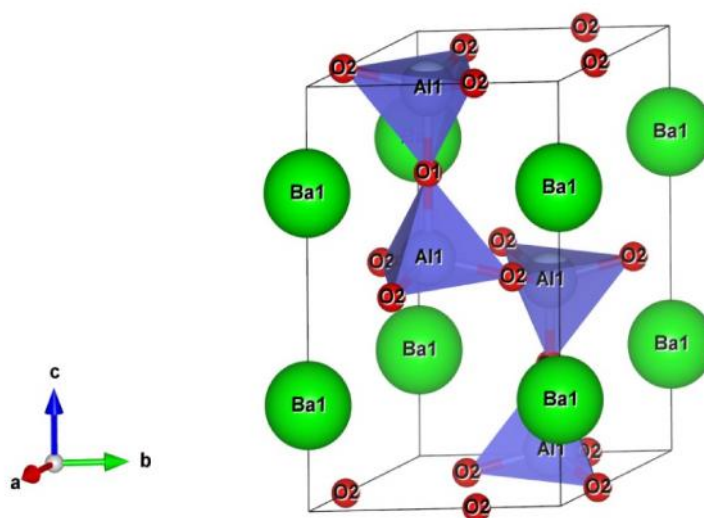
## 2.4. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata

Barijev aluminat ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) je materijal koji ima veliku tehnološku<sup>11</sup> primjenu, osobito u području elektronike i optičkih komunikacija. Koristi se u izradi modernih fluorescentnih lampa, katodnih cijevi, ekrana koji rade na principu emisije poljem i plazma ekrana.  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiran ionima nekih prijelaznih metala ili rijetkih zemalja poprima svojstvo dugotrajne luminescencije<sup>12,13</sup> pri sobnoj temperaturi, pa je isti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  zanimljiv kao potencijalni domaćin za pripremu nove generacije fosforescentnih materijala. Također, barijev aluminat pokazuje veliki kapacitet za spremanje dušikovih oksida te se u zadnje vrijeme intenzivno istražuje njegovo djelovanje kao katalizatora<sup>60</sup> za proces oksidacije estica a e uz redukciju dušikovih oksida na izlaznim filterima dizelskih motora.

Poznato je da spojevi tipa  $\text{AB}_2\text{X}_4$  najčešće imaju spinelnu strukturu. Manje je poznato koji još tipovi strukture dolaze u obzir za spojeve navedene formule  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , pogotovo u slučaju kad je radijus kationa  $\text{A}^{2+}$  vrlo velik ( $r > 1,0 \text{ \AA}$ ). Kation  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r = 0,78 \text{ \AA}$ ) najviše je kation  $\text{A}^{2+}$  koji tvori spinelnu strukturu. Za spojeve s velikim ionskim radijusom kationa  $\text{A}^{2+}$ , u literaturi se najčešće spominju perovskitna struktura i struktura tipa -popunjenog tridimita<sup>15</sup> (*engl.* stuffed tridymite structure). Tridimit je jedna od polimorfnih modifikacija silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ). Postoji kao niskotemperaturna rompska faza -tridimit i visokotemperaturna heksagonska faza -tridimit. Struktura -tridimita<sup>61</sup> zasniva se na slojevima međusobno povezanih šestoro lananih prstenova izgrađenih od tetraedara  $\text{SiO}_4$ , pri čemu je svaki anion kisika podijeljen između dva kationa  $\text{Si}^{4+}$ . Slojevi su okomiti na kristalografsku os  $c$ , a pojedina ni tetraedri u prstenovima naizmjenice su usmjereni u pozitivnom i negativnom smjeru osi  $c$ . Tetraedri iz jednog sloja koji su usmjereni u pozitivnom smjeru osi  $c$  dijele atome kisika s tetraedrima iz gornjeg sloja usmjerenih u suprotnom smjeru. Takva struktura predstavlja gustu heksagonsku slagalinu tetraedara sa zrcalnom ravninom između slojeva i s ponavljanjem od dva sloja. Struktura tipa potpunjenog tridimita<sup>62</sup> se izvodi iz strukture -tridimita tako da se svi kationi  $\text{Si}^{4+}$  u tetraedrima  $\text{SiO}_4$  zamijene trovalentnim kationima  $\text{B}^{3+}$ , a veliki kationi  $\text{A}^{2+}$  smještaju se u kanalima što se pružaju paralelno s osi  $c$  u trodimenzijskoj mreži prstenova izgrađenih od tetraedara  $\text{BO}_4$ . Time se osigurava ravnoteža naboja u strukturi, a moguća distorzija strukture svodi se na minimum<sup>63</sup> tako što duljine veza između kationa metala i aniona kisika poprimaju najpovoljnije iznose.



Prvi podatci o strukturi barijevoga aluminata potječu iz 1937. godine kad su Wallmark i Westgren<sup>64</sup> na temelju eksperimentalnih podataka rentgenske difrakcije polikristalnog uzorka utvrdili strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  pri sobnoj temperaturi: prostorna grupa  $P6_322$ , parametri jedinične ćelije:  $a=b=5,209 \text{ \AA}$  i  $c=8,761 \text{ \AA}$ , dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji ( $Z=2$ ). Nowacki<sup>65</sup> (1942) je utvrdio da je struktura  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  vrlo slična strukturi  $\beta$ -tridimita. Izvodi se iz strukture  $\beta$ -tridimita tako da se kationi  $\text{Si}^{4+}$  potpuno zamijene kationima  $\text{Al}^{3+}$ , što generira strukturu od međusobno povezanih prstenova izgrađenih od negativno nabijenih tetraedara ( $\text{AlO}_4$ )<sup>-</sup>. Kationi  $\text{Ba}^{2+}$  zaposjedaju velike praznine u mreži tih prstenova čime je postignuta ravnoteža naboja u strukturi. Buerger<sup>62</sup> (1954) je taj proces nazvao popunjavanjem (*engl.* stuffing) strukture, pa je struktura  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  postala poznata kao popunjena tridimitna struktura. Osim sličnosti strukture  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  sa strukturom  $\beta$ -tridimita, postoji i značajna razlika. Naime, gradivni tetraedri u slojevima okomiti na os  $c$  u slučaju  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dodatno su zakrenuti za  $30^\circ$  oko osi  $c$ , što rezultira prostornom grupom  $P6_322$ . Struktura je prikazana na slici 15.



**Slika 15.** Struktura  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  koju su predložili Wallmark i Westgren (prostorna grupa  $P6_322$ ). Nacrtno prema atomskim položajima iz literature<sup>64</sup>.

U strukturi koju su opisali Wallmark i Westgren svaki atom barija okružen je s devet atoma kisika, od čega su tri atoma kisika smještena na udaljenosti od  $3,01 \text{ \AA}$ , a šest atoma kisika nalazi se na udaljenosti od  $3,30 \text{ \AA}$ . S druge strane, svaki atom aluminija je okružen s četiri

atoma kisika, od čega su tri atoma kisika smještena na udaljenosti od 1,79 Å, dok se jedan nalazi na udaljenosti od 1,75 Å. Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> koju su predložili Wallmark i Westgren prikazane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi visokotemperaturne faze BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, koju su predložili Wallmark i Westgren. Preuzeto iz literature<sup>64</sup>.

Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Frakcijske koordinate položaja atoma
2 Ba	2b	0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4
4 Al	4f	, , u; , , ; , , u+1/2; , , 1/2-u; u=0,05
2 O1	2c	, , 1/4; , , 3/4
6 O2	6g	x, 0, 0; 0, x, 0; x, x, 0; x̄, 0, 1/2; 0, x̄, 1/2; x̄, x̄, 1/2; x=

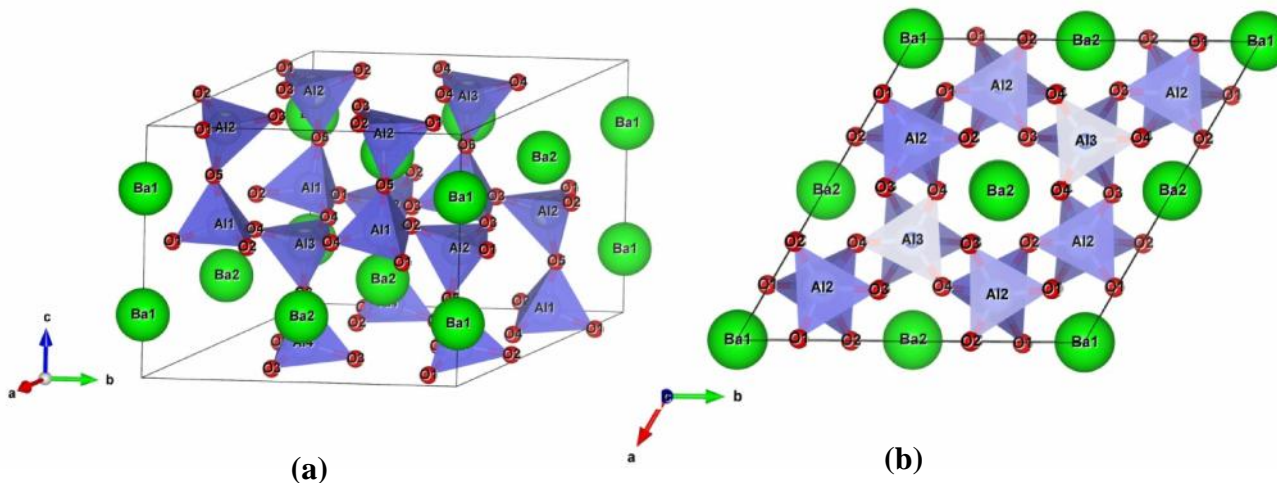
Me utim, Hoppe i Scheppers<sup>66</sup> (1960) su na difrakcijskoj slici praškastog uzorka BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uočili dodatne refleksije koje su ukazivale na udvostručenje parametra *a* heksagonske jedinice. Do jednakog rezultata došli su i Arlett i sur.<sup>67</sup> (1967), te Perrotta i Smith<sup>68</sup> (1968) istražujući strukturu BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> iz monokristala, dok su Hörkner i Müller-Buschbaum<sup>69</sup> (1979) također koristili difrakciju u monokristalu utvrdivši strukturu u prostornoj grupi *P*6<sub>3</sub>, s parametrima jedinice *a*=10,470 Å i *c*=8,819 Å.

Huang i sur.<sup>16</sup> su proveli istraživanja strukture, te feroelektričnih, piroelektričnih i optičkih svojstava barijevoga aluminata. Polikristalni uzorci BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pripremljeni su reakcijom u tvrdom stanju žarenjem smjese BaCO<sub>3</sub> i Al(OH)<sub>3</sub> pri temperaturi od 1300 °C tijekom 30 h, te sinteriranjem iz toga na 1750 °C u vakuumu tijekom 10 min. Mjerenja rentgenske difrakcije praškastih uzoraka izvedena su pri temperaturi od 27 do 200 °C. Ustanovljeno je da BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalizira u heksagonskom sustavu. Postoji u dvije strukturne modifikacije<sup>16</sup> tipa popunjenog *ABX*-tridimita. Pri sobnoj temperaturi postoji kao feroelektrična faza koja pripada prostornoj grupi<sup>6</sup> *P*6<sub>3</sub> (*C*<sub>6</sub><sup>6</sup>, br. 173) s parametrima jedinice *a*=10,449(1) Å, *c*=8,793(1) Å, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u visokotemperaturnu, paraelektričnu fazu koja pripada prostornoj grupi<sup>6</sup> *P*6<sub>3</sub>22 (*D*<sub>6</sub><sup>6</sup>, br. 182) s parametrima jedinice *a*=10,447(2) Å, *c*=8,799(1) Å. Uto njene koordinate atomskih položaja u strukturi niskotemperaturne i visokotemperaturne faze BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, prikazane su u tablici 4.

**Tablica 4.** Uto njene koordinate atomskih položaja u strukturi niske temperature faze (prostorna grupa  $P6_3$ ) i visokotemperaturne faze  $BaAl_2O_4$  (prostorna grupa  $P6_322$ ). Preuzeto iz literature<sup>16</sup>.

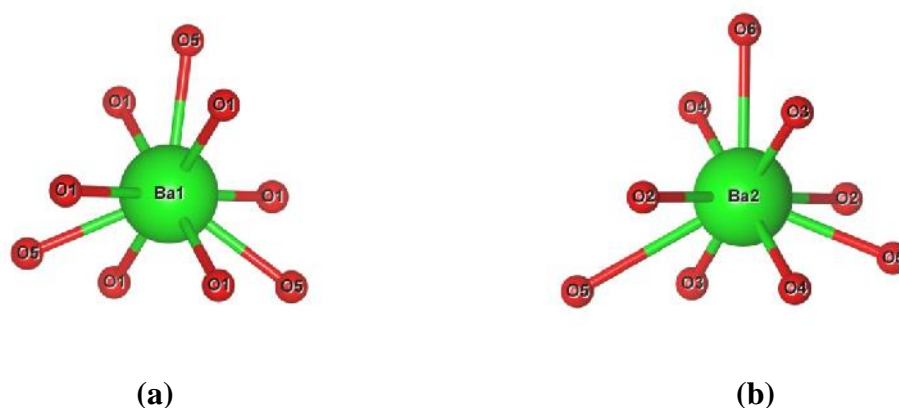
At. položaj	$P6_3$			$P6_322$				
	Wyckoffov položaj	$x$	$y$	$z$	Wyckoffov položaj	$x$	$y$	$z$
Ba1	$2a$	0	0	1/4	$2b$	0	0	1/4
Ba2	$6c$	0,5043(4)	0,0024(7)	0,2594(7)	$6b$	$x$	$2x$	1/4
Al1	$6c$	0,1586(83)	0,3352(40)	0,0609(33)	$12i$	$x$	$y$	$z$
Al2	$6c$	0,1555(81)	0,3307(40)	0,4442(31)		$\bar{x} + y$	$y$	$\bar{z} + 1/2$
Al3	$2b$	1/3	2/3	0,9416(70)	$4f$	1/3	2/3	$z$
Al4	$2b$	1/3	2/3	0,5517(60)		1/3	2/3	$\bar{z} + 1/2$
O1	$6c$	0,182(9)	0,006(8)	0,987(8)	$6g$	$x$	0	0
O2	$6c$	0,674(10)	0,001(8)	0,030(10)		$x$	0	0
O3	$6c$	0,492(10)	0,169(10)	0,997(9)	$12i$	$x$	$y$	$z$
O4	$6c$	0,180(10)	0,502(14)	0,000		$y$	$x$	$\bar{z}$
O5	$6c$	0,119(2)	0,304(6)	0,252(9)	$6h$	$x$	$2x$	1/4
O6	$2b$	1/3	2/3	0,748(10)	$2d$	1/3	2/3	3/4

Struktura niske temperature faze  $BaAl_2O_4$  prikazana je na slici 16.



**Slika 16.** Struktura niske temperature faze  $BaAl_2O_4$  (prostorna grupa  $P6_3$ ) (a) i projekcija strukture na ravninu (001) (b). Nacrtano prema atomskim položajima iz literature<sup>16</sup>.

Autori su izračunali da prosječna atomska udaljenost Ba-O za Ba na Wyckoffovom položaju  $2a$  iznosi 2,86 Å, odnosno 2,87 Å na položaju  $6c$ . Lokalno strukturno uređenje oko kationa  $Ba^{2+}$  na dvama kristalografskim mjestima prikazano je na slici 17.



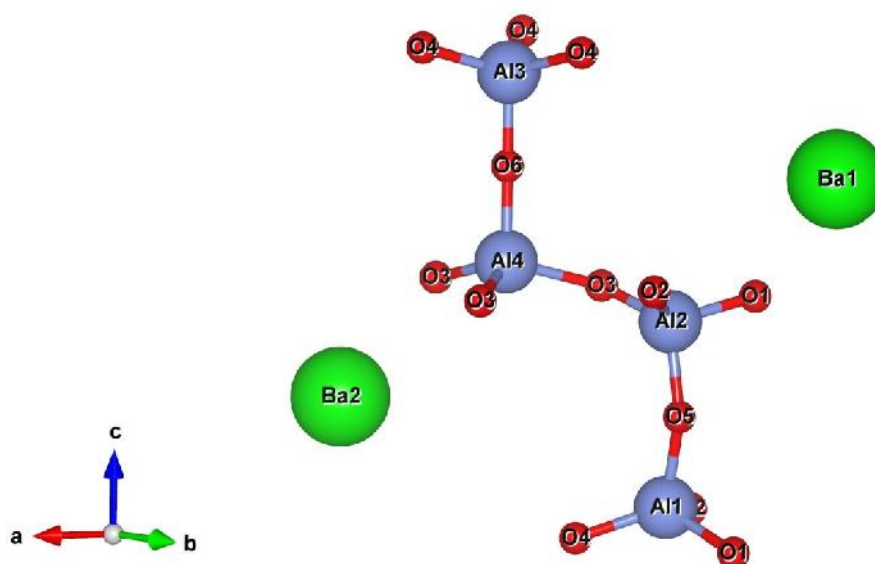
**Slika 17.** Lokalno strukturalno okruženje kationa  $Ba^{2+}$  na Wyckoffovom položaju *2a* (a) i *6c* (b). Nacrtno prema atomskim položajima iz literature<sup>16</sup>.

Određeno je da prosječna međuatomska udaljenosti Al-O za Al na položaju *6c* ima vrijednost 1,77 Å, odnosno 1,74 Å za položaj *2b*. Vrijednosti svih međuatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturi niskotemperaturne faze  $BaAl_2O_4$  prikazane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Međuatomske udaljenosti metal-kisik (Å) i kutovi izmeđuvjeza (°) u strukturi niskotemperaturne faze  $BaAl_2O_4$ . Preuzeto iz literature<sup>16</sup>.

Ba1-O1 × 3	2,81(3)	Ba2-O2 × 2	2,69(9)	Al1-O1	1,81(8)	Al2-O1	1,71(9)
-O1 × 3	2,98(4)	-O3	2,77(4)	-O2	1,83(9)	-O2	1,76(2)
-O5 × 3	2,78(6)	-O3	2,94(4)	-O4	1,73(1)	-O3	1,78(4)
prosjeak	2,86(4)	-O4	2,80(4)	-O5	1,72(6)	-O5	1,72(4)
		-O4	2,97(4)	prosjeak	1,77(6)	prosjeak	1,74(4)
		-O5 × 2	2,92(2)				
		-O6	3,00(1)				
		prosjeak	2,87(4)				
				Al3-O4 × 3	1,73(9)	Al4-O3 × 3	1,83(9)
				-O6	1,70(4)	-O6	1,83(4)
				prosjeak	1,72(7)	prosjeak	1,83(7)
O1-Al1-O2	113(4)	O1-Al2-O2	114(3)	O4-Al3-O4 × 3	112(2)	O3-Al4-O3 × 3	113(3)
-O4	111(2)	-O3	107(1)	-O6 × 3	107(4)	-O6 × 3	105(4)
-O5	98(5)	-O5	100(2)	prosjeak	110(3)	prosjeak	109(4)
O2-Al1-O4	111(1)	O2-Al2-O3	111(4)				
-O5	106(2)	-O5	107(2)				
				Al1-O5-Al2	156(2)		
O4-Al1-O4	113(4)	O3-Al2-O5	116(5)	Al3-O6-Al4	180(0)		
prosjeak	109(3)	prosjeak	109(3)				

Struktura niskotemperaturne faze  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  sadrži etiri simetrijski neekvivalentna atoma aluminijska koji imaju specifično koordinacijsko okruženje (slika 18).



**Slika 18.** Shema razmještaja četiri simetrijski neekvivalentna atoma aluminijska i položaja barija u niskotemperaturnoj fazi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Nacrtano prema atomskim položajima iz literature<sup>16</sup>.

Lanci atoma aluminijska i kisika,  $-\text{Al1}-\text{O5}-\text{Al2}-$  i  $-\text{Al3}-\text{O6}-\text{Al4}-$  paralelni su s kristalografskom osi  $c$  i pokazuju međusobno različitu konfiguraciju. Atomi  $\text{Al3}$ ,  $\text{Al4}$  i atomi kisika  $\text{O6}$  smješteni su na osi trećeg reda, koja se podudara sa simetrijskom osi trećeg reda tetraedara  $\text{Al3O4}$  i  $\text{Al4O3}$ . U takvoj koordinaciji kut između veza  $\text{Al3}-\text{O6}-\text{Al4}$  jednak je  $180^\circ$ , a trokutaste plohe tetraedara koje tvore atomi  $\text{O3}$  i  $\text{O4}$  su paralelni s ravninom  $(001)$ . S druge strane, kut između veza  $\text{Al1}-\text{O5}-\text{Al2}$  iznosi  $156^\circ$ .

Nakon rada Huanga i sur.<sup>16</sup>, Abakumov i sur.<sup>70</sup> su predložili dva modela strukture visokotemperaturne faze  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , na temelju poznatih parametara jedinice i prethodno opisanih simetrijskih odnosa u strukturi niskotemperaturne faze  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Prvi model predlaže prostornu grupu  $P6_322$  i strukturu u kojoj postoji samo jedna vrsta atoma aluminijska smještenih na osi simetrije trećeg reda. Pri tome su svi lanci  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$  u visokotemperaturnoj fazi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  ekvivalentni, a kut između veza  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$  iznosi  $180^\circ$ . Drugi model strukture za visokotemperaturnu fazu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  predviđa naginjanje tetraedara

AlO<sub>4</sub> u razli itim smjerovima i njihovu nasumi nu raspodjelu, pri emu dolazi do ravnanja lanaca –Al–O–Al–. Predloženi modeli visokotemperaturne faze BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> potvr eni su metodama elektronske difrakcije i mikroskopije visokog razlu ivanja.

Treba napomenuti da je ispravnost izbora utemeljene prostorne grupe  $P6_3$  za niskotemperaturnu fazu BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> svojevremeno bila predmetom intenzivnog znanstvenog istraživanja. Naime, Saines i sur.<sup>71</sup> su u okviru istraživanja raspodjele lantanoida u dopiranim zemnoalkalijskim aluminatima i galatima uto nili struktur iz polikristalnih uzoraka BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uz korištenje difrakcije sinkrotronskog rentgenskog zra enja i neutronske difrakcije. Na temelju podataka rentgenske difrakcije na sinkrotronu potvr ena je prostorna grupa  $P6_3$  i odre eni su to ni parametri jedini ne elije ( $a=b=10,44854(6)$  Å,  $c=8,7898(6)$  Å) i uto njena je struktura. Položaji atoma u strukturi BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> posebno su uto njeni i uz korištenje podataka dobivenih neutronsom difrakcijom, jer ona omogu uje preciznije uto njavanje položaja aniona kisika nego li rentgenska difrakcija. Postignuta je visoka kvaliteta ra unskog uskla ivanja teorijske difrakcijske slike i difrakcijske slike dobivene pomo u sinkrotronskog rentgenskog zra enja. Nasuprot tome, ra unsko uskla ivanje difrakcijske slike dobivene korištenjem neutronske difrakcije imalo je nisku kvalitetu. Takvi rezultati objašnjeni su injenicom da položaji iona kisika O<sub>2</sub> u strukturi BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a koji povezuju dva me usobno paralelna tetraedra, možda nisu to no opisani modelom strukture u prostornoj grupi  $P6_3$ . Taj su problem posebno detaljno istraživali Larrison i sur.<sup>72</sup> 2008. godine. Navedena skupina autora je usporednim korištenjem metoda transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i neutronske difrakcije na polikristalnim uzorcima BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> istražila strukturu niskotemperaturne faze BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Polikristalni uzorci BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prire eni su metodom u vrstom stanju, žarenjem smjese BaCO<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri 850 °C tijekom 16 h. Pokazalo se da je loša kvaliteta uskla ivanja difrakcijske slike postignuta korištenjem podataka dobivenih neutronsom difrakcijom posljedica zanemarivanja koherentnog raspršenja izme u razli itih domena u uzorku, a povezana s nastankom enantiomornog udvostru avanja podstrukture  $P6_322$ . Fourierove transformacije snimaka elektronske difrakcije provedene su duž osi (001) na malim lokaliziranim podru jima realnog prostora, promjera ~10 nm. Pokazano je da prostorna grupa  $P6_3$  ne vrijedi za ure enja na lokalnoj razini malih domena u kristalnoj strukturi BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Na temelju uto njene strukture BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u prostornim grupama  $P6_3$ ,  $P2_12_12_1$  i  $P2_1$  predložena je rompska odnosno monoklinska lokalna simetrija unutar vrlo malih nano-domena u strukturi BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Me utim, ova istraživanja imala su jedan nedostatak: TEM

istraživanja i istraživanja pomo u neutronske difrakcije nisu provedena istovjetno prire enim polikristalnim uzorcima. Stoga je direktno uspore ivanje rezultata primijenjenih metoda na takvim uzorcima podložno daljnjoj diskusiji.

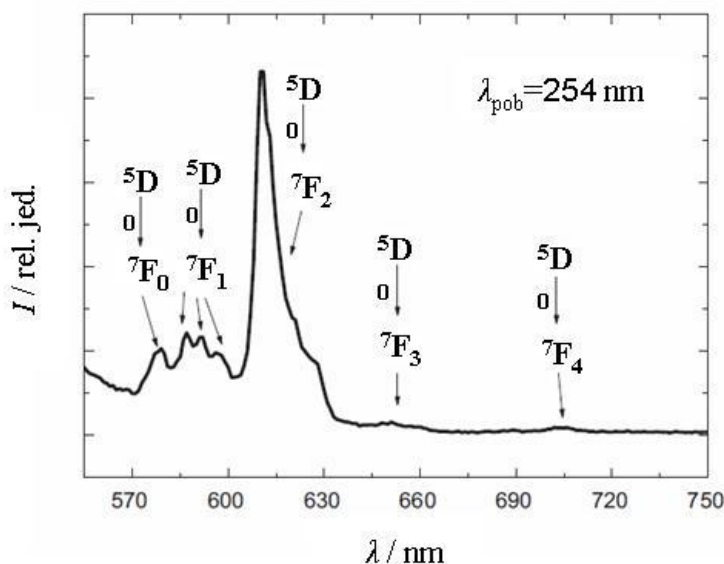
## 2.5. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Barijev aluminat,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , pripada skupini zemnoalkalijskih aluminata koji su poznati kao vrlo pogodni polazni spojevi (matrice) za pripravu luminescentnih i fosforescentnih materijala<sup>14</sup> putem dopiranja. Dopirani nekim kationima prijelaznih metala, ili rijetkih zemalja, pokazuju i do deset puta dulje vrijeme trajanja fosforescencije<sup>73,74</sup> nego li dopirani sulfidni fosforescentni materijali, pa se uspješno koriste za izradu različitih ekrana, te signalizacijskih znakova i uređaja. Europijem dopiran barijev aluminat se uglavnom koristi kao luminescentni materijal s emisijom u crvenom dijelu spektra. Optička svojstva ovog materijala su relativno dobro istražena, dok struktura europijem dopiranoga  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  još nije eksperimentalno ispitana. Djelomična saznanja o mehanizmu ugradnje kationa europija izvedena su posredno iz optičkih mjerenja. Tek u novije vrijeme teorijski se pristupilo razjašnjenju strukture<sup>18,75,76</sup>  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga s Eu.

Eksperimentalna istraživanja spektroskopskih svojstava  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga kationima europija započeta su 60-tih godina prošlog stoljeća. Blasse i sur.<sup>77</sup> su 1968. godine pri sobnoj temperaturi opazili asimetričnu emisijsku vrpцу kationa  $\text{Eu}^{2+}$  s maksimumom na 505 nm uz pobudu s  $\lambda_{\text{pob}}=254$  nm. Potom su Poort i sur.<sup>78</sup> objavili postojanje emisijske vrpce kationa  $\text{Eu}^{2+}$  pri temperaturi od 4,2 K s maksimumima na 511 i 540 nm. Opaženo je da porast temperature na 298 K uzrokuje pomak maksimuma emisije prema 495 i 530 nm. Katsumata i sur.<sup>79,80</sup> su 1999. godine proveli istraživanja na ko-dopiranim monokristalima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i opazili emisijsku vrpцу kationa  $\text{Eu}^{2+}$  s maksimumom na 500 nm. Istovremeno su Ravichandran i sur.<sup>81</sup> u istraživanjima provedenima na polikristalnim uzorcima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  opazili široku emisijsku vrpцу u području od ~400-510 nm, s maksimumom na ~443 nm. Iduće godine su Ju i sur.<sup>82</sup> pokazali da polikristalni uzorci  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  posjeduju dva intenzivna emisijska maksimuma na 410 i 500 nm, a Lin i sur.<sup>13</sup> su u ko-dopiranim uzorcima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  uočili emisiju kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na 496 nm. Lou i sur.<sup>83</sup> su 2002. godine proveli istraživanja luminescencije i katodoluminescencije tankih filmova  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga odvojeno s 1 at.% Tm, 3 at.% Tb i 3 at.% Eu priređenih metodom sprej dipozicije i pirolize koji su bili žareni u zraku ili u redukcijskoj atmosferi pri temperaturi od 700-1100 °C. Pokazano je da uzorci priređeni žarenjem u zraku posjeduju emisiju u crvenom dijelu spektra karakterističnu za kation  $\text{Eu}^{3+}$  s intenzivnim maksimumom na 616 nm, uzrokovanu elektronskim prijelazom  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  kationa  $\text{Eu}^{3+}$  uz pobudu s  $\lambda_{\text{pob}}=254$  nm. S druge strane,

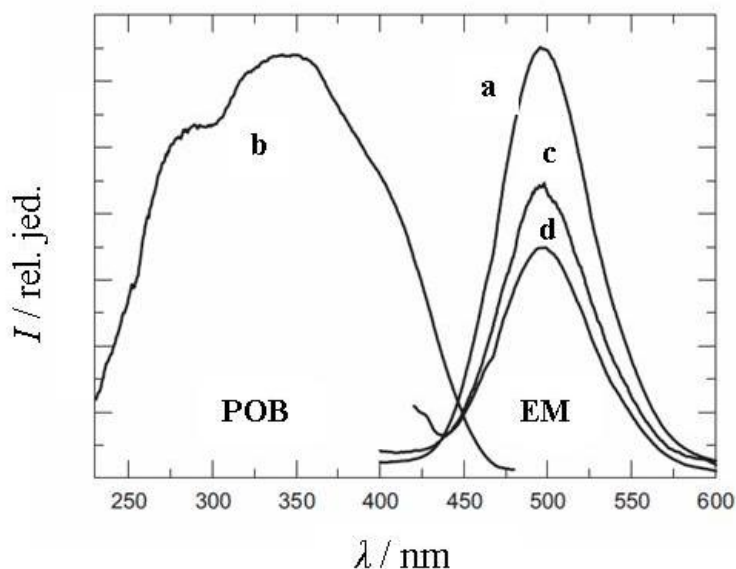


žarenjem uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  u redukcijskoj atmosferi dobivena je široka emisijska vrpca u plavo-zelenom dijelu spektra s maksimumima na  $\sim 452$  i  $\sim 485$  nm. Nastanak ove emisijske vrpce uzrokovan je prijelazima me u komponentata kristalnog polja pobu enog stanja  $4f^65d^1$  kationa  $\text{Eu}^{2+}$  i osnovnog stanja  $4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) tog kationa. Ove vrlo različite rezultate spektroskopskih istraživanja  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga kationima europija objasnili su u svom radu<sup>17</sup> 2007. godine Peng i Hong. Autori su proveli sustavno istraživanje luminescencijskih svojstava polikristalnih uzoraka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranoga s 1 mol% Eu. Uzorci su bili pripremljeni reakcijom u vrstom stanju i žareni pri  $1400$  °C tijekom 5 h u zraku ili u redukcijskoj atmosferi. U prvom slučaju dobiveni su uzorci  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ , a u drugom uzorci  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Emisijski spektar kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u uzorku  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ , dobiven uz pobudu s  $\lambda_{\text{pob}}=254$  nm, prikazan je na slici 19. Linije emisije kationa  $\text{Eu}^{3+}$ , karakteristične za elektronske prijelaze  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{j=0,1,2,3,4}$ , opažene su u spektralnom području od  $\sim 550$ - $750$  nm. Najintenzivniji emisijski maksimum kationa  $\text{Eu}^{3+}$ , koji odgovara elektronskom prijelazu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , nalazio se na 610 nm. Peng i Hong su u istom radu predložili ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesta kationa  $\text{Ba}^{2+}$ , uz kompenzacijski mehanizam za ravnotežu naboja koji uključuje nastanak vakancije barija.



**Slika 19.** Emisijski spektar kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u uzorku  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{pob}}=254$  nm. Preuzeto iz literature<sup>17</sup>.

Dobiveni emisijski spektri i pobudni spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  prikazani su na slici 20.

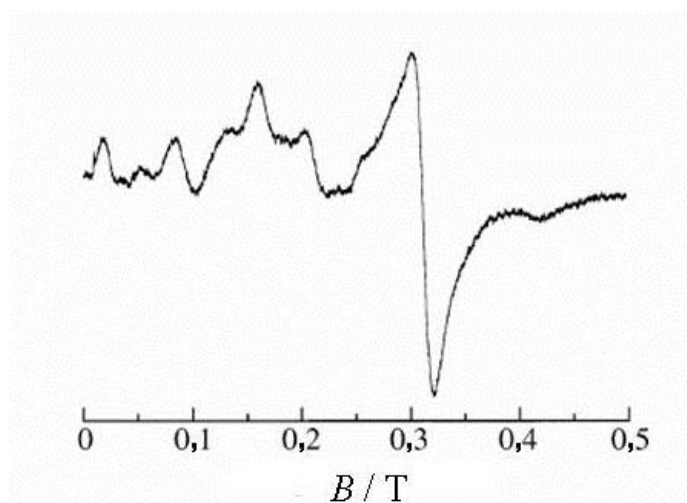


**Slika 20.** Emisijski (**a:**  $\lambda_{\text{pob}} = 340 \text{ nm}$ , **c:**  $\lambda_{\text{pob}} = 280 \text{ nm}$ , **d:**  $\lambda_{\text{pob}} = 400 \text{ nm}$ ) i pobudni (**b:**  $\lambda_{\text{em}} = 498 \text{ nm}$ ) spektri uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ , prire enog u redukcijskim uvjetima. Preuzeto iz literature<sup>17</sup>.

Uo eno je da emisijski spektri prikazani na slici 20 imaju asimetri ni profil s izraženom asimetrijom na strani ve ih valnih dužina, koji se matemati kim postupkom može razlu iti na dva Gaussova profila s maksimumima na 495 i 530 nm. Budu i da u strukturi barijevoga aluminata postoje dva razli ita mjesta kationa barija,  $\text{Ba1}(2a)$  i  $\text{Ba2}(6c)$ , zaklju eno je da emisijski spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  potje e od kationa  $\text{Eu}^{2+}$  ugra enih na oba kationska mjesta barija. Nadalje, u strukturi istog  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  prosje na udaljenost  $\text{Ba1-O}$  iznosi  $2,86 \text{ \AA}$ , a  $\text{Ba2-O}$   $2,87 \text{ \AA}$ . Prema teoriji, u slu aju ugradnje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na mjesto kationa  $\text{Ba}^{2+}$ , onaj kation  $\text{Eu}^{2+}$  za koji je udaljenost  $\text{Eu}^{2+}\text{-O}$  kra a imat e emisiju ve e valne duljine. Na osnovi toga, emisijski maksimum na 495 nm pripisan je kationu  $\text{Eu}^{2+}$  na mjestu  $\text{Ba2}(6c)$ , a maksimum na 530 nm kationu  $\text{Eu}^{2+}$  na mjestu  $\text{Ba1}(2a)$ .

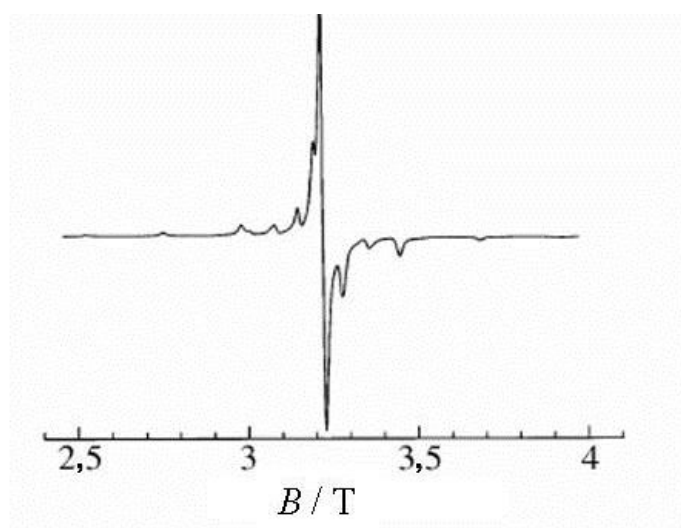
Nakamura i sur.<sup>84</sup> su priredili polikristalne uzorke  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$  kalciniranjem smjese  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  u redukcijskoj atmosferi pri  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Provedena je analiza EPR spektra snimljenog pri sobnoj temperaturi i visokofrekvencijskog EPR spektra (90 GHz) snimljenog pri 100 K. Pokazano je da EPR spektar uzorka  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$  snimljen pri sobnoj temperaturi (slika 21) posjeduje rezonanciju u podru ju od 0-0,5 T i intenzivan signal na 0,31 T ( $g=2$ ). U simetri nom podru ju oko intenzivnog signala opaženo je razdvajanje

uzrokovano elektron-elektron dipolnom interakcijom, a koje ovisi o simetrijskom okruženju kationa  $\text{Eu}^{2+}$ .



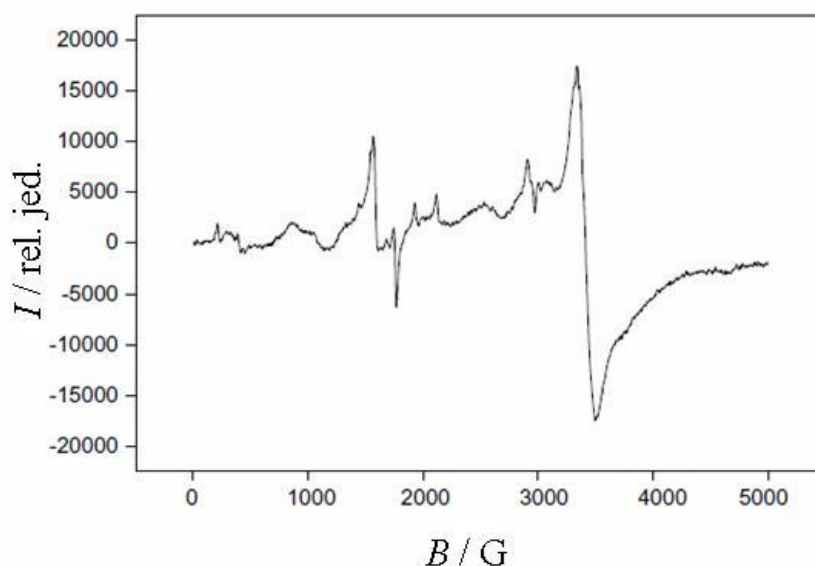
**Slika 21.** EPR spektar uzorka  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_{2,0}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$  snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>84</sup>.

Na temelju spektralne simulacije i usporedbe sa snimljenim visokofrekvencijskim EPR spektrom uzorka  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$  (slika 22), pokazano je da u uzorcima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  jedna etvrtina kationa  $\text{Eu}^{2+}$  s vrijednostima parametra  $D=0,345 \text{ cm}^{-1}$  zaposjeda kationska mjesta Ba1, dok se tri etvrtine kationa  $\text{Eu}^{2+}$  s vrijednostima parametra  $D=1,08 \text{ cm}^{-1}$  ugra uju na kationska mjesta Ba2.



**Slika 22.** Visokofrekvencijski EPR spektar uzorka  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$ , snimljen pri 100 K. Preuzeto iz literature<sup>84</sup>.

Singh i sur.<sup>85</sup> su u okviru istraživanja provedenih na polikristalnim uzorcima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  pokazali da se EPR spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  (slika 23) sastoji od sedam linija uzrokovanih prijelazima izme u razli itih  $m_j$  energijskih nivoa ( $7/2, 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  i  $-7/2, m_j = \pm 1$ ). Pri tome je široki signal na 3400 G pripisan prijelazu magnetskog dipola  $1/2 \rightarrow -1/2$  kationa  $\text{Eu}^{2+}$  ugra enih u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ .



**Slika 23.** EPR spektar uzorka  $\text{Ba}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0.01}$ , snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>85</sup>.

Detaljno teorijsko razmatranje mogu e ugradnje  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  proveli su Rezende i sur.<sup>18,75</sup> (2011, 2012). Pomo u izra una energije potrebne za stvaranje vrste otopine dopanda u matrici, odre ena su energijski najpovoljnija mjesta ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Zatim je pomo u metode koncentracijske ovisnosti modela strukture o udjelima atoma u strukturi izra unata gornja granica ugradnje  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Teorijska razmatranja provedena su za model strukture pri 0 K i 293 K. Predložili su 5 shema za ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  (tablica 6). U svakoj pojedinoj shemi predvi a se mjesto ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  i na in kompenzacije ravnoteže naboja ukoliko do nje dolazi. Pri tome dopiraju i kationi  $\text{Eu}^{3+}$ , prazna kationska mjesta (vakancije kationa, V), intersticijski anioni kisika ( $\text{O}_i$ ), ili njihove razli ite kombinacije, predstavljaju defekte u strukturi. Svaka pojedina shema sadrži svojstveni tip defekta koji može biti prisutan u nekoliko razli itih strukturnih konfiguracija.

**Tablica 6.** Sheme ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  i pripadne konfiguracije. Preuzeto iz literature<sup>75</sup>.

Reakcijska shema	Konfiguracija
(i) $0,5\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Al}_{\text{Al}} \rightarrow \text{Eu}_{\text{Al}} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$	A1-A4
(ii) $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Ba}_{\text{Ba}} \rightarrow (2\text{Eu}_{\text{Ba}} + \text{V}_{\text{Ba}}'') + 3\text{BaO}$	B1-B4
(iii) $0,5\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_{\text{Ba}} + \text{Al}_{\text{Al}} \rightarrow (\text{Eu}_{\text{Ba}} + \text{Ba}'_{\text{Al}}) + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$	C1-C8
(iv) $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Ba}_{\text{Ba}} \rightarrow (2\text{Eu}_{\text{Ba}} + \text{O}''_{\text{i}}) + 2\text{BaO}$	D1-D3
(v) $1,5\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Ba}_{\text{Ba}} + \text{Al}_{\text{Al}} \rightarrow (3\text{Eu}_{\text{Ba}} + \text{V}_{\text{Al}}''') + 3\text{BaO} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$	E1-E16

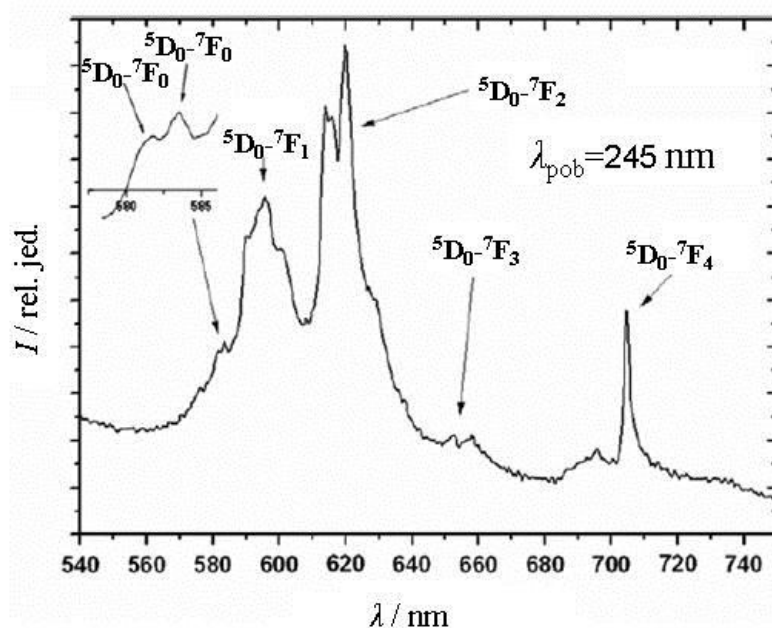
Prema shemi (i) kation  $\text{Eu}^{3+}$  ugra uje se na mjesto kationa  $\text{Al}^{3+}$  i to je ujedno i jedini slučaj ugradnje dopanda  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  koji ne zahtijeva kompenzaciju naboja. Ugradnja kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesto kationa  $\text{Ba}^{2+}$  predviđena je reakcijskim shemama (ii-v). Pri tome shema (ii) uključuje kompenzaciju naboja stvaranjem vakancije barija, shema (iii) predlaže mogućnost raspodjele iona  $\text{Ba}^{2+}$  na mjesta kationa  $\text{Al}^{3+}$ , shema (iv) uključuje kompenzaciju naboja u kojoj jedan intersticijski atom kisika kompenzira naboj dva iona  $\text{Eu}^{3+}$ , a shema (v) predlaže da jedna vakancija aluminijska kompenzira tri iona  $\text{Eu}^{3+}$  na mjestu kationa  $\text{Ba}^{2+}$ . Izražena unatop gornja granica ugradnje  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  iznosila je 1,429 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Rezultati atomističkog modeliranja strukture  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$  pokazali su da je pri temperaturi od 0 K najvjerojatnija ugradnja kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesta kationa  $\text{Ba}^{2+}$ . Naime, izražena unatop je da reakcijska shema (iv) koja uključuje dva iona  $\text{Eu}^{3+}$  ugra ena na kationska mjesta Ba2 i nastanak intersticijskog atoma kisika (konfiguracija D2) posjeduje najnižu vrijednost energije od 3,01 eV. S druge strane, reakcijska shema (v) koja uključuje ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na kationska mjesta Ba2 i nastanak vakancije Al2 (konfiguracija E14) ima vrijednost energije od 3,03 eV. Općenito, pokazalo se da je pri temperaturi od 0 K energija potrebna za ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na kationska mjesta  $\text{Al}^{3+}$  veća u odnosu na vrijednost energije potrebne za ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na kationska mjesta  $\text{Ba}^{2+}$ . Unatop činjenici da kationi  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  posjeduju isti oksidacijski broj, valja uzeti u obzir da prevelika distorzija strukture  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ , uzrokovana velikom razlikom između ionskih radijusa kationa  $\text{Al}^{3+}$  (0,39 Å) i  $\text{Eu}^{3+}$  (0,947 Å), ostavlja vrlo malu mogućnost ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesta kationa  $\text{Al}^{3+}$  u strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , pri temperaturi od 0 K.

Pri temperaturi od 293 K, reakcijska shema (iv) koja uključuje dva iona  $\text{Eu}^{3+}$  ugra ena na kationska mjesta Ba1 (konfiguracija D1) i kationska mjesta Ba2 (konfiguracija D2), uz

ugradnju intersticijskog atoma kisika, pokazala se kao najpovoljniji mehanizam ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Odgovarajuće vrijednosti energija za konfiguracije D1 i D2 iznosile su 2,32 i 2,01 eV. Dakle, unatoč činjenici prema kojoj porast temperature dovodi do povećanja međuatomske udaljenosti Al-O, a time i prostora dostupnog za ugradnju kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesta kationa  $\text{Al}^{3+}$ , zbog energijski povoljnijeg mehanizma ugradnje, pri temperaturi od 293 K vjerojatnija je ugradnja kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na mjesta kationa  $\text{Ba}^{2+}$  u strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Preferiranost reakcijskog mehanizma (iv) objašnjena je sljedećim činjenicama<sup>18</sup>: (a) slični ionski radijusi kationa  $\text{Eu}^{3+}$  i kationskog mjesta  $\text{Ba}^{2+}$  (1,120 i 1,47 Å), (b) uz nastanak vakancija Ba, drugi energijski najpovoljniji intrinzični defekti u rešetki  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  su kisikovi Frankelovi defekti što ukazuje da postoji velika tendencija nastanka kisikovih intersticija u rešetki  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ , (c) manja kompaktnost strukture  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  u odnosu na strukturu drugih aluminata olakšava zaposjedanje intersticijskih mjesta ionima  $\text{O}^{2-}$ . Reakcijske sheme (ii) i (iii) posjeduju najveće energetske vrijednosti u usporedbi s ostalim konfiguracijama, što se objašnjava velikim deformacijama rešetke uzrokovanim procesima radi kompenzacije naboja. Primjerice, nastanak vakancije Ba uzrokuje veliku deformaciju strukture  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$  u reakcijskoj shemi (ii). Naime, zbog velikog radijusa kationa  $\text{Ba}^{2+}$ , nastanak vakancija Ba dovodi do značajne promjene prostora u rešetki dopiranoga materijala. Velika razlika između radijusa kationa  $\text{Ba}^{2+}$  (1,47 Å) i  $\text{Al}^{3+}$  (0,39 Å) uzrokovala bi veliku deformaciju u reakcijskoj shemi (iii). Pomoću ovog teorijskog pristupa objašnjen je emisijski spektar<sup>75</sup> dopiranoga uzorka  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ .

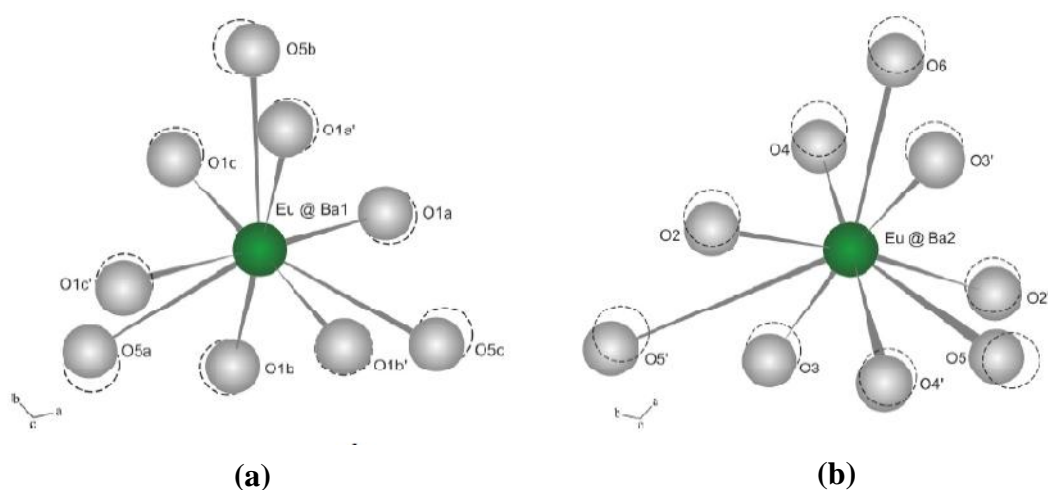
Atomističkim modeliranjem dopiranja<sup>75</sup> ustanovljeno je da set komponenata kristalnog polja,  $B_q^k$ , za slučaj ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na oba kationska mjesta barija, Ba1 i Ba2, ima vrijednosti različite od nule. Takav rezultat omogućio je jednoznačno određivanje lokalne simetrije centralnog, optički aktivnog iona i njegove udaljenosti u odnosu na centrosimetrično mjesto. Pokazano je da komponente kristalnog polja,  $B_0^2$ , za slučaj ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na kationska mjesta Ba2 imaju puno veće vrijednosti u odnosu na vrijednosti komponenata kristalnog polja,  $B_0^2$ , za slučaj ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na kationska mjesta Ba1. Takav rezultat pokazuje da je pojava intenzivne emisije u spektru  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$  pridružena kationima  $\text{Eu}^{3+}$  ugrađenim na kationsko mjesto Ba2. Emisijski spektar za  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$  prikazan je na slici 24.



**Slika 24.** Emisijski spektar za  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ ,  $\lambda_{\text{pob}}=245$  nm. Preuzeto iz literature<sup>75</sup>.

Emisijski spektar za  $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$  sastoji se od nekoliko grupa linija nastalih uslijed zabranjenog prijelaza  $4f-4f$  ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{j=0,1,2,3,4}$ ) u području od ~550-750 nm. Maksimumi na ~581,04 i 583,61 nm posljedica su prijelaza  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  i karakteristični su za katione  $\text{Eu}^{3+}$  ugrađene na kationska mjesta Ba1 i Ba2. Tri maksimuma na ~595 nm, pripisana prijelazu  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ , ne ovise o okruženju kationa  $\text{Eu}^{3+}$ . S druge strane, najintenzivniji maksimum u području od ~613-620 nm, pripisan prijelazu  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ , pokazuje vrlo veliku osjetljivost na okruženje kationa  $\text{Eu}^{3+}$ . Naime, intenzitet emisije elektronskog prijelaza  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  je vrlo slab kada kationi  $\text{Eu}^{3+}$  zaposjedaju kationska mjesta koja imaju višu simetriju<sup>84</sup> (kationska mjesta Ba1). Jaka emisija na ~620 nm potječe od kationa  $\text{Eu}^{3+}$  ugrađenim na mjesta kationa  $\text{Ba}^{2+}$  koja imaju nižu simetriju (kationska mjesta Ba2). Naime, prema reakcijskom mehanizmu (iv) postojanje intersticijskog kisika u blizini kationa  $\text{Eu}^{3+}$  dovodi do smanjenja simetrije koordinacijskog okruženja kationa  $\text{Eu}^{3+}$ . S druge strane, opisano smanjenje simetrije olakšava elektronski prijelaz  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  i dovodi do porasta intenziteta emisije kationa  $\text{Eu}^{3+}$ . Maksimumi u području od ~650-660 nm posljedica su elektronskog prijelaza  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ . Emisijske linije u području od ~690-710 nm pripisane su prijelazu  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$  i također su karakteristične za nisku simetriju kationskih mjesta  $\text{Eu}^{3+}$ .

Uz pomoć DFT (*engl.* Density Functional Theory) računa i podataka dobivenih sinkrotronskim zračenjem Brito i sur.<sup>76</sup> su 2012. godine proveli istraživanja distorzije strukture  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(\text{Dy}^{3+})$ . U optimizaciji distordirane strukture nastale ugradnjom kationa  $\text{Eu}^{2+}$  korištena je struktura niskotemperaturne faze  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , te nekoliko polaznih pretpostavki. Naime, otkriveno je da se kation  $\text{Eu}^{2+}$  može ugraditi i na kationsko mjesto Ba1 (položaj 2a, simetrija  $C_3$ ) i na kationsko mjesto Ba2 (položaj 6c, simetrija  $C_1$ ), jer su međuatomske udaljenosti Ba-O za ta dva atomska položaja vrlo slične (2,894 Å za Ba1 i 2,971 Å za Ba2). Pri tome, kation  $\text{Eu}^{2+}$  pokazuje veću tendenciju prema manjem kationskom mjestu Ba1 jer je statistički 12 % manji od kationa  $\text{Ba}^{2+}$ . Također, distorzije u strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  mogu biti uzrokovane razlikom između radijusa kationa  $\text{Eu}^{2+}$  (1,30 Å) i kationa  $\text{Ba}^{2+}$  (1,47 Å) u koordinaciji 9. S druge strane, mali ionski radijus kationa  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskom okruženju (0,39 Å), isključuje mogućnost ugradnje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na ta mjesta. Tijekom optimizacije strukture, okruženje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  ispitivano je na temelju vrijednosti međuatomske udaljenosti Eu-O i Ba-O koje su u neoptimiziranoj strukturi međusobno jednake. Pokazalo se da ugradnjom kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na kationska mjesta Ba1 dolazi do značajne promjene međuatomske udaljenosti Eu-O1, dok se međuatomska udaljenost Eu-O5 vrlo malo promijenila. S druge strane, promjena međuatomske udaljenosti Ba1-O nije opažena. Takvi rezultati potvrđuju da tijekom ugradnje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na mjesto Ba1 dolazi do pomaka kationa  $\text{Eu}^{2+}$  u smjeru kristalografske osi  $c$  (slika 25 a).



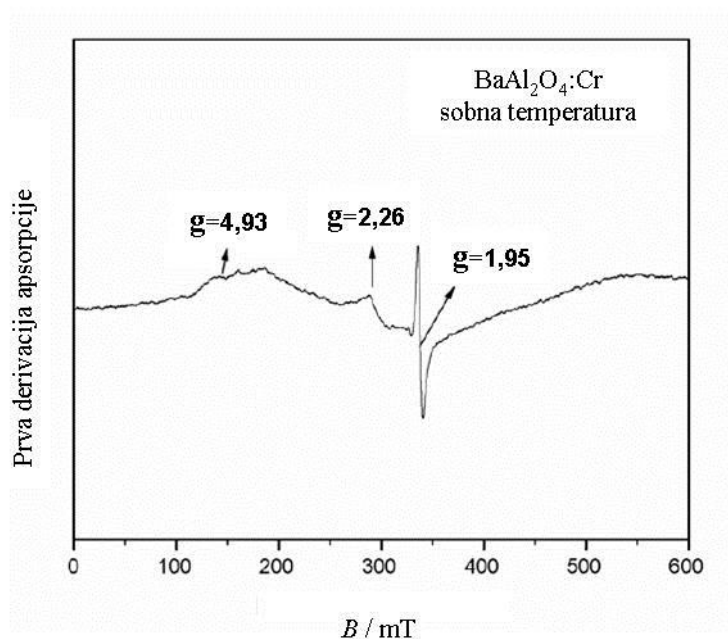
**Slika 25.** Okruženje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na kationskom mjestu Ba1 (a) i na kationskom mjestu Ba2 (b) u optimiziranoj strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ . Položaji aniona kisika u neoptimiziranoj strukturi označeni su isprekidanim krugovima. Preuzeto iz literature<sup>76</sup>.



Nešto značajniji pomak kationa  $\text{Eu}^{2+}$  zamijetio se u slučaju ugradnje kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na veći kationsko mjesto Ba2. Naime, na tom kationskom mjestu kationi  $\text{Eu}^{2+}$  se pomiču u ravnini  $ab$  jedinične ćelije, zbog čega su vrijednosti udaljenosti  $\text{Eu-Ba}2b$  i  $\text{Eu-Ba}2c$  smanjene u odnosu na vrijednosti u neoptimiziranoj strukturi (slika 25 b). Opažena je značajna promjena međuatomske udaljenosti  $\text{Eu-O}5$ . DFT računom određeno je da je energijski povoljnija ugradnja kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na kationska mjesta Ba1. Pri tome, distorzija okruženja kationa  $\text{Eu}^{2+}$  na mjestu Ba1 dovodi do snižavanja simetrije kristalnog polja s  $C3$  na  $C1$ , što je već potvrđeno u prethodnim istraživanjima<sup>84</sup>.

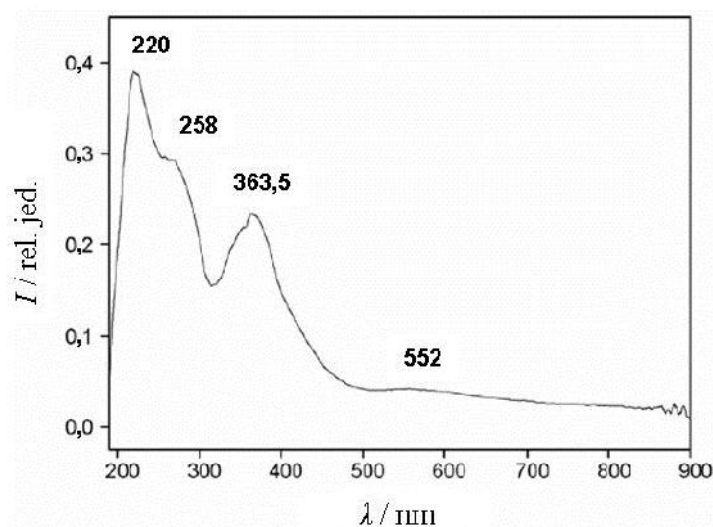
## 2.6. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Kationi  $\text{Cr}^{3+}$  jedni su od najčešće korištenih aktivatora<sup>86,87,88</sup> u laserima vrstog stanja i luminescencijskim uređajima. To su aktivatori koji omogućavaju jaku luminescenciju i daju intenzivnu obojenost polaznog materijala u koji se ugrađuju. Jedini dostupni literaturni podatci o dopiranju  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  kationima  $\text{Cr}^{3+}$  odnose se na provedena ispitivanja morfologije i optičkih svojstava takvog materijala, dok istraživanja strukture opisanog sustava nema navedenih u literaturi. Singh i sur.<sup>19</sup> su proveli istraživanja na polikristalnim uzorcima  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopiranog s udjelom kroma od 0,01 mol% u odnosu na barij. Uzorci su bili pripremljeni reakcijom brzog izgaranja pri temperaturi od 500 °C. U okviru provedenih istraživanja provedena su EPR mjerenja, te su ispitana optička svojstva pripremljenih uzoraka. Pokazano je da EPR spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (slika 26) sadrži široki rezonancijski signal pri  $g=4,93$  pripisan izoliranim kationima  $\text{Cr}^{3+}$ . Opažena intenzivna rezonancijska linija smještena pri  $g=1,95$  pripisana je kationima  $\text{Cr}^{3+}$  na jako distordiranim mjestima<sup>89</sup>, a rezonancijski signal pri  $g=2,26$  razmaku između Kramerovih dubleta.



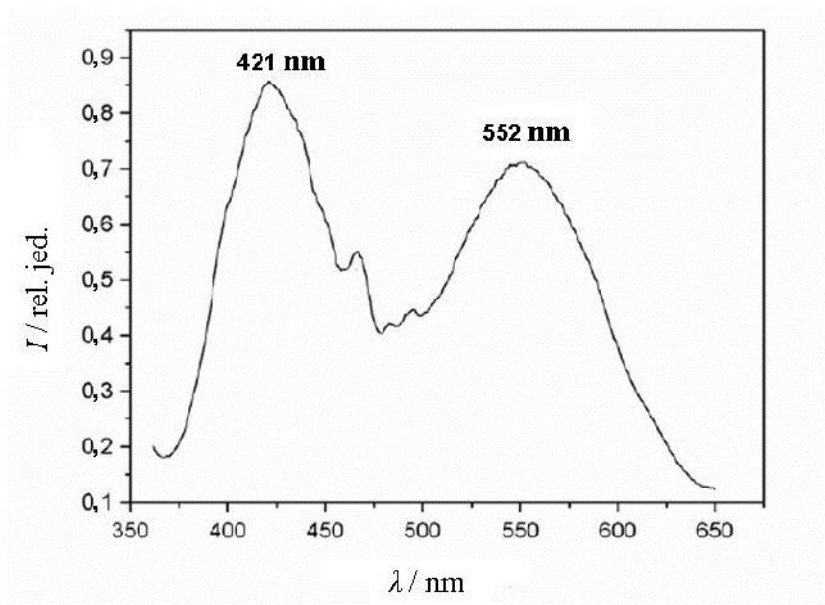
**Slika 26.** EPR spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (0,01 mol % Cr) snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature<sup>19</sup>.

Apsorpcijski spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  snimljen u ultraljubi astom i vidljivom dijelu spektra prikazan je na slici 27.



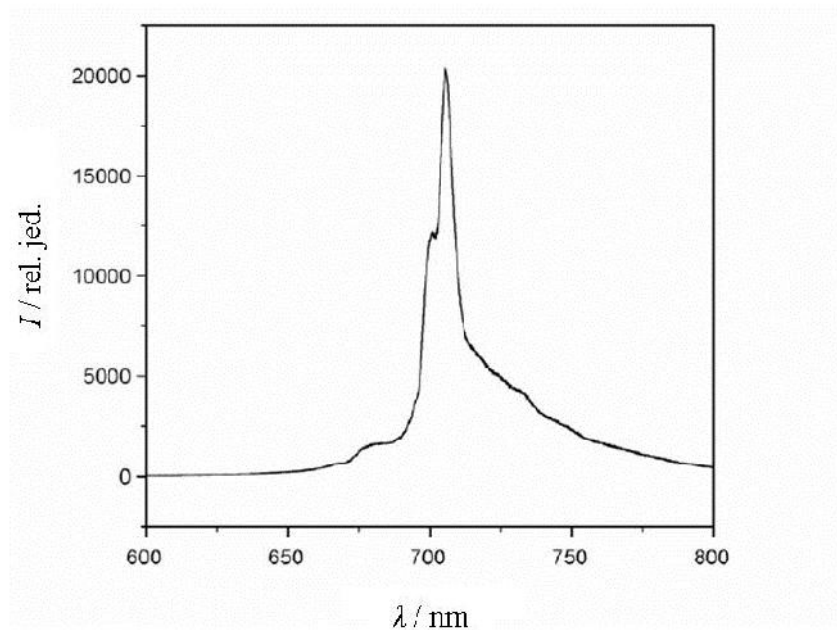
**Slika 27.** Apsorpcijski spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  snimljen u ultraljubi astom i vidljivom dijelu spektra. Preuzeto iz literature<sup>19</sup>.

Široka apsorpcijska vrpca s maksimumom na 552 nm uzrokovana je elektronskim prijelazom  $d-d$  i pripisana je prijelazu  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$  kationa  $\text{Cr}^{3+}$  u oktaedarskom okruženju. Apsorpcijske vrpce s maksimumima na 363,5, 258 i 220 nm pripisane su vrpcoma prijenosa naboja parova  $\text{CrO}_6^{6-}-\text{O}^{2-}$  i  $\text{Al}-\text{O}$ . Pobudni spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  prikazan je na slici 28.



**Slika 28.** Pobudni spektar uzorka  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  dobiven s  $\lambda_{\text{em}}=705$  nm. Preuzeto iz literature<sup>19</sup>.

Intenzivne široke pobudne vrpce s maksimumima na 421 i 552 nm pripisane su elektronskim prijelazima  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  i  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  kationa  $Cr^{3+}$ . Maksimum na 467 nm pripisan je spinski zabranjenom prijelazu  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{2g}(F)$  kationa  $Cr^{3+}$ , dok je pojava maksimuma u području od 470 do 500 nm uzrokovana nepoznatim ne isto ama prisutnima u uzorku. Emisijski spektar uzorka  $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$  dobiven pobudom s  $\lambda_{pob}=488$  nm prikazan je na slici 29.



**Slika 29.** Emisijski spektar uzorka  $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$  dobiven s  $\lambda_{pob}=488$  nm. Preuzeto iz literature<sup>19</sup>.

Intenzivna emisivna linija u crvenom dijelu spektra, s maksimumom na 705 nm, uzrokovana je spinski zabranjenim  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  prijelazom kationa  $Cr^{3+}$ .

Ovdje valja napomenuti da u strukturi  $BaAl_2O_4$  ne postoji oktaedarsko kationsko mjesto na koje bi se kation  $Cr^{3+}$  eventualno mogao ugraditi pri dopiranju, pa je objašnjenje nastanka apsorpcijskog maksimuma na 552 nm za  $BaAl_2O_4:Cr$  koje je predložio Singh<sup>19</sup> diskutabilno.

Poznato je da u spinelnim strukturama koje sadrže katione prijelaznih metala, kation  $Cr^{3+}$  ima najveću tendenciju zauzimanja oktaedarskog kationskog mjesta. S druge strane, Beale i sur.<sup>90</sup> (2006) istražuju i koordinaciju kationa  $Cr^{3+}$  u aluminofosfatima pomoću metode XANES su ustanovili da  $Cr^{3+}$  može zaposjedati kristalografska mjesta s koordinacijom 4, 5 ili 6. Također, Ahmad i sur.<sup>91</sup> (2011) su pomoću EPR spektroskopije ustanovili da u strukturi

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  pri ko-dopiranju s kromom i fosforom kation  $\text{Cr}^{3+}$  zaposjeda tetraedarsko mjesto strukture. Zbog svega navedenog, name e se potreba za detaljnim strukturnim istraživanjima ugradnje kroma u barijev aluminat pri dopiranju kromom.

## § 3. TEORIJSKA OSNOVICA

### 3.1. Osnove korištenih metoda pripreme praškastih nanomaterijala

U literaturi se razlikuju dva pristupa u pripravi nanomaterijala<sup>92</sup>: slijed od vrha prema dnu ("top-down") i slijed od dna prema vrhu ("bottom-up"). Nazive ovih pristupa generirali su znanstvenici<sup>93</sup> iz Instituta Foresight, SAD, 1989. godine kako bi pojasnili razliku između industrijski konvencionalno proizvedenih objekata (u kojima ne postoji volumna pravilnost na atomskoj skali) i objekata proizvedenih novim molekularnim metodama (u kojima postoji velika volumna pravilnost na atomskoj skali). Postupak "top-down" polazi od makroskopskog komada materijala od kojeg se raznim postupcima dobivaju proizvodi manjih dimenzija. Pri tome se ne vodi računa kako ti postupci djeluju na volumnu pravilnost krajnjih proizvoda, što esto rezultira unošenjem defekata i ne isto a. S druge strane, postupak "bottom-up" polazi od po etnih tvari s poznatim pravilnim rasporedom atoma, a pozicije atoma se kontroliraju tijekom cijelog postupka proizvodnje danog produkta.

Najpoznatije metode tipa "top-down" su metoda usitnjavanja mljevenjem po etnog makroskopskog uzorka, te metoda litografije. U oba slu aja dobivene nano estice nemaju pravilnu raspodjelu veli ina, sadrže znatne strukturne defekte, a esto i ugra ene ne isto e. Metode "bottom-up" polaze od istih kemijskih komponenata i uklju uju kemijsko-fizi ke procese u kojima se odvijaju kontrolirane promjene razmještaja atoma/molekula u plinovitom, teku em ili vrstom stanju materije. Metodama ovog tipa može se vrlo dobro kontrolirati sastav, veli ina i oblik finalnih nano estica, a defekti i ne isto e su svedeni na vrlo malu mjeru.

U ovom radu prikazano je istraživanje strukturnih osobina praškastih nanomaterijala prire enih metodom sol-gel i hidrotermalnom metodom, pa slijedi prikaz principa tih metoda. One pripadaju tipu "bottom-up" metoda.

#### 3.1.1. Metoda sol-gel

Nanomaterijali koji mogu biti proizvedeni u obliku koloida i sol-gelova otvaraju mogu nosti razvoja niza novih proizvoda u razli itim sferama ljudskog djelovanja, a osobito u podru ju kemijskog inženjerstva i procesne tehnike, te medicinske tehnike i gra evinarstva.

Danas je u procesu proizvodnje materijala vrlo raširena metoda sol-gel koja omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana i kompozitnih struktura. Postupak sol-gel otkriven je 1935. godine, a prva oksidna prevlaka<sup>94</sup> dobivena ovom metodom patentirana je 1945. godine. Prednosti ove metode pred drugim sintetskim putevima uključuju veću kontrolu nad stehiometrijom i nastanak anorganske faze pri niskim temperaturama<sup>95</sup> (ispod 100 °C).

Postupak sol-gel uključuje nastanak anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol), geliranje sola, te nastanak mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). U sintezi koloida koriste se molekularni polazni materijali odnosno prekursori, a sastoje se od atoma metala koji su koordinirani reaktivnim ligandima. Zbog svoje brze reakcije s vodom najčešće se koriste<sup>96-98</sup> alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titana pomiješani s alkoksisilanima. Osnovna ideja ove metode je da se po etni prekursor nizom reakcija hidrolize i kondenzacije dovede u stanje sola, koji se dalje može koristiti za dobivanje željenih produkata.

Na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida utječu mnogi faktori, kao što su: vrijednost pH, temperatura, vrijeme reakcije, koncentracija i isto tako reaktanata, vrsta katalizatora, vrsta alkoksidnih skupina i organskog supstituenta, otapalo, način miješanja smjese, te sušenje. Do potpune i brze hidrolize dolazi uporabom katalizatora. U tu se svrhu najčešće koriste mineralne kiseline i amonijak. Također se može upotrijebiti<sup>99</sup> KOH, amini, KF i HF. Pokazalo se da na brzinu i završetak hidrolize<sup>100</sup> značajno utječu i koncentracija primjenjenog kiselog odnosno baznog katalizatora, pri čemu kinetika bazične hidrolize značajno ovisi o vrsti otapala.

Unatoč brojnim prednostima i primjenama metode sol-gel, treba naglasiti da su reakcije hidrolize i kondenzacije vrlo složene i još uvijek nisu do kraja razjašnjene.

### 3.1.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna metoda je sintetski put koji uključuje homogenu ili heterogenu reakciju u prisutnosti vode pri povišenoj temperaturi ( $T > 25$  °C) i tlaku ( $p > 100$  kPa) u zatvorenom sustavu. Naziv<sup>101</sup> "hidrotermalno" potječe iz geologije i odnosi se na uvjete pri visokim temperaturama i vodenim tlakovima koji uzrokuju nastanak različitih minerala unutar Zemljine kore. Prva uspješna primjena hidrotermalne metode izvedena sredinom 19. stoljeća pripisuje se njemačkom kemičaru Bunsenu koji je kristale barijevoga karbonata i stroncijevoga karbonata dobio u zatvorenim staklenim cilindrima, pri temperaturama iznad 200 °C i tlakovima većim od 100 bara. Tijekom 20. stoljeća hidrotermalna metoda<sup>101</sup> postaje

vode a tehnologija za sintezu materijala, a osobito se primjenjuje u području hidrometalurgije. Posljednjih godina zamijećeno je značajan porast primjene ove metode. Takav trend uzrokovan je činjenicom da većina komercijalnih keramičkih praškastih materijala zahtjeva blage uvjete pripreme (T < 350 °C, p < 100 MPa). Ušteda energije zbog niskih temperatura procesiranja, te primjereno recikliranje i odlaganje otpada, dodatni su razlozi zbog kojih je primjena<sup>102</sup> ove metode danas vrlo zastupljena. Hidrotermalnom metodom pripreme mogu se vrlo različiti keramički oksidni materijali (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>), feriti, apatiti, tungstenati, vanadati, molibdati, zeoliti, itd. Također, ova metoda se vrlo često koristi za dobivanje<sup>103,104</sup> vrstih otopina oksida i dopiranih materijala. Hidrotermalnim postupkom mogu se dobiti i materijali koji ne sadrže okside, poput čistih elemenata (Si, Ge, Te), selenida, telurida, sulfida, nitrida, itd.

Hidrotermalna sinteza izvodi se u autoklavu, odnosno posudi pod tlakom koja je pri visokim temperaturama i tlakovima otporna na korozivna otapala. Autoklavi se izrađuju od stakla, kvarca ili legura visoke čistoće. Odabir pogodnog autoklava određeno je eksperimentalnom temperaturom i tlakom, te otpornošću na otapala prema koroziji. Najvažnije karakteristike materijala koji se u hidrotermalnoj sintezi koriste kao početni reaktanti jesu<sup>105</sup>: (i) nepoznat sastav, (ii) velika homogenost i (iii) visoka čistoća. Brojne su prednosti hidrotermalne sinteze u odnosu na ostale metode pripreme keramičkih materijala. Tome u prilog ide smanjeni broj procesnih koraka, jer visoka temperatura kalciniranja, prethodno miješanje i mljevenje reaktanata je ili nepotrebno ili minimalno. Niske temperature procesiranja omogućavaju dobru kontrolu stehiometrije, jer nema isparavanja komponenti. Nadalje, zbog mogućnosti taloženja čestica direktno iz otopine, moguće je kontrolirati brzinu i jednolikost nukleacije<sup>106</sup>, što omogućava kontrolu veličine, morfologije i agregacije produkata. Nasuprot mnogim naprednim metodama za sintezu različitih keramičkih materijala, troškovi instrumentacije, energije i kemikalija mnogo su manji kod hidrotermalnih<sup>107</sup> tehnika.

Željeni oblik čestica keramičkog praha kontrolira se termodinamičkim varijablama, poput temperature, koncentracije reaktanata, te dodatkom različitih aditiva i otapala. Mijenjanje termodinamičkih varijabli u hidrotermalnoj sintezi određeno je granicama između faza u faznom dijagramu istraživanog sustava. S druge strane, u hidrotermalnoj sintezi važna je kontrola i ne-termodinamičkih varijabli. Naime, brzina miješanja reaktanata tijekom sinteze može promijeniti veličinu čestica<sup>108</sup> i za nekoliko redova veličina. Korištenjem hidrotermalne



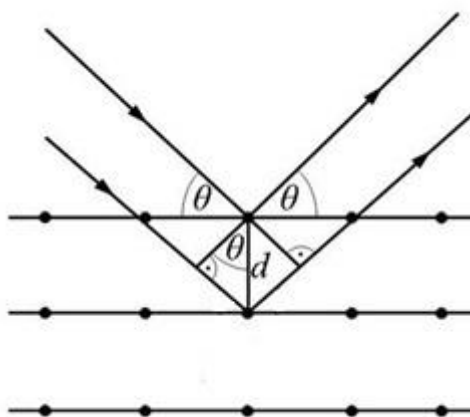
metode mogu se prirediti praškasti materijali veličine estica od ~5 nm do ~500 nm. Glavno ograničenje hidrotermalne metode jest veliki broj koraka u postupku koje je potrebno izvesti prije konačne sinteze željenog materijala.

Intenzivna znanstvena istraživanja na području hidrotermalne kemije dovela su do značajnog smanjenja vremena reakcije, temperature i tlakova potrebnih za hidrotermalnu kristalizaciju materijala<sup>101,102,109-111</sup> ( $T < 200$  °C,  $p < 1,5$  MPa). Opisani napredak i korištenje unaprijed uhodane metodologije kemijske industrije osiguralo je ekonomsku isplativost hidrotermalne metode. Kako bi se dodatno povećala reakcijska kinetika, ili pak dobili uvjeti za sintezu novih materijala, u novije se vrijeme pristupa hibridnim<sup>101,102,109,110</sup> hidrotermalnim metodama, koje uključuju hidrotermalnu metodu u kombinaciji s npr. elektrokemijskim, mehanokemijskim, ultrazvučnim i optičkim metodama.

### 3.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom materijalu

Rentgenska difrakcija je jedna od najvažnijih metoda istraživanja strukture tvari. Analizom difrakcijske slike dobivene međudjelovanjem rentgenskih zraka i atoma u kristalu, može se odrediti kristalna struktura tvari. Poznavanje točnog trodimenzijskog razmještaja atoma u kristalu od velike je važnosti za objašnjenja fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava materijala.

Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi čija je valna duljina u rasponu od 0,01-10 nm, odnosno istog reda veličina kao i razmak između susjednih atoma u kristalu. Indeks loma rentgenskih zraka je vrlo blizu 1 što znači da se rentgensko zračenje ne može fokusirati pomoću leća kao vidljiva svjetlost ili kao elektroni. Upadom snopa rentgenskih zraka u kristal dolazi do raspršenja tih zraka na elektronskim oblacima atoma, pri čemu se u određenim smjerovima raspršene zrake pojačavaju interferencijom, pa se cijeli proces naziva ogibom ili difrakcijom. Rentgenske zrake otkrio je Röntgen (1895) prilikom proučavanja katodnih zraka, a pojavu difrakcije rentgenskih zraka u monokristalima modre galice prvi je opazio von Laue<sup>112</sup> (1912). Uz pomoć eksperimenata koje su složili Friedrich i Knipping, von Laue je zaključio da difrakcijska slika ovisi o orijentaciji kristala prema smjeru upadnog snopa rentgenskih zraka i da se za dobru orijentaciju monokristala dobiva simetričan raspored zacrtnjenja na difrakcijskoj slici. Prikaz Braggovog objašnjenja difrakcije dan je na slici 30.



**Slika 30.** Prikaz Braggovog objašnjenja difrakcije.

Jednostavno objašnjenje opaženih pojava dali su sin i otac Bragg (1913) izrazivši uvjet za difrakciju pomoću analogije s refleksijom što je prikazano na slici 30 i jednačinom<sup>113</sup>:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (5)$$

gdje je  $d$  razmak između kristalografskih ravnina,  $\theta$  kut između upadne zrake i kristalografske ravnine,  $n$  cijeli broj,  $\lambda$  valna duljina rentgenskih zraka. Da bi došlo do difrakcije odnosno pojave koherentnog rentgenskog zračenja reflektiranog na nekoj kristalografskoj ravnini, moraju biti zadovoljeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomoću gornje jednačine. Braggov uvjet pokazuje da se uz korištenje određene valne duljine rentgenskih zraka, za kristalografske ravnine s velikim međurazmacima dobiva difrakcijska slika zagnusnuta na kutnoj skali. S druge strane, za male udaljenosti  $d$  difrakcijska slika je proširena na kutnoj skali.

Metoda difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu pokazala se kao izuzetno dobra metoda za mjerenje i proučavanje strukturnih veličina i svojstava polikristalnih materijala. U kristalografskim istraživanjima koriste se rentgenske zrake valnih duljina od ~0,05 do ~0,25 nm. Fizikalno mjerljiv intenzitet je tzv. integrirani intenzitet, što je u stvari površina ispod krivulje difrakcijskog maksimuma u prikazu ovisnosti intenziteta o Braggovom kutu. Integrirani intenzitet je složena funkcija određena relacijom<sup>114</sup>:

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2B}, \quad (6)$$

gdje je  $F$  strukturni faktor tvori,  $p$  faktor multipliciteta, trigonometrijski član u zagradi Lorentzov-polarizacijski faktor,  $B$  temperaturni faktor. Položaji difrakcijskih linija sadrže

informacije o obliku i veličini jedinićne ćelije kristala, a intenziteti difrakcijskih linija pružaju informacije o vrsti i položaju atoma u jedinićnoj ćeliji kristala, te o količini materijala koji doprinosi difrakciji. To su ujedno i podatci koji predstavljaju osnovu za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu polikristalnog materijala, te za određivanje i utvrđivanje strukture kristalnih faza. Važne informacije o mikrostrukturi materijala (veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke) određene su oblikom i širinom difrakcijskih linija. Snimanje difrakcijske slike kristalnog materijala pri različitim temperaturama omogućuje određivanje koeficijenta toplinskog širenja i njegove ovisnosti o smjeru u kristalu. Rentgenskom difrakcijom također se može odrediti temperaturno područje stabilnosti materijala, ali i pratiti raspad nekog materijala pri porastu temperature.

### 3.2.1. Određivanje i utvrđivanje parametara jedinićne ćelije polikristalnog materijala

Parametri jedinićne ćelije<sup>115</sup> kristala, tj. bridovi jedinićne ćelije  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i kutovi između njih  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , povezani su s razmacima između mrežnih ravnina u kristalnoj rešetki,  $d_{hkl}$ , gdje  $h$ ,  $k$  i  $l$  označuju Millerove indekse koji karakteriziraju mrežne ravnine kristala. Nakon prikupljanja difrakcijskih podataka polikristalnog uzorka, prvi korak u postupku obrade eksperimentalnih difrakcijskih podataka polikristala je rješavanje problema preklapanja difrakcijskih linija. To se može postići i metodom usklađivanja eksperimentalne difrakcijske slike s teorijskom difrakcijskom slikom u kojoj se profili difrakcijskih linija modeliraju pomoću matematičkih funkcija. Tim postupkom se difrakcijska slika razlučuje na pojedinačne linije čak i u slučaju jako izraženog preklapanja difrakcijskih linija, te se za sve linije mogu vrlo točno odrediti njihovi kutni položaji ( $\theta$ ) i intenziteti. Nakon razlučivanja difrakcijske slike na pojedinačne linije mogu se računski odrediti i zatim utvrditi parametri jedinićne ćelije polikristalnog materijala.

U okviru ovog rada to ni položaji difrakcijskih linija u svrhu određivanja parametara jedinićne ćelije određeni su metodom usklađivanja pojedinačnih difrakcijskih linija<sup>116-119</sup> u uskom području Braggovog kuta korištenjem programa PROFIT<sup>120</sup>. Dekompozicija difrakcijske slike u uskom području Braggovog kuta ne zahtijeva prethodno poznavanje strukturnog modela za ispitivani materijal i kao rezultat daje informacije o položajima difrakcijskih linija u tom području, o obliku profila pojedinačnih linija i njihovim integriranim intenzitetima. Kao ulazni podatak koristi se difrakcijska slika snimana u malim koracima Braggovog kuta<sup>118</sup>, koja sadrži opažene (izmjerene) intenzitete profila difrakcijske linije u  $i$ -

tom koraku,  $y(2_i)_{op}$ . Odgovaraju i teorijski (ra unati) intenzitet,  $y(2_i)_{teor}$  ra una se prema izrazu:

$$y(2_i)_{teor} = B(2_i) + \sum_j I_j P(2_i)_j, \quad (7)$$

gdje je  $B(2_i)$  intenzitet pozadinskog šuma,  $I_j$  integrirani intenzitet  $j$ -te difrakcijske linije,  $P(2_i)_j$  matemati ka funkcija kojom se modelira profil  $j$ -te difrakcijske linije. Zbrajanje se provodi po svim preklapljenim linijama,  $j$ , koje pridonose intenzitetu u  $i$ -tom koraku. Za slu aj višekomponentne smjese teorijski intenzitet profila u  $i$ -tom koraku ra una se prema izrazu:

$$y(2_i)_{teor} = B(2_i) + \sum_j \sum_k I_{jk} P(2_i)_{jk}, \quad (8)$$

gdje je  $I_{jk}$  integrirani intenzitet  $j$ -te difrakcijske linije  $k$ -te difrakcijske komponente,  $P(2_i)_{jk}$  matemati ka funkcija kojom se modelira profil  $j$ -te difrakcijske linije  $k$ -te komponente. Osnovni princip metode uskla ivanja je prilago avanje teorijskog i opaženog intenziteta difrakcijskih linija metodom najmanjih kvadrata, pri emu se sljede a funkcija svodi na minimalnu vrijednost:

$$D = \sum_i^N w_i \left[ y(2_i)_{op} - y(2_i)_{teor} \right]^2, \quad (9)$$

gdje je  $N$  broj mjernih koraka intenziteta,  $w_i$  težina dodijeljena  $i$ -tom koraku koja se ra una kao  $1/y(2_i)_{op}$ . Prosudbeni kriteriji koji pokazuju valjanost uskla ivanja opažene i teorijske difrakcijske slike, faktori  $R$ , odre eni su izrazima<sup>121</sup>:

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y(2_i)_{op} - y(2_i)_{teor}|}{\sum_i^N y(2_i)_{op}}, \quad (10)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i^N w_i \left[ y(2_i)_{op} - y(2_i)_{teor} \right]^2}{\sum_i^N w_i y(2_i)_{op}^2} \right\}^{1/2}. \quad (11)$$

Rezultat se smatra fizikalno zadovoljavaju im ako su vrijednosti faktora profila,  $R_p$ , i težinskog faktora profila,  $R_{wp}$ , manje ili ~10 %. Profil difrakcijske linije je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog profila. Stoga je važan problem kod indeksiranja difrakcijske slike izbor odgovaraju e matemati ke funkcije kojom se modelira profil difrakcijskih linija. U slu aju neutronske difrakcije profil difrakcijske linije je Gaussian. S druge strane, profil

difrakcijskih linija dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka je mnogo složeniji i određen je  $K_1$ - $K_2$  dubletom, duga kim repom i asimetrijom difrakcijskih maksimuma u području malog difrakcijskog kuta. Zbog toga je profil takvih difrakcijskih linija opisan funkcijom Pearson VII<sup>122</sup> ili funkcijom pseudo-Voigt<sup>123</sup>. Funkcija Pearson VII je općeniti oblik Lorentzove funkcije, dok je funkcija pseudo-Voigt zbroj Lorentzove i Gussove funkcije. Problem asimetrije difrakcijskih linija može se riješiti na nekoliko načina. Prvi način je da se simetrični profil difrakcijske linije pomnoži faktorom<sup>20</sup>:

$$\frac{1 - s(2\theta - T)^2 P}{\tan T}, \quad (12)$$

gdje je  $P$  parametar prilagodbe,  $s=-1$  za  $2\theta < T$ ,  $s=1$  za  $2\theta > T$ ,  $T$  položaj maksimuma difrakcijske linije. Drugi način je asimetrično razlaganje<sup>124</sup> simetrične funkcije. Treći način je korištenje profilnih funkcija razdvojenog tipa<sup>125,126</sup>, koje se sastoje od dva dijela različitih širina i oblika, ali istih visina na položaju maksimuma difrakcijske linije. Općeniti zapis razdvojene funkcije Pearson VII ima oblik<sup>125</sup>:

$$P(2\theta)_{PVII} = \frac{Q}{W} \left[ 1 + \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 \cdot (2^{1/R_l} - 1) \cdot \left( \frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right]^{-R_l}, \quad \text{za } 2\theta \leq T, \quad (13)$$

$$P(2\theta)_{PVII} = \frac{Q}{W} \left[ 1 + (1+A)^2 \cdot (2^{1/R_h} - 1) \cdot \left( \frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right]^{-R_h}, \quad \text{za } 2\theta > T, \quad (14)$$

$$Q = \frac{2(1+A)}{f^{1/2}} \left[ A \cdot \frac{\Gamma(R_l - 1/2)}{(2^{1/R_l} - 1)^{1/2} \Gamma(R_l)} + \frac{\Gamma(R_h - 1/2)}{(2^{1/R_h} - 1)^{1/2} \Gamma(R_h)} \right]^{-1}, \quad (15)$$

gdje je  $\Gamma$  funkcija gamma,  $T$  položaj maksimuma difrakcijske linije,  $W$  širina profila difrakcijske linije na polovici visine,  $A$  parametar asimetrije,  $R_l$  i  $R_h$  parametri brzine smanjivanja intenziteta u kutnom području  $2\theta \leq T$ , odnosno  $2\theta > T$ . Parametar asimetrije,  $A$ , računa se kao omjer  $W_l/W_h$ , gdje su  $W_l$  i  $W_h$  širine profila difrakcijske linije u području malog, odnosno velikog kuta difrakcije. Općeniti zapis razdvojene funkcije pseudo-Voigt ima oblik<sup>127</sup>:

$$p(2\theta)_{p-v} = \frac{(1+A) \left[ y_h + (1-y_h) \sqrt{f \ln 2} \right]}{y_l + (1-y_l) \sqrt{f \ln 2} + A \left[ y_h + (1-y_h) \sqrt{f \ln 2} \right]} \quad (16)$$

$$\times \left\{ y_l \frac{2}{fW} \left[ 1 + \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 \cdot \left( \frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right]^{-1} + (1-y_l) \frac{2}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{f}} \exp \left[ - \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 \ln 2 \left( \frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right] \right\},$$

gdje parametri  $l$  i  $h$  predstavljaju udjele Lorentzove i Gussove funkcije na strani niskog, odnosno visokog kuta difrakcije. Intenzitet pozadinskog šuma je polinom drugog reda od kuta difrakcije,  $2\theta$  i određen je izrazom:

$$B(2\theta) = b_1 + b_2 2\theta + b_3 (2\theta)^2. \quad (17)$$

Programom PROFIT<sup>120</sup> uto njavaju se parametri pozadinskog šuma,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ , omjer intenziteta  $K_1$  prema  $K_2$ , korekcija razlike  $l-2$ , integrirani intenzitet  $j$ -tog maksimuma difrakcijske linije, položaj maksimuma difrakcijske linije, širina profila difrakcijske linije na polovici visine, asimetrija maksimuma difrakcijske linije, parametri udjela Lorentzove i Gaussove funkcije, te parametri brzine smanjivanja intenziteta na strani niskog, odnosno visokog kuta difrakcije. Postupak uto njavanja pojedina nih difrakcijskih linija smatra se uspješnim, ako svi uto njeni parametri konvergiraju, odnosno ako su njihove promjene manje od 5 % od o ekivanog standardnog odstupanja, ili ako se faktor  $R_{wp}$  ne mijenja u tri uzastopna ciklusa uto njavanja metodom najmanjih kvadrata.

Parametri jedini ne elije u ovom radu određeni su pomo u programa UNITCELL<sup>127</sup> koji kao ulazne podatke koristi kutne položaje za 5 do 10 difrakcijskih linija ispitivanog uzorka, te kutne položaje 3 do 5 difrakcijskih linija standarda. Za ispitivani uzorak i standard potrebno je navesti kristalni sustav, prostornu grupu i Millerove indekse difrakcijskih linija. Za standard se navode vrlo to ni parametri jedini ne elije. Parametri jedini ne elije ispitivanog uzorka ra unaju se u jednom koraku, pri emu se podatci o ispitivanom uzorku i standardu koriste kao zajedni ki set podataka. U procesu uto njavanja metodom najmanjih kvadrata sljede a funkcija se svodi na minimalnu vrijednost:

$$D = \sum_{i=1}^N w_i [d^*(op)_i^2 - d^*(teor)_i^2], \quad (18)$$

gdje je  $d^*$  vektor recipro ne jedini ne elije.

Metoda dekompozicije cijele difrakcijske slike u širokom kutnom podru ju istovremeno razlu uje difrakcijsku sliku na pojedina ne difrakcijske linije i uto njava po etne parametre jedini ne elije ispitivanog uzorka. Metodu je prvi uveo Pawley<sup>128</sup> za analizu podataka dobivenih neutronsom difrakcijom, dok je Toraya<sup>125</sup> predložio istovjetnu metodu za slu aj rentgenske difrakcije. U okviru ovog rada parametri jedini ne elije uto njeni su korištenjem programa WPPF<sup>125,129</sup> (*engl.* Whole Powder Pattern Fitting, WPPF). Kao ulazni podatci za program WPPF, za ra unanje teorijskih položaja difrakcijskih linija u širokom kutnom podru ju, koriste se po etni parametri jedini ne elije, prethodno određeni

programom UNITCELL. Modeliranje profila difrakcijske linije u programu WPPF izvodi se pomoću u razdvojene funkcije Pearson VII ili razdvojene funkcije pseudo-Voigt. Položaj maksimuma difrakcijske linije,  $T_j$ , funkcija je parametra jedinične elipse i korigira se primjenom izraza<sup>125</sup>:

$$T(2_\theta) = t_1 + t_2 \tan \theta + t_3 \tan^2 \theta, \quad (19)$$

gdje su  $t_1, t_2, t_3$  parametri korekcije položaja maksimuma difrakcijske linije. Ostali parametri su također kutno ovisni i računaju se primjenom sljedećih izraza:

$$W(2_\theta) = (w_1 + w_2 \tan \theta + w_3 \tan^2 \theta)^{1/2} \quad (20)$$

$$A(2_\theta) = r_1 + r_2 / \sin \theta + r_3 / \sin^2 \theta, \quad (21)$$

$$R_l(2_\theta) = r_{l1} + r_{l2} \sin \theta + r_{l3} / \sin \theta, \quad (22)$$

$$R_h(2_\theta) = r_{h1} + r_{h2} \sin \theta + r_{h3} / \sin \theta, \quad (23)$$

$$y_l(2_\theta) = y_{l1} + y_{l2} 2_\theta, \quad (24)$$

$$n_h(2_\theta) = y_{h1} + y_{h2} 2_\theta. \quad (25)$$

Značenje pojedinih parametara u gore navedenim izrazima koji se upotrebljavaju programom WPPF dano je tablici 7. Intenzitet pozadinskog šuma može se izraziti kao polinom od kuta  $2_\theta$  određen izrazom:

$$B(2_\theta) = \sum_{k=1}^6 b_k \left[ \frac{4_\theta - (2_{\theta A} - 2_{\theta B})}{2_{\theta B} - 2_{\theta A}} \right]^k, \quad (26)$$

gdje su  $b_1, \dots, b_6$  parametri pozadinskog zračenja,  $2_{\theta A}$  i  $2_{\theta B}$  granice kutnog područja na visokom i niskom kutu difrakcijske slike. Drugi način opisivanja intenziteta pozadinskog šuma jest korištenjem trigonometrijske funkcije:

$$B(2_\theta) = b_1 + b_2 2_\theta + b_3 \sin \theta + b_4 \tan \theta. \quad (27)$$

Programom WPPF mogu se upotrebljavati i višekomponentne smjese tako da se prvo upotrebljavaju globalni parametri (zajednički za sve komponente), a potom pojedinačni parametri za svaku komponentu. Postupak variranja parametara metodom najmanjih kvadrata primjenjuje se sve dok se funkcija  $D$  ne svede na minimalnu vrijednost. Program WPPF kao rezultat daje upotrebne parametre jedinične elipse uzorka, listu reflektansa koja sadrži vrijednosti  $hkl, d, I/I_1$  i grafički prikaz opažene i izračunate difrakcijske slike polikristalnog uzorka i njihove razlike.

**Tablica 7.** Parametri koji se uto njavaju programom WPPF. Preuzeto iz literature<sup>125</sup>.

Globalni parametri	
$b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$	nivo pozadinskog zračenja
$K$	omjer intenziteta $K_1$ prema $K_2$
$e$	korekcija razlike $1-2$
$t_1, t_2, t_3$	korekcija pomaka maksimuma difrakcijske linije
Pojedinačni parametri za svaku komponentu	
$I_j$	integrirani intenzitet $j$ -tog maksimuma difrakcijske linije
$a, b, c, \dots$	parametri jedinične ćelije
$w_1, w_2, w_3$	širina profila difrakcijske linije na polovici visine
$a_1, a_2, a_3$	asimetrija maksimuma
$r_{l1}, r_{l2}, r_{l3}$	brzina smanjivanja intenziteta na strani niskog kuta
$l_1, l_2$	parametar na strani niskog kuta
$r_{h1}, r_{h2}, r_{h3}$	brzina smanjivanja intenziteta na strani visokog kuta
$h_1, h_2$	parametar na strani visokog kuta

### 3.2.2. Uto njavanje kristalne strukture polikristalnog materijala i kvantitativna fazna analiza pomoću Rietveldove metode

U novije vrijeme pored rješavanja kristalne strukture iz jediničnog kristala, sve više raste potreba za određivanjem kristalne strukture iz polikristalnog uzorka i u tom smjeru se razvijaju i nove metode rješavanja strukture. Neovisno o tome koja metoda rješavanja strukture iz polikristala se primjenjuje, rezultat je model strukture koji je najčešće samo približan, ili pak nepotpun. Posljednji korak u rješavanju strukture iz polikristala je kompletiranje i uto njavanje strukturnih parametara<sup>130</sup> Rietveldovom metodom.

Originalna Rietveldova metoda<sup>20</sup> razvijena je za uto njavanje kristalne i magnetske strukture materijala istraživanih neutronsom difrakcijom. Zamjenom profila Gaussove funkcije s modificiranim profilom Lorentzove funkcije, Malmros i Thomas<sup>131</sup> su originalni Rietveldov algoritam prilagodili podatcima dobivenima primjenom filmskih tehnika difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu. Uključivanjem atomskih faktora raspršenja, Lorentzovog polarizacijskog faktora, te korekcije na apsorpciju i K<sub>d</sub> dublet difrakcijskih linija, Young i sur.<sup>132</sup> su dalje unaprijedili Rietveldovu metodu za korištenje s podatcima difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu. Rietveldovom metodom se na temelju hipotetskog modela strukture rađuna teorijska difrakcijska slika, koja se potom uspoređuje s intenzitetima



difrakcijskih linija izmjerenih u "step-modu" snimanja difrakcijske slike. Pomoću metode najmanjih kvadrata radi se prilagodba cijele teorijske difrakcijske slike, izraunate na osnovi modela kristalne strukture, opaženoj difrakcijskoj slici. Veličina koja se minimizira metodom najmanjih kvadrata određena je izrazom<sup>130</sup>:

$$S_y = \sum_i w_i [y(op)_i - y(teor)_i]^2, \quad (28)$$

gdje je  $w_i$  težina mjerenja intenziteta pri  $i$ -tom koraku,  $y(op)_i$  opaženi intenzitet pri  $i$ -tom koraku,  $y(teor)_i$  izraunati intenzitet pri  $i$ -tom koraku, a sumiranje se provodi preko svih snimljenih točaka. Snimljena difrakcijska slika polikristalnog materijala može se zamisliti kao skup pojedinačnih difrakcijskih profila, od kojih je svaki okarakteriziran visinom, položajem maksimuma, širinom profila, repovima profila koji se polagano smanjuju s udaljenošću od položaja maksimuma te integriranom površinom profila proporcionalnoj Braggovom (difrakcijskom) intenzitetu  $I_K$  (indeks  $K$  označava Millerove indekse  $hkl$ ). Braggov intenzitet je proporcionalan kvadratu apsolutne vrijednosti strukturnog faktora,  $|F_K|^2$ . S druge strane, izraunati intenzitet pri  $i$ -tom koraku,  $y(teor)_i$ , određena je iz vrijednosti strukturnog faktora  $|F_K|^2$  izraunatog iz strukturnog modela sumiranjem izraunatih doprinosa Braggovih refleksa koji doprinose intenzitetu pri  $i$ -tom koraku i zbrajanjem intenziteta pozadinskog šuma:

$$y(teor)_i = s \sum_K L_K |F_K|^2 w(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}, \quad (29)$$

gdje je  $s$  faktor skale,  $K$  Millerovi indeksi,  $hkl$ ,  $L_K$  član koji sadrži Lorentzovu polarizaciju i faktor multipliciteta,  $w$  matematička funkcija profila,  $P_K$  funkcija preferirane orijentacije,  $A$  apsorpcijski faktor,  $F_K$  strukturni faktor  $K$ -tog Braggovog maksimuma, a  $y_{bi}$  intenzitet pozadinskog zračenja pri  $i$ -tom koraku.

Strukturni faktor,  $F_K$ , sadrži informacije o položaju i vrsti atoma na atomskim ravninama i određena je izrazom:

$$F_K = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + hy_j + hz_j)], \quad (30)$$

gdje je  $N_j$  udio ekvivalentnih položaja zaposjednutih atomom  $j$ ,  $f_j$  faktor raspršenja,  $x_j, y_j, z_j$  su frakcijske koordinate položaja atoma u jedinici ćeliji.

Faktor raspršenja,  $f_j$ , pokazuje međudjelovanje rentgenskih zraka i elektrona u atomu, te je određena izrazom:

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right], \quad (31)$$

gdje je  $f_0$  atomski faktor raspršenja,  $B$  Debye-Wallerov temperaturni faktor koji određuje količinu vibracije atoma oko položaja ravnoteže.

Metoda najmanjih kvadrata kao rezultat daje skup jednadžbi koje uključuju derivacije izraza unatih intenziteta,  $y(\text{teor})_i$ , a rješavaju se inverzijom normalne matrice,  $M_{jk}$ , određenim izrazom:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left\{ [y(\text{op})_i - y(\text{teor})_i] \frac{\partial^2 y(\text{teor})_i}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y(\text{teor})_i}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y(\text{teor})_i}{\partial x_k} \right) \right\}, \quad (32)$$

gdje su  $x_j, x_k$  parametri prilagodbe. Kako rezidualna funkcija nije linearna, konačno rješenje se dobiva iterativnim postupkom prema kojem su pomaci,  $\Delta x_k$ , određeni izrazom:

$$\Delta x_k = \sum_j M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial S_k}. \quad (33)$$

Izraza unati pomaci se potom primjenjuju na početne parametre, kako bi se dobio bolji strukturni model. Važno je uočiti da zbog nelinearne povezanosti parametara prilagodbe i intenziteta početni model strukture mora biti vrlo sličan početnom modelu strukture. U suprotnom, metoda najmanjih kvadrata neće postići globalni minimum, što znači da će krajnji rezultat divergirati, ili pak pokazivati lažan minimum.

U ovom doktorskom radu utvo njavanje strukture Rietveldovom metodom uz korištenje podataka rentgenske difrakcije u polikristalu provedeno je pomoću programa XPert HighScore Plus 2.1<sup>133</sup>. Programom XPert HighScore Plus 2.1 utvo njavaju se parametri pomoću kojih se rađuna difrakcijska slika, a to su: globalni parametri zajednički za sve faze prisutne u uzorku (pomak kuta  $2\theta$ , pomak visine uzorka, pozadinski šum), te pojedinačni parametri za svaku od prisutnih faza (faktor skale, preferirana orijentacija, korekcije na apsorpciju, ekstinkciju, poroznost, parametri jedinične ćelije, koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji, izotropni temperaturni faktor, zaposjednuta mjesta pojedinih atoma u jediničnoj ćeliji, te parametri profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta).

Idealna difrakcijska slika polikristala može se simulirati ako je poznata simetrija prostorne grupe, parametri jedinične ćelije, vrsta atoma, relativne koordinate atoma u

jedini noj eliji, zaposjedn a atoma, te atomski temperaturni faktori za sve kristalne faze prisutne u polikristalnom uzorku.

Kriterij prosudbe valjnosti uskla ivanja difrakcijskih slika odre en je faktorima  $R_p$  i  $R_{wp}$ , a dodatno je definiran Braggov faktor,  $R_B$ , koji pokazuje kvalitetu uskla ivanja difrakcijske slike za pojedinu fazu:

$$R_B = \frac{\sum |I(op)_K - I(teor)_K|}{\sum I(op)_K}, \quad (34)$$

i o ekivani faktor pouzdanosti,  $R_o$ , koji pokazuje kvalitetu snimljenih podataka:

$$R_o = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_{(op)_i}^2} \right]^{1/2}, \quad (35)$$

gdje je  $N$  ukupan broj mjernih to aka spektra, a  $P$  broj varijabilnih parametara. Snimljeni podatci koji imaju veliki pozadinski šum a mali intenzitet pokazuju ve e vrijednosti faktora  $R_o$ . Parametar dobrote prilagodbe (*engl.* Goodness of Fit, GoF) pokazuje omjer težinskog faktora profila i o ekivanog faktora pouzdanosti. Op enito, vrijednosti faktora  $R_p$  i  $R_{wp}$  moraju biti manje od 10 %, dok je idealna vrijednost parametra GoF, jednaka 1. Naj eš e korišteni pokazatelj preciznosti Rietveldove metode je standardna devijacija pojedinog varijabilnog parametra,  $\dagger_j$ :

$$\dagger_j = \left\{ M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i [y(op)_i - y(teor)_i]^2}{N - P + C} \right\}^{1/2}, \quad (36)$$

gdje je  $M_{jj}^{-1}$  dijagonalni element inverzne matrice, a  $C$  broj korištenih ograni enja. Standardna devijacija pojedinog varijabilnog parametra pokazuje iznos za koji se pojedini parametar može promijeniti, uz uvjet da se vrijednost faktora  $R_{wp}$  tijekom uto njavanja ne mijenja.

Glavne eksperimentalne sustavne pogreške pri primjeni Rietveldove metode mogu potjecati od preferirane orijentacije i loše statistike estica u polikristalnom uzorku. S druge strane, glavne teorijske sustavne pogreške mogu potjecati od neprimjerenog modeliranja funkcije profila i funkcije pozadinskog šuma, na ina rezanja repova funkcije profila, ali i od velikog stupnja korelacije izme u parametara koji se uto njavaju (npr. korelacija izme u faktora zaposjednu a i temperaturnog faktora, korelacija izme u parametara širine profila).

Obzirom da se Rietveldova metoda koristi za višefazne smjese, razvijena je i mogućnost primjene ove metode za kvantitativnu faznu analizu višefazne smjese. Hill i Howard su pokazali da je relativni težinski udio kristalne faze  $W_r$  u smjesi koja sadrži  $n$  faza, određen izrazom<sup>134</sup>:

$$W_r = \frac{S_r (ZMV)_r}{\sum_{j=1}^n S_j (ZMV)_j}, \quad (37)$$

gdje je  $S$  faktor skale u Rietveldovom utonjavanju,  $Z$  broj formulske jedinice u jedinici neto jedinice,  $M$  masa formulske jedinice,  $V$  volumen jedinice neto jedinice komponente  $i$  težinski udio se određuje. Sumiranje se provodi preko svih komponenta smjese. Pomoću Rietveldove metode može se odrediti i težinski udio amorfne faze u smjesi. Za to je potrebno već ispitivanju smjesi dodati poznatu količinu unutarnjeg kristalnog standarda,  $STD_{poznato}$ , i zatim pomoću Rietveldove metode odrediti njegov udio u toj novoj smjesi,  $STD_{izmjereno}$ . Udio faze u smjesi s amorfnom fazom dan je izrazom:

$$(W_r)_{korigirano} = W_r \frac{STD_{poznato}}{STD_{izmjereno}}, \quad (38)$$

a količina amorfne faze u početnom uzorku određuje se prema izrazu:

$$W_{amorfno} = 1 - \sum_{j=1}^n (W_j)_{korigirano}. \quad (39)$$

Prednost Rietveldove metode u kvantitativnoj faznoj analizi pred klasičnim metodama koje uzimaju u obzir doprinos samo jednog difrakcijskog maksimuma, temelji se na dvije činjenice: (i) svi maksimumi u difrakcijskoj slici se koriste u analizi, neovisno o stupnju preklapanja difrakcijskih linija, i (ii) neki u inicijalnom uzorku, poput preferirane orijentacije, uključeni su u račun.

### 3.2.3. Istraživanje mikrostrukture pomoću rentgenske difrakcije

Kada se govori o strukturi materijala vrlo je važno razlikovati pojmove kristalna struktura i mikrostruktura. Kristalna struktura materijala odnosi se na opis prosječnih položaja atoma unutar jedinice neto jedinice i definirana je vrstom rešetke i frakcijskim koordinatama atoma. S druge strane, mikrostruktura materijala definira se kao razmještaj faza i defekata unutar materijala nastalih uslijed djelovanja promjene temperature i/ili tlaka, deformacija ili obrade

materijala. Pri tome se faza definira kao područje u materijalu koje ima različitu kristalnu strukturu i/ili kemijski sastav. Ukoliko je pak narušena periodičnost kristalne strukture riječ je o prisutnosti defekata u strukturi (npr. točkasti defekti, nakupine točkastih defekata, dislokacije i pogreške u slaganju ravnina, granice između zrna iste strukture, granice između zrna različitih struktura-faza, granice između kristalne i amorfne strukture). Prema definiciji, mikrostruktura<sup>135</sup> materijala određena je veličinom, oblikom, raspodjelom i volumnim udjelom homogenih strukturnih područja i/ili veličinom, oblikom, raspodjelom, gustoćom i vrstom defekata kristalne rešetke i granicama između faza. Oportunito realni kristalni materijali okarakterizirani su vrlo različitom mikrostrukturom koja uvjetuje njihova fizikalna svojstva. Naime, može se reći da savršeni kristal (koji se proteže u svim smjerovima u beskonačnost) ne postoji upravo zbog konačnih dimenzija kristala.

Odstupanja od idealne kristalnosti, poput konačne veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) uzrokuju proširenje difrakcijskih linija na difrakcijskoj slici. Veličina kristalita je mjera za veličinu koherentno difraktirajućih domena. Zbog prisutnosti polikristalnih agregata veličina kristalita je pojam različit od veličine kristalita, koje se pak mogu sastojati od nekoliko različitih kristalita. Naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) definiraju se kao omjer deformacija objekta i idealne duljine objekta. U realnim kristalima razlikujemo ujednaena naprezanja koja uzrokuju izotropno širenje/sužavanje jedinične elipse. Takva vrsta naprezanja kristalne rešetke ne utječe na proširenje difrakcijskih linija, već samo na promjenu parametara jedinične elipse i pomak maksimuma difrakcijskih linija. S druge strane, neujednaena mikronaprezanja uzrokuju pomak atoma od njihovih idealnih položaja i dovode do proširenja difrakcijskih linija.

Analizom proširenja difrakcijskih linija može se dobiti informacija o mikrostrukтури materijala. Veličina kristalita manja od 100 nm, te mikronaprezanja uzrokovana točkastim defektima i dislokacijama mogu se uspješno odrediti korištenjem metode rentgenske difrakcije u polikristalu.

Profil difrakcijske linije je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog (istog) profila. Instrumentalni profil<sup>115</sup> je posljedica konačnih dimenzija upadnog snopa i njegove aksijalne divergencije, geometrijskih aberacija, konačne širine prijemne pukotine, krive optičke podešenosti snopa i spektralne disperzije rentgenskih zraka. S druge strane, isti profil ovisi o kristalnoj strukturi i volumenu istraživanog uzorka, veličini i obliku koherentno difraktirajućih domena (kristalitima), te o distorzijama i defektima kristalne rešetke. Analizom proširenja

difrakcijskih linija uzrokovanog veli inom kristalita i naprezanjima kristalne rešetke dobiva se informacija o mikrostrukturi ispitivanog materijala.

Da bi se odredili faktori koji uzrokuju proširenje profila snimljene difrakcijske linije, potrebno je razlučiti isti profil od instrumentalnog profila, odnosno napraviti dekonvoluciju difrakcijskog profila, a zatim analizirati samo isti profil. Najstarija metoda predložena za ekstrakciju istog difrakcijskog profila je Stokesova metoda dekonvolucije<sup>137</sup> koja koristi prikaz snimljenog, instrumentalnog i istog difrakcijskog profila u obliku Fourierovih redova, pri čemu se za instrumentalni profil odabiru difrakcijske linije standarda sa zanemarivim istim difrakcijskom profilom. Metoda dekonvolucije sastoji se u tome da se odrede Fourierovi koeficijenti snimljenog i instrumentalnog difrakcijskog profila, iz kojih se prema Fourierovom integralnom teoremu odrede koeficijenti istog difrakcijskog profila.

esto korištena mjera širine difrakcijske linije je integralna širina, određena izrazom<sup>136</sup>:

$$S = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta), \quad (40)$$

gdje je  $I(2\theta)$  integrirani intenzitet profila difrakcijske linije iznad profila pozadinskog šuma, a  $I_p$  visina maksimuma difrakcijske linije. Integralna širina je veličina koja pokazuje povezanost između veličine kristalita i mikronapreznja. Scherrer je matematičkim postupkom pokazao da je integralna širina povezana s veličinom kristalita preko izraza<sup>137</sup>:

$$S = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (41)$$

gdje je  $D$  prosječna veličina kristalita u smjeru normale na difrakcijske ravnine. S druge strane, Stokes i Willson su pokazali da vrijedi<sup>138,139</sup>:

$$S = 4e \tan \theta, \quad (42)$$

gdje je  $e$  mikronapreznje kristalne rešetke.

Metoda prema Warrenu i Averbachu<sup>140</sup> razvija profil difrakcijske linije u Fourierove redove i omogućava razdvajanje doprinosa veličine kristalita i napreznja kristalne rešetke proširenju difrakcijskog profila, pri čemu se doprinos napreznja opisuje Gaussovom funkcijom raspodjele. Uzimajući u obzir Lorentzovu funkciju za opisivanje raspodjele intenziteta Williamson i Hall<sup>141</sup> su razvili metodu istovremenog razdvajanja veličine kristalita i napreznja kristalne rešetke. Metoda daje grafički prikaz vrijednosti  $S(\cos \theta)^{-1}$  u ovisnosti o  $\sin \theta / \lambda$  pri čemu je odsjek pravca na ordinati jednak inverznoj vrijednosti veličine kristalita, a nagib pravca vrijednosti mikronapreznja kristalne rešetke.

Primjenom Rietveldove metode veli ina kristalita i naprezanja kristalne rešetke odre uju se iz dodatnog proširenja difrakcijske linije u odnosu na standard. Ovisnost širine maksimuma difrakcijske linije o kutu  $2\theta$  opisana je Cagliottijevom jednadžbom<sup>142</sup>:

$$H_K = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}, \quad (43)$$

gdje je  $H_K$  Cagliottijeva funkcija, a  $U$ ,  $V$ ,  $W$ , su parametri profila difrakcijske linije koji se uo njavaju Rietveldovom metodom. Program X Pert HighScore Plus 2.1 koristi Cagliottievu jednadžbu kao konvoluciju funkcija instrumentalnog i fizikalnog profila difrakcijskih linija. Ako se koristi profilna funkcija pseudo-Voigt ili Pearson VII, veli ina kristalita  $i$ -te faze,  $D_i$ , je u programu X Pert HighScore Plus 2.1 odre ena izrazom<sup>130</sup>:

$$D_i = \left( \frac{180}{f} \right) \frac{\{ \}}{(W_i - W_{std})^{1/2}}, \quad (44)$$

gdje je  $W_i$  parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija  $i$ -te faze,  $W_{std}$  parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija standarda. Mikronaprezanja kristalne rešetke  $i$ -te faze,  $e_i$ , odre ena su izrazom:

$$e_i = \frac{[(U_i - U_{std}) - (W_i - W_{std})]^{1/2}}{\frac{1}{100} \left( \frac{180}{f} \right) 4(2 \ln 2)^{1/2}}, \quad (45)$$

gdje su  $U_i$ ,  $W_i$  parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija  $i$ -te faze, a  $U_{std}$ ,  $W_{std}$  parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija standarda.

### 3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop<sup>143</sup> (TEM) je ure aj u kojem me udjelovanje elektrona visoke energije i uzorka služi za dobivanje informacija o morfologiji, kemijskom sastavu i strukturi materijala. Prvi transmisijski elektronski mikroskop konstruirao je njema ki fizi ar Ruska (1931).

Izvor elektrona u elektronskom mikroskopu je termionski top. Termionski top sadrži nit od W ili LaB<sub>6</sub> koja djeluje kao katoda, a nalazi se na negativnom potencijalu u odnosu na anodu. Ako se želi posti i bolja koherentnost snopa, kao izvor elektrona koristi se top koji radi na principu emisije poljem. Pomo u sustava elektrostatskih i magnetskih le a elektronska zraka se fokusira na vrlo tanak uzorak, djelomi no transparentan za elektrone. Dio elektrona prolazi kroz uzorak, a dio se difraktira što se koristi za dobivanje mikrografija i difrakcijskih

slika. Uz to nastaje emitirano rentgensko zračenje koje se koristi za elementarnu analizu ispitivanog uzorka. Glavni mehanizam koji stvara kontrast slike u TEM-u je difrakcijski kontrast, proizveden promjenom koeficijenta apsorpcije unutar različitih dijelova uzorka. Difrakcijski kontrast na slici se opaža umetanjem objektivne aperture u elektronski snop. Različiti načini stvaranja dvodimenzijskih, crno-bijelih slika određeni su veličinom i geometrijom objektivne aperture u zadnjoj žarišnoj ravnini le i e objektiva. Slika svijetlog polja nastaje ako se apertura smjesti tako da propušta samo transmitirane elektrone. S druge strane, slika tamnog polja nastaje namještanjem aperture tako da propušta samo difraktirane elektrone.

Pored klasičnog stvaranja slika tamnog i svijetlog polja, transmisijskom elektronskom mikroskopijom može se snimiti elektronska difrakcija s odabrane površine (*engl.* Selected Area Electron Diffraction, SAED), elektronska difrakcija konvergentnim snopom (*engl.* Convergent Beam Electron Diffraction, CBED), slika dobivena faznim kontrastom pri visokom razlučivanju (*engl.* High-Resolution TEM, HRTEM), dobiti kompozicijski kontrast, te napraviti energijski razlučujući rentgenska spektroskopija (*engl.* Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS) i spektroskopija gubitka energije elektrona (*engl.* Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS).

Razlučivanje TEM-a ograničeno je aberacijama le i a, divergencijom elektronskog snopa, te distorzijom slike ukoliko se radi pri niskim povećanjima. Funkcija prijenosa kontrasta karakteristika je elektronsko-optičkog sustava i ne ovisi o uzorku. To je funkcija koja opisuje fazni pomak elektronskog vala uzrokovanog sfernim aberacijama i defokusom le i e, a ovisi o valnoj duljini elektrona, sfernoj aberaciji i defokusu. Ako se radi u Scherzerovom uvjetu fokusiranja (negativna vrijednost defokusa) dobiva se optimalno fokusiranje za oslikavanje strukture uz dobar kontrast. To znači da je projekirani kontrast bitno proporcionalan negativnoj vrijednosti intenziteta odnosno tamna mjesta na slici dobivenoj pri visokom razlučivanju odgovaraju atomima u strukturi uzorka. Vrijednost razlučivanja TEM-a od 0,1 nm postiže se pri povećanju od  $10^6$  puta.

### 3.3.1. Elektronska difrakcija s odabrane površine

Za dobivanje elektronske difrakcije s odabrane površine uzorka<sup>143</sup>, središnja le i a transmisijskog elektronskog mikroskopa fokusira se na stražnju žarišnu daljinu objektivne le i e, pri čemu se snima difraktirani i transmitirani elektronski snop. Sekundarna središnja apertura smještena u ravnini slike koristi se za ograničavanje difrakcije na odabranu površinu



uzorka. Princip snimanja elektronske difrakcije u TEM-u temelji se na dobivanju uvećane slike uzorka na kojoj se pretragom odabire površina za difrakciju, te uključivanju difrakcijskog načina snimanja. Sferne aberacije objektivne leće ograničavaju SAED na radijus od  $10^{-4}$  cm. Kod većine materijala za male redove difrakcije elektrona od 100 keV, vrijednost kuta je  $\sim 1^\circ$ . Uzimajući u obzir geometriju elektronske difrakcije (slika 31) i Braggov zakon<sup>113</sup>, može se pokazati da vrijedi:

$$\sin \theta \sim \tan \theta \sim \frac{1}{2} \tan(2\theta). \quad (46)$$

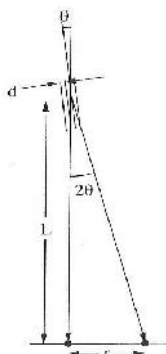
Iz geometrije na slici 31 dobiva se:

$$\tan 2\theta = \frac{r}{L}, \quad (47)$$

odnosno:

$$rd = \frac{1}{2}L, \quad (48)$$

gdje je  $L$  konstanta kamere. Jednadžba kamere pokazuje da se mjerenjem razmaka između difrakcijskih spotova,  $r$ , mogu odrediti udaljenosti između difrakcijskih ravnina,  $d$ .



**Slika 31.** Geometrija elektronske difrakcije. Duljina kamere,  $L$ , karakteristična je za optički sustav TEM-a. Preuzeto iz literature<sup>143</sup>.

### 3.3.2. Energijski razlučivanje i rentgenska spektroskopija

Energijski razlučivanje i rentgenska spektroskopija<sup>143</sup> je analitička metoda koja omogućuje identifikaciju i određivanje koncentracija kemijskih elemenata u uzorku na osnovi emisije karakterističnih rentgenskih zraka atoma uzorka pri neelastičnoj interakciji s upadnim snopom elektrona.

Ključan dio kvantitativne EDXS analize je prevođenje intenziteta rentgenskog zračenja u odgovarajuće koncentracije elemenata. U EDXS spektru intenziteti maksimuma rentgenskog zračenja koji odgovaraju različitim elementima u uzorku ovise o: (i) putu i energiji visokoenergijskih elektrona koji prolaze kroz uzorak, (ii) ionizacijskom udarnom presjeku elemenata, (iii) utjecaju fluorescencije, (iv) karakteristikama detektora. Specifična geometrija uzorka dozvoljava upotrebu aproksimacije tankog filma prema kojoj su faktori pretvorbe tretirani kao set konstanti. U aproksimaciji tankog filma, omjer između dva opažena intenziteta rentgenskog zračenja elemenata  $A$  i  $B$ ,  $I_A/I_B$ , proporcionalan je odgovarajućem omjeru težinskih udjela pojedinih elemenata,  $c_A/c_B$ .

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (49)$$

gdje je  $k_{AB}$  Cliff-Lorimerov faktor<sup>144</sup>, karakterističan za odgovarajući i ubrzavajući napon i detektorski sustav. U granicama aproksimacije tankog filma, intenzitet maksimuma raste sa smanjivanjem debljine uzorka. S druge strane, omjeri intenziteta se ne mijenjaju, pa gornja jednadžba ne ovisi o debljini uzorka.

EDXS analizom može se odrediti minimalni maseni udio elementa u iznosu od 0,1 %, te minimalna opažena masa u iznosu od  $\sim 10^{-20}$  g za sve elemente u rasponu od Na do Rh.

### 3.4. Spektroskopija pobude u emisije rentgenskih zraka pobudene esticama

Emisija rentgenskih zraka pobudena esticama (*engl.* Particle-Induced X-ray Emission, PIXE) je nedestruktivna metoda koja koristi bombardiranje uzorka ionima kako bi se postigla emisija rentgenskih zraka. PIXE metoda omogućava simultanu elementnu analizu krutina, tekućina ili uzoraka pripremljenih u obliku tankih filmova. Metodu je uveo S. Johannsson<sup>145</sup> (1970), a potom je dalje razvijao s kolegama Akselssonom i T. B. Johanssonom.

Korištenjem pobude protonskim snopom energije 1-3 MeV može se odrediti koncentracija elemenata u uzorku. Tijekom sudara protona s atomima u uzorku materijala dolazi do pobude i ionizacije atoma. Emisijom rentgenskih zraka karakterističnih za pojedini atom dolazi do relaksacije elektrona unutarnje ljuske. PIXE metoda temelji se na detekciji zračenja prijelaza K-ljuske za slaba lakih atoma ( $20 < Z < 50$ ), odnosno L-ljuske za

slu aj teških atoma ( $Z > 50$ ). Naime, energije ovih dvaju prijelaza su vrlo dobro razdvojene, što omogu uje razlikovanje prisutnosti emisijskih linija razli itih atoma u spektru. Nakon mjerenja PIXE spektra doprinos protona se normalizira na ukupnu dozu protona koju uzorak prima tijekom mjerenja. Broj fotona ispod odre enog maksimuma u spektru proporcionalan je koncentraciji odre enog elementa u uzorku. Zbog vrlo male energije prodiranja karakteristi nog rentgenskog zra enja elemenata manjeg atomskog broja, PIXE metoda se primjenjuje na elemente teže od natrija. Osjetljivost metode ovisi o atomskom broju elementa i iznosi 1 ppm za lake elemente (od Na do Cl), manje od 0,1 ppm za prijelazne metale, i  $\sim 10$  ppm za teške elemente.

### 3.5. Elektronska paramagnetska rezonancija

Elektronska paramagnetska rezonancija (*engl.* Electron Paramagnetic Resonance, EPR) je nedestruktivna analiti ka metoda koja se primjenjuje za analizu uzoraka koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. Elektronsku paramagnetsku rezonanciju je prvi opazio ruski fizi ar Zavoisky<sup>146</sup> (1944).

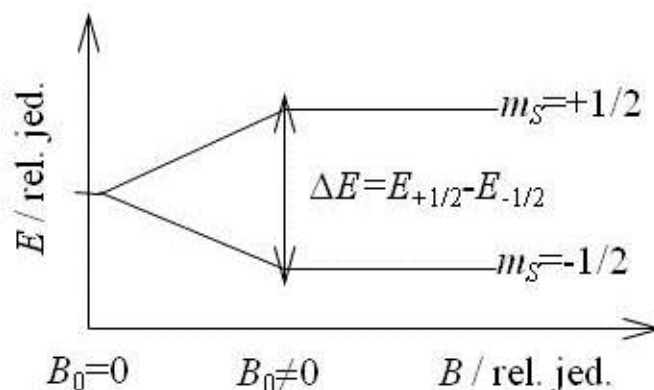
Teorijska osnovica metode polazi od elektrona koji posjeduju magnetski moment i spinski kvantni broj  $s=1/2$ , s magnetskim komponentama  $m_s=+1/2$  i  $m_s=-1/2$ . U prisutnosti vanjskog magnetskog polja elektronski magnetski moment se orijentira paralelno ( $m_s=-1/2$ ) ili antiparalelno ( $m_s=+1/2$ ) prema magnetskom polju. Pri tome paralelna orijentacija odgovara nižem energijskom stanju. Razlika izme u nižeg i višeg energijskog stanja odre ena je relacijom:

$$\Delta E = g_e \tilde{\mu}_B B_0, \quad (50)$$

gdje je  $g_e$  elektronski faktor,  $\tilde{\mu}_B$  Bohrov magneton, a  $B_0$  jakost magnetskog polja. Razdvajanje energijskih nivoa proporcionalno je jakosti magnetskog polja i shematski je prikazano na slici 32. Nespareni elektron se pomi e izme u dva energijska stanja tako da apsorbira ili emitira elektromagnetsko zra enje pri emu dolazi do pojave rezonancije. Primjenom osnovne jednadžbe EPR spektroskopije:

$$h\nu = g_e \tilde{\mu}_B B_0 \quad (51)$$

omogućen je velik broj kombinacija vrijednosti frekvencija i jakosti magnetskog polja. Ipak, većina EPR mjerenja izvodi se u mikrovalnom području od 9-10 GHz i magnetskom polju jakosti 0,35 T, tako da se mijenja frekvencija ili jakost vanjskog magnetskog polja.



**Slika 32.** Shematski prikaz mehanizma elektronske paramagnetske rezonancije.

U praksi, EPR mjerenja se najčešće izvode tako da se skupina paramagnetskih centara izloži mikrovalnom zračenju pri konstantnoj frekvenciji, uz mijenjanje jakosti vanjskog magnetskog polja. Pri tome se procijep između energetskih stanja  $m_s = +1/2$  i  $m_s = -1/2$  povećava sve dok se ne postigne vrijednost energije mikrovalova odnosno polje rezonancije. Tada se nespareni elektroni mogu pomicati između svojih dvaju spinskih stanja. Pri tome faktor proporcionalnosti,  $g$ , daje korisne informacije o komponentama. Za slučaj slobodnih elektrona faktor  $g$  iznosi 2,00232, a za organske radikale ima vrijednosti u rasponu od 1,99-2,01. Za prijelazne metale faktor  $g$  ima vrijednosti od 1,4-3,0. Kako prema Maxwell-Boltzmanovoj raspodjeli u stanju niže energije ima više elektrona, slijedi da je ukupna apsorpcija proporcionalna razlici donjeg i gornjeg energetskog stanja. EPR spektrometri sadrže fazno-osjetljive detektore, pa je stoga apsorpcijski signal prikazan kao prva derivacija. Osjetljivost EPR metode, definirana kao minimalni broj detektiranih spinova, ovisi o frekvenciji fotona. U pravilu, viša frekvencija spektrometra osigurava nižu granicu detekcije, a time i veću osjetljivost EPR metode.

### 3.6. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerov efekt je pojava rezonantne apsorpcije gamma zraka bez uzmarka atomskih jezgara. Mössbauerova spektroskopija je metoda pomoću koje se korištenjem gamma zraka, te kombinacijom Mössbauerovog efekta i Dopplerovog pomaka, istražuju hiperfina prijelazi između osnovnih i pobuđenih stanja unutar jezgre određenih izotopa. Efekt je otkrio njemački fizičar Mössbauer<sup>147</sup> (1957), koji je uočio da se odboj jezgre i Dopplerov efekt istovremeno mogu zanemariti ako su emiter i apsorber unutar kristalne rešetke ohlađeni na nisku temperaturu. Metoda se temelji na postavljanju vrstog uzorka u snop gamma zraka koji dolazi s radioaktivnog izvora koji sadrži Mössbauerov izotop, te mjerenju transmitiranog ili raspršenog zračenja pomoću odgovarajućeg detektora. Pri tome se izvor gamma zraka giba relativno prema uzorku na točno definiranom periodičnom načinu, čime se Dopplerovim efektom blago mijenja energija zračenja koje dolazi na uzorak.

Mössbauerova spektroskopija omogućava mjerenja nekoliko vrsta hiperfina međudjelovanja jezgre atoma: izomerni pomak, kvadrupolno razdvajanje i Zeemanov efekt.

Izomerni pomak u Mössbauerovom spektru nastaje uslijed međudjelovanja elektronskog oblaka i jezgre. Naime, u različitim energijskim stanjima jezgra ima različiti radijus, te Coulombova interakcija između elektronskog oblaka i jezgre utječe na energijska stanja jezgre. Ukoliko je takvo međudjelovanje malog iznosa, Mössbauerovom metodom se može izmjeriti izomerni pomak. Vrijednost izomernog pomaka<sup>148</sup> ovisi o elektronima koji popunjavaju podljusku  $s$ , te mogući zasjenjenjima uzrokovanim elektronima u podljuskama  $p$ ,  $d$ , i  $f$ . Izmjerena vrijednost izomernog pomaka omogućava određivanje stupnja valencije<sup>149</sup> apsorberajućeg atoma.

Elektrono kvadrupolno razdvajanje jezgre posljedica je međudjelovanja kvadrupola jezgre i kristalnog odnosno ligandnog polja. Mjerenjem vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja mogu se odrediti mjesta simetrije u kristalu ili vrsta liganada u molekularnoj strukturi.

Magnetsko hiperfino razdvajanje (Zeemanov efekt) uzrokovano je međudjelovanjem magnetskog momenta osnovnih i pobuđenih stanja jezgre s vanjskim ili unutarnjim magnetskim poljem. Razdvajanje nivoa ovisi o vrijednostima faktora  $g$  za osnovna i pobuđena stanja.

Općenito, izotopi pogodni za ispitivanja Mössbauerovog efekta moraju u pobuđenom stanju imati vrlo malu energiju, jer se gamma zračenje pri visokim energijama ne može apsorbirati "bez uzmarka" jezgara. Rezolucija metode određena je vremenom života

pobu enog stanja, i u pravilu, što je vrijeme života pobu enog stanja dulje, to je kvaliteta izmjerenih podataka ve a. Mössbauerov efekt se ne javlja u plinovima i teku inama, te u vrstima tvarima koje nemaju dovoljno jake me uatomske veze. Ograni enje Mössbauerove spektroskopije ogleda se u injenici da se mjerenja mogu izvoditi samo na uzorcima koji sadrže atome elementa koji pokazuje Mössbauerov efekt i to korištenjem izvora gamma zra enja to no odre enog radioaktivnog izotopa tog elementa. Najkorišteniji izotop je izotop  $^{57}\text{Fe}$  zbog izraženog Mössbauerovog efekta u ovom izotopu, ali i zbog velike raširenosti željeza u prirodi. Drugi po važnosti je izotop  $^{119}\text{Sn}$ , dok je uporaba ostalih izotopa puno manja.

### 3.7. Rentgenska apsorpcijska spektroskopija

Rentgenska apsorpcijska spektroskopija (*engl.* X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) zasniva se na mjerenju koeficijenta apsorpcije rentgenskih zraka za materijal u ovisnosti o energiji upadnog rentgenskog zra enja. Podru ja u apsorpcijskom spektru koja se dobivaju primjenom ove spektroskopije nazivaju se EXAFS (*engl.* Extended X-ray Absorption Fine Structure) i XANES (*engl.* X-ray Absorption Near Edge Structure).

EXFAS signal javlja se u energijskom podru ju fotona od 1000 eV iznad ionizacijskog potencijala za atom ispitivanog materijala i daje informacije o broju i vrsti susjednih atoma, njihovoj udaljenosti od odre enog atoma, te temperaturnim ili strukturnim odstupanjima njihovih položaja usljed promjene eksperimentalnih uvjeta. U tu se svrhu koristi oscilacijski dio apsorpcijskog koeficijenta iznad oštrog apsorpcijskog ruba. Spomenuta metoda primjenjuje se na kristalne, nanostrukturne i amorfne materijale, te teku ine i molekularne plinove.

Kada rentgenske zrake prolaze kroz homogeni medij dolazi do eksponencijalnog slabljenja intenziteta zra enja, pri emu se apsorpcijski koeficijent,  $\mu$ , za odre enu energiju fotona može odrediti iz relacije:

$$\sim = \ln(I/I_0)/d, \quad (52)$$

gdje je  $d$  debljina uzorka.

Slabljenje intenziteta rentgenskog zra enja uzrokovano je raspršenjem i apsorpcijom rentgenskog zra enja, te nastankom parova elektron-pozitivni ion. Dominantni proces kod apsorpcije rentgenskog zra enja za energije fotona ispod 100 keV je fotoefekt<sup>150</sup>, pri emu

dolazi do potpune apsorpcije fotona i prijenosa njegove energije na emitirani fotoelektron. Apсорpcijski koeficijent za fotoefekt se polako smanjuje porastom energije fotona. Kada energija fotona dosegne vrijednost ionizacijske energije duboke unutarnje ljuske atoma, javlja se vrlo oštri skok (apsorpcijski rub) koji definira novi apсорpcijski kanal. U području do 1000 eV iznad apсорpcijskog ruba precizno mjerenje apсорpcije pokazuje "finu" strukturu superponiranu na vrlo glatku energijsku ovisnost apсорpcije, odnosno EXAFS signal. Navedeni signal se javlja iznad apсорpcijskog ruba uvijek kada je apсорbiraju i atom neposredno okružen drugim atomima, a posljedica je valne prirode kona nog fotoelektronskog stanja. Naime, apсорpcijom rentgenskih zraka dolazi do emisije elektrona iz unutarnje ljuske, usljed ega je njegova kineti ka energija jednaka razlici izme u energije fotona  $E$  i energije vezanja unutar ljuske  $E_0$ . Prema kvantnoj teoriji taj fotoelektron može biti prikazan kao izlazni sferni val usmjeren prema pobu enom atomu. Valni vektor fotoelektrona odre en je izrazom:

$$Q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}. \quad (53)$$

Taj elektronski val je raspršen od susjednih atoma i novi valovi se superponiraju na inicijalni val, što rezultira u konstruktivnoj i destruktivnoj interferenciji valova. Takva područja u spektru koja se o ituju kao lokalni maksimumi i minimumi definiraju oscilacije EXAFS signala. Oscilacijski dio apсорpcijskog koeficijenta koji definira EXAFS signal odre en je izrazom:

$$\tilde{\mu}(Q) = \tilde{\mu}_0(Q)[1 + t(Q)], \quad (54)$$

gdje je  $Q$  valni vektor izba enog elektrona,  $\mu_0(Q)$  apсорpcijski koeficijent izoliranog atoma, a  $t(Q)$  "fina" struktura nastala zbog interferencijskog procesa. U eksperimentalnoj analizi EXAFS signala parametar  $t(Q)$  se dobiva oduzimanjem atomskog doprinosa apсорpcije,  $\mu_0(Q)$ , pomo u izraza:

$$t(Q) = [\tilde{\mu}(Q) - \tilde{\mu}_0(Q)] / \tilde{\mu}_0(Q). \quad (55)$$

Ako se razmatra doprinos od isklju ivo jednog raspršenja sa susjednih atoma, EXAFS signal se opisuje sumom sinusnih lanova u izrazu za valni vektor,  $Q$ . Pri tome svaki lan predstavlja doprinos sferne ljuske ekvivalentnih atoma na udaljenosti  $R_i$  od apсорbiraju eg atoma<sup>151</sup>:

$$t(Q) = \sum_i A_i(Q) \sin(2QR_i + u_i), \quad (56)$$

gdje je  $r_i$  fazni pomak atoma, a  $A_i$  amplitudni faktor određen izrazom:

$$A_i(Q) = \frac{N_i}{QR_i^2} S_0^2 F_i(Q) e^{(-2Q^2 B_i^2)} e^{-R_i r_i}, \quad (57)$$

gdje je  $N_i$  broj atoma u ljusci,  $S_0^2$  faktor redukcije amplitude koji opisuje u inak višeelektronskih pobuda pridruženih fotoelektrinom efektu u unutarnjoj ljusci atoma,  $F_i(Q)$  amplitudna funkcija,  $B$  Debye-Wallerov faktor koji ukazuje na termičku i strukturnu neuređenost u ljusci, a  $r_i$  srednji slobodni put fotoelektrona. Fourierovom transformacijom parametra ( $Q$ ) dobiva se funkcija radijalne raspodjele koja sadrži podatke o udaljenostima atoma u najbližim susjednim atomima. Međuatomske udaljenosti mogu se odrediti s vrlo velikom točnošću (nepouzdanost je ispod 1%). S druge strane, određivanje broja susjednih atoma i Debye-Wallerovog faktora ima manju točnost (~10%).

XANES signal odnosi se na spektralno područje od 50 eV iznad apsorpcijskog ruba. Naime, zbog malog raspona kinetičke energije (5-150 eV) amplituda raspršenja fotoelektrona je vrlo velika, pa su višestruka raspršenja dominantan mehanizam<sup>152</sup> u tom dijelu spektra. Analiza XANES signala pruža informaciju o oksidacijskom stanju određenog atoma u uzorku i lokalnoj simetriji njegovih praznih orbitala. Kao ulazni podatci koriste se informacije dobivene na temelju poznavanja oblika i energijskog pomaka izmjenjenog apsorpcijskog ruba. Prednosti analize XANES signala u odnosu na analizu EXAFS signala uključuju jednostavniji način mjerenja uzoraka (intenzivan signal u uskom spektralnom području), postojanje male temperaturne ovisnosti (snimanje spektra *in situ*), brži način snimanja, manju količinu uzorka potrebnu za snimanje i veću osjetljivost na kemijske informacije (oksidacijsko stanje, prijenos naboja). Klasične rentgenske cijevi nisu pogodne za ovu metodu jer imaju preusko područje valnih duljina rentgenskih zraka (ograničeno na područje emisije anode rentgenske cijevi) i preslabi intenzitet. Metoda je primjenjiva uz korištenje rentgenskog dijela spektra sinkrotronskog zračenja.

### 3.8. Difuzna reflektancijska spektroskopija

Difuzna reflektancijska spektroskopija<sup>153</sup> (*engl.* Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom spektralnom području je metoda koja istraživanjem elektrona vanjske ljuske prijelaznih metala daje informacije o koordinacijskom okruženju i oksidacijskom stanju iona prijelaznih metala u praškastim



uzorcima. Kada se polikristalni uzorak koji sadrži estice veličine 0,2-0,3 μm izloži izvoru zračenja dolazi do raspršenja svjetlosti koje može biti spekularno i difuzno. U slučaju difuznog raspršenja svjetlosti s polikristalnih uzoraka Kubelka i Munk su pokazali da je za beskonačno tanak uzorak difuzna reflektancija određena izrazom<sup>154</sup>:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}, \quad (58)$$

gdje je  $K$  apsorpcija uzorka, a  $S$  koeficijent raspršenja uzorka. Gornji izraz vrijedi u uvjetima difuznog monokromatskog zračenja, izotropnog raspršenja svjetlosti, niske koncentracije apsorbirajućih centara, jednolike raspodjele apsorbirajućih slojeva, odsutnosti fluorescencije, te za beskonačno malu debljinu slojeva. Reflektancija,  $R$ , eksperimentalno se mjeri kao omjer intenziteta svjetlosti reflektirane s površine polikristalnog uzorka i intenziteta svjetlosti reflektirane sa savršeno bijelog, referentnog standardnog materijala<sup>155</sup> (MgO, BaSO<sub>4</sub>, politetrafluoretilen). Referentni standardni materijali u spektralnom području ispod 250 nm pokazuju gubitke<sup>156,157</sup> u reflektanciji, pa se mjerenje u tom području valnih duljina smatra nepouzdanim. Kao izvori zračenja u DRS mjerenjima koristi se H<sub>2</sub> ili D lampa za ultraljubiasto spektralno područje (160-375 nm) i lampa sa žarnom niti od volframa za vidljivo i blisko infracrveno spektralno područje (350-2500 nm). Upotreba CCD (*engl.* Charge Couple Device) detektora u spektralnom području od 200 do 1100 nm omogućava snimanje cijelog spektra u jednom koraku.

Prisutnost širokih i preklapljenih difuznih vrpca predstavlja glavni nedostatak ove metode.

### 3.9. Fotoluminescencijska spektroskopija

Fotoluminescencijska spektroskopija<sup>158</sup> je jednostavna, nedestruktivna metoda koja koristi spontanu emisiju zračenja za opto-elektroniku i mehaniku (površine, granice između faza) karakterizaciju materijala.

Jednostavan eksperimentalan postav sastoji se od laserskog izvora zračenja koje se usmjerava na uzorak, leće koja usmjerava fotoluminescencijski snop na spektrofotometar i fotodetektor. Kada zračenje određene energije upadne na površinu uzorka dolazi do apsorpcije fotona i pobuđenja elektrona koja se mogu relaksirati, pri čemu se elektroni vraćaju u osnovno stanje. Fotoluminescencija je emitirano zračenje uzrokovano radijativnom

relaksacijom. Signal fotoluminescencije ovisi o gustoći i pobudi elektrona i određuje se intenzitetom upadnog zračenja. Velika selektivnost i osjetljivost metode omogućavaju određivanje diskretnih energijskih stanja. Ključni dio mjerenja predstavlja odabir lasera točno određene valne duljine. Obzirom da apsorpcija materijala ovisi o energiji zračenja, dubina prodiranja upadnog zračenja ovisi o valnoj duljini pobude. Odabir različitih valnih duljina zračenja omogućava istraživanje različitih područja uzorka. Signal fotoluminescencije se povećava kada su energija pobude i pobudeno stanje u rezonanciji. Budući da je fotoluminescencija posljedica optičkih prijelaza između različitih elektronskih stanja određene vrste iona, spektar fotoluminescencije daje točne informacije o prisutnosti i elektronskim energijskim nivoima određene vrste iona.

## § 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1. Materijali i metode korišteni u istraživanju cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

#### 4.1.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Uzorci cinkovoga aluminata dopiranoga manganom, s udjelima mangana od 0, 4,3, 7,6, i 11,7 at.% u odnosu na cink, pripremljeni su metodom sol-gel. Aluminijev *sec*-butoksid,  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , cinkov nitrat heksahidrat,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , i manganov nitrat heksahidrat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , otopljeni su u 2-butanolu,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Za pripravu svakog pojedinog uzorka otopina se miješala 24 h u zatvorenoj tikvici pri sobnoj temperaturi, uslijed čega je nastao gel. Gelovi su sušeni pri sobnoj temperaturi nekoliko dana, usitnjeni u prah, potom grijani do 800 °C brzinom od 10 °C/min., te zatim žareni pri toj temperaturi tijekom 2 h. Nakon toga uzorci su ohlađeni do sobne temperature u pećnici bez njezinog otvaranja.

#### 4.1.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima određene su PIXE spektroskopijom<sup>159</sup> korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim  $\text{Si}(\text{Li})$  detektorom rentgenskog zračenja. Analizirane su K-serije linije rentgenskog zračenja emitirane s tanke površine uzorka.

Oksidacijsko stanje kationa mangana u uzorcima određeno je EPR spektroskopijom, uz korištenje standardnog X-band EPR spektrometra (Bruker Elexys FT/CW 580). EPR spektri snimljeni su s amplitudom modulacije magnetskog polja od 0,3 mT pri frekvenciji od 100 kHz. Snaga mikrovalnog zračenja mijenjana je u širokom području (0,002-200 mW), a EPR spektri su snimljeni pri prvom harmoniku modulacijske frekvencije.

Pripremljeni praškasti uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim  $\text{Cu } K\alpha$  zračenjem. Za svaki pripremljeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (i) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (99,999 % čistost, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od 10 do 100° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog

određivanja parametra jedini neelije; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2_\theta$ ) u području  $2_\theta$  od  $10$  do  $140^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od  $7$  s po koraku, u svrhu određivanja strukture Rietveldovom metodom<sup>20</sup> i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametar jedini neelije određen je korištenjem programa PROFIT<sup>120</sup> i UNITCELL<sup>127</sup>, a uo njenom metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoću programa WPPF<sup>125,129</sup>. Uo njavanje strukture i istovremeno određivanje veličine kristalita i naprežanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je pomoću programa X'Pert HighScore Plus 2.1<sup>133</sup> uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Za sve atome u strukturi pretpostavljene su izotropne vibracije. U svrhu određivanja veličine kristalita i naprežanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čistoće, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice polumjera  $1 \mu\text{m}$ ) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Velicina kristalita u uzorku,  $D_i$ , i naprežanje kristalne rešetke u istom uzorku,  $e_i$ , određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

Strukturne osobine prirodnih uzoraka također su istražene transmisivskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabrane površine (SAED) pomoću elektronskog mikroskopa Jeol JEM-2100 s  $\text{LaB}_6$  niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od  $200$  kV. Energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (EDXS) određeni su kemijski sastav uzoraka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvučne deaglomeracije u etanolu nanešeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Za određivanje vrijednosti faktora  $k$  u EDXS analizi korišten je isti cinkov aluminat kao standardni referentni materijal.

## 4.2. Materijali i metode korišteni u istraživanju cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

### 4.2.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Uzorci istog cinkovoga aluminata i cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem, s udjelima titanija od 0, 1,8, 3,8, 5,4 i 11,6 at.% u odnosu na aluminij, priprema se sol-gel metodom. Odgovaraju i molni omjeri aluminijevoga *sec*-butoksida,  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ , i titanijevoga tetra *n*-butoksida,  $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ , dodani su otopini isopropanola,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , i etil-acetoacetata,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Svaka priprema je otopina miješana je tijekom 1 h prije nego li joj je dodana željena količina otopine  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u isopropanolu (priprema odvojeno). U pripremi titanijem dopiranih uzoraka konačnoj otopini je dodan suvišak otopine  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kako bi se omogućila kompenzacija naboja, zbog zamjene iona  $\text{Al}^{3+}$  ionima  $\text{Ti}^{4+}$ . Za pripravu svakog pojedinog uzorka krajnja dobivena otopina se miješala 24 h u zatvorenoj tikvici pri sobnoj temperaturi, a zatim je izlivena u Petrievu posudu. Nakon 2 dana došlo je do geliranja. Gelovi su sušeni pri sobnoj temperaturi nekoliko dana, usitnjeni, potom grijani u peći do  $800\text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , i žareni na toj temperaturi tijekom 2 h. Nakon žarenja uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja.

### 4.2.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Koncentracije pojedinih elementa u pripremljenim uzorcima određene su PIXE spektroskopijom<sup>159</sup>, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim Si(Li) detektorom rentgenskog zračenja.

Pripremljeni uzorci su okarakterizirani difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim  $\text{Cu K}\alpha$  zračenjem. Za svaki pripremljeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (i) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (99,999 % čist, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od 10 do  $100^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 5 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinice; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od 10 do  $140^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 6 s po koraku, u svrhu utvrđivanja strukture Rietveldovom metodom<sup>20</sup> i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinice određeni korištenjem programa PROFIT<sup>120</sup> i UNITCELL<sup>127</sup>, a utvrđeni su metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom

području pomoću programa WPPF<sup>125,129</sup>. Utvrđivanje struktura prirodnih uzoraka i istovremeno određivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1<sup>133</sup>. Rietveldovo utvrđivanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Pretpostavljene su izotropne vibracije za sve atome u strukturi. U svrhu određivanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čistote, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne čestice polumjera 1 μm) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veličina kristalita u uzorku,  $D_i$ , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku,  $\epsilon_i$ , određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

Mikrostruktura i struktura prirodnih uzoraka također je istražena transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabrane površine (SAED). Energijski razlika pomoću rentgenskom spektroskopijom (EDXS) određeno je kemijski sastav uzoraka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvučne deaglomeracije u etanolu raspršeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Tako prirodni uzorci istraživani su korištenjem mikroskopa Jeol JEM-2100 s LaB<sub>6</sub> niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od 200 kV. Za određivanje vrijednosti faktora  $k$  u EDXS analizi korišten je isti materijal kao standardni referentni materijal.

Oksidacijsko stanje kationa titanija određeno je EPR spektroskopijom, uz korištenje standardnog X-band EPR spektrometra (Bruker Elexys FT/CW 580) opremljenog s helijevim kriostatom konstantnog protoka. EPR spektri snimani su u temperaturnom području od sobne temperature do 4 K u širokom području magnetskog polja (600 mT), uz najveću osjetljivost spektrometra na 80 i 10 K.

Za prirodne praškaste uzorke cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem po prvi put su izvršena optička mjerenja apsorpcije i reflektancije u UV-vis području, te mjerenja fotoluminescencije.

Spektri optičke difuzne reflektancije (DRS) snimljeni su pomoću UV-vis spektrometra Perkin Elmer Lambda 35 opremljenog s integracijskom sferom. Podatci su prikupljeni u spektralnom području od 200 do 1100 nm u koracima od 1 nm. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat, BaSO<sub>4</sub>. Izmjerena reflektancija transformirana je u funkciju remisije,  $F(R)$ , korištenjem funkcije Kubelka-Munk<sup>154</sup>:  $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$ , gdje je  $R$  reflektancija uzorka za danu valnu duljinu UV-vis spektra.

Mjerenja fotoluminescencije uzoraka izvršena su korištenjem XeCl ekscimer lasera Lambda Physik (valna duljina 308 nm, širina pulsa 20 ns, energija pulsa 100 mJ, brzina ponavljanja pulsa 5 Hz). Laserski snop presjeka  $2 \times 1 \text{ cm}^2$  bio je usmjeren okomito na površinu praškastog uzorka smještenog na mikroskopskom staklu. Transmitirano fotoluminescencijsko zračenje sakupljeno je pomoću kabela s optičkim vlaknima i izmjereno pomoću spektrometra Avantes AvaSpec 3648. Nominalna spektralna rezolucija ovog spektrometra u spektralnom području od 200 do 1100 nm iznosila je 0,8 nm. Prikupljanje podataka izvršeno je u vremenu od 4 s uz 5 ponavljanja. Izmjereni spektralni podatci korigirani su obzirom na spektralni odaziv optičkog sistema. U tu je svrhu korištena funkcija korekcije<sup>160</sup>, određena pomoću deuterij-halogenke lampe.

### 4.3. Materijali i metode korišteni u istraživanju barijevoga aluminata dopiranoga europijem

#### 4.3.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Uzorci barijevoga aluminata i barijevoga aluminata dopiranoga europijem s udjelima europija od 0, 4,9 i 8,7 at.% u odnosu na barij, prire eni su hidrotermalnom metodom. Za pripravu uzoraka korišteni su sljede i kemijski spojevi: aluminijev nitrat nonahidrat,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , barijev nitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , europijev nitrat heksahidrat  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina monohidrat,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i amonijak,  $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$  (25 %). Otopine aluminijevoga nitrata, barijevoga nitrata i europijevoga nitrata prire ene su otapanjem odgovaraju ih soli u deioniziranoj (Milli-Q) vodi. Prire ene otopine su pomiješane u stehiometrijskim omjerima, te homogenizirane miješanjem kroz 30 minuta uz dodatak 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilne kiseline. Sve otopine prire ene su pri pH 10, podešenim dodatkom 25 %  $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ . Taloženje je provedeno u autoklavima pri temperaturi od 170 °C tijekom 24 h. Dobiveni talozi su odvojeni od matrice centrifugiranjem, isprani deioniziranom vodom, te sušeni pri temperaturi od 60 °C. Ovako prire eni prekursori su grijani u pe i do 1100 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min., te žareni na toj temperaturi tijekom 4 h. Nakon toga uzorci su ohla eni do sobne temperature u pe i bez njezinog otvaranja.

#### 4.3.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima odre ene su PIXE spektroskopijom<sup>159</sup>, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodi kim Si(Li) detektorom rentgenskog zra enja<sup>159</sup>.

Oksidacijsko stanje europija u prire enim uzorcima odre eno je <sup>151</sup>Eu-Mössbauer spektroskopijom. <sup>151</sup>Eu-Mössbauer spektri uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem snimljeni su pomo u transmisijskog Mössbauer spektrometra WissEl (MR-260A, MA-260, DFG-500) pri temperaturi od 77 K, uz korištenje <sup>151</sup>Sm/<sup>151</sup>SmF<sub>3</sub> izvora (5,8 GBq). Emitirano Mössbauerovo gamma zra enje snage 21,5 keV detektirano je pomo u proporcionalnog broja a. Dopplerova brzina kalibrirana je mjerenjem <sup>57</sup>Fe-Mössbauer spektra folije <sup>57</sup>Fe. Vrijednosti izomernog pomaka za prire ene uzorke dane su u odnosu na EuF<sub>3</sub> pri sobnoj temperaturi.



Dodatno određivanje oksidacijskog stanja europija u priređenim uzorcima, određivanje udaljenosti između dopirajućeg (Eu) i susjednih atoma, te koordinacijskog broja dopirajućeg atoma izvršeno je pomoću rentgenske apsorpcijske spektroskopije, tj. analizom XANES i EXAFS signala. Mjerenja su izvršena korištenjem rentgenskog zračenja na liniji BL 10 elektronskog sinkrotrona DELTA u Dortmundu, Njemačka, snage 1,5 GeV i rentgenskog zračenja na mjernoj stanici BM 20 elektronskog sinkrotrona ESRF (*engl.* Electron Synchrotron Radiation Facility) u Grenobleu, Francuska, snage 6 GeV. Provedeno je ispitivanje apsorpcije na Eu  $L_3$ -rubu (6977 eV) za priređene uzorke  $BaAl_2O_4$  dopirane europijem, te za standarde  $Eu_2O_3$  i staklo dopirano kationima  $Eu^{2+}$  i  $Eu^{3+}$  u jednakim udjelima. Rentgenski apsorpcijski spektri su mjereni u transmisijskom modu uz korištenje ionizacijskih komora punjenih dušikom kao detektorima za mjerenje upadnog i transmitiranog zračenja, te u fluorescencijskom modu uz korištenje Si detektora i višekanalnog digitalnog pulsni procesora. Eksperimentalni postav uzorka i detektora u odnosu na snop rentgenskog zračenja omogućavao je istovremeno mjerenje apsorpcije u transmisijskom i fluorescencijskom modu.

Priređeni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim  $Cu K\alpha$  zračenjem. Za svaki priređeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (i) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim molibdenom (99,999 % čistotom, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od  $10$  do  $100^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinice; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od  $5$  do  $120^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu utvrđivanja strukture Rietveldovom metodom<sup>20</sup> i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinice određeni su korištenjem programa PROFIT<sup>120</sup> i UNITCELL<sup>127</sup>, a utvrđeni su metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoću programa WPPF<sup>125,129</sup>. Utvrđivanje strukture i istovremeno određivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1<sup>133</sup>. Rietveldovo utvrđivanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Pretpostavljene su izotropne vibracije za sve atome u strukturi. U svrhu određivanja veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čistotom, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne čestice polumjera  $1 \mu m$ ) kao standard za instrumentalno

proširenje difrakcijskih linija. Veličina kristalita u uzorku,  $D_i$ , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku,  $e_i$ , određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

## 4.4. Materijali i metode korišteni u istraživanju barijevoga aluminata dopiranoga kromom

### 4.4.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Uzorci barijevoga aluminata i barijevoga aluminata dopiranoga kromom s udjelima kroma od 0, 3,2 i 6,3 at.% u odnosu na aluminijski, pripremljeni su hidrotermalnom metodom. Postupak pripreme ovih uzoraka slijedio je postupak korišten za dobivanje uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem. Za pripremu uzoraka korištene su sljedeće kemikalije: aluminijski nitrat nonahidrat,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , barijev nitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , kromov nitrat nonahidrat  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina monohidrat,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i amonijak,  $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$  (25 %). Otopine aluminijevoga nitrata, barijevoga nitrata i kromovoga nitrata pripremljene su otapanjem odgovarajućih soli u deioniziranoj (Milli-Q) vodi. Pripremljene otopine su pomiješane u stehiometrijskim omjerima, te homogenizirane miješanjem kroz 30 minuta uz dodatak 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilne kiseline. Sve otopine pripremljene su pri pH 10, podešenim dodatkom 25 %  $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ . Taloženje je provedeno u autoklavima pri temperaturi od 170 °C tijekom 24 h. Dobiveni talozi su odvojeni od matrice centrifugiranjem, isprani deioniziranom vodom, te sušeni pri temperaturi od 60 °C. Ovakvo pripremljeni prekursori su žareni pri temperaturi od 1100 °C tijekom 4 h. Brzina zagrijavanja i od sobne temperature do 1100 °C bila je 10 °C/min. Nakon provedenog žarenja uzorci su ohlađeni do sobne temperature u pećnici bez njezinog otvaranja.

### 4.4.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima određene su PIXE spektroskopijom<sup>159</sup>, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim Si(Li) detektorom rentgenskog zračenja.

Određivanje oksidacijskog stanja kroma u pripremljenim uzorcima, udaljenosti između dopirajućeg (Cr) i susjednih atoma, te koordinacijskog broja dopirajućeg atoma izvršeno je pomoću rentgenske apsorpcijske spektroskopije, tj. analizom XANES i EXAFS signala. Mjerenja su izvršena korištenjem rentgenskog zračenja na liniji BL 10 elektronskog sinkrotrona DELTA u Dortmundu, Njemačka, snage 1,5 GeV i rentgenskog zračenja na mjernoj stanici BM 20 elektronskog sinkrotrona ESRF (*engl.* Electron Synchrotron Radiation Facility) u Grenobleu, Francuska, snage 6 GeV. Provedeno je ispitivanje apsorpcije na Cr K-

rubu (5989 eV) za pripreme uzorke  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopirane kromom, te za standarde  $\text{BaCrO}_4$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Rentgenski apsorpcijski spektri su mjereni u fluorescencijskom modu uz korištenje Si detektora i višekanalnog digitalnog pulsno procesora. Mjerenja apsorpcije na Cr-K rubu u transmisijskom modu za uzorke  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dopirane kromom i  $\text{BaCrO}_4$  nisu povoljna jer su energije Cr K-ruba i Ba  $L_1$ -ruba identične (5989 eV). To dovodi do superpozicije signala apsorpcije Cr K-ruba i Ba  $L_1$ -ruba za ove uzorke što predstavlja veliki problem za analizu podataka. Za mjerenje EXAFS signala u transmisijskom modu korištene su ručno napravljene ionizacijske komore. Fluorescencijski XANES signal dobiven je uz pomoć Si diode i digitalnog pulsno procesora.

Pripremljeni uzorci su okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu K $\alpha$  zračenjem. Za svaki pripremljeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (i) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim molibdenom (99,999 % čist, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od 10 do  $100^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinice ćelije; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) u području  $2\theta$  od 5 do  $120^\circ$  s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu utvrđivanja strukture Rietveldovom metodom<sup>20</sup> i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinice ćelije određeni su korištenjem programa PROFIT<sup>120</sup> i UNITCELL<sup>127</sup>, a utvrđeni su metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoću programa WPPF<sup>125,129</sup>. Utvrđivanje strukture i istovremeno određivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1<sup>133</sup>. Rietveldovo utvrđivanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma, te uz pretpostavku izotropnih vibracija za sve atome u strukturi. U svrhu određivanja veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čist, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice polumjera 1  $\mu\text{m}$ ) kao unutarnji standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veličina kristalita u uzorku,  $D_i$ , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku,  $\epsilon_i$ , određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

## § 5. REZULTATI I RASPRAVA

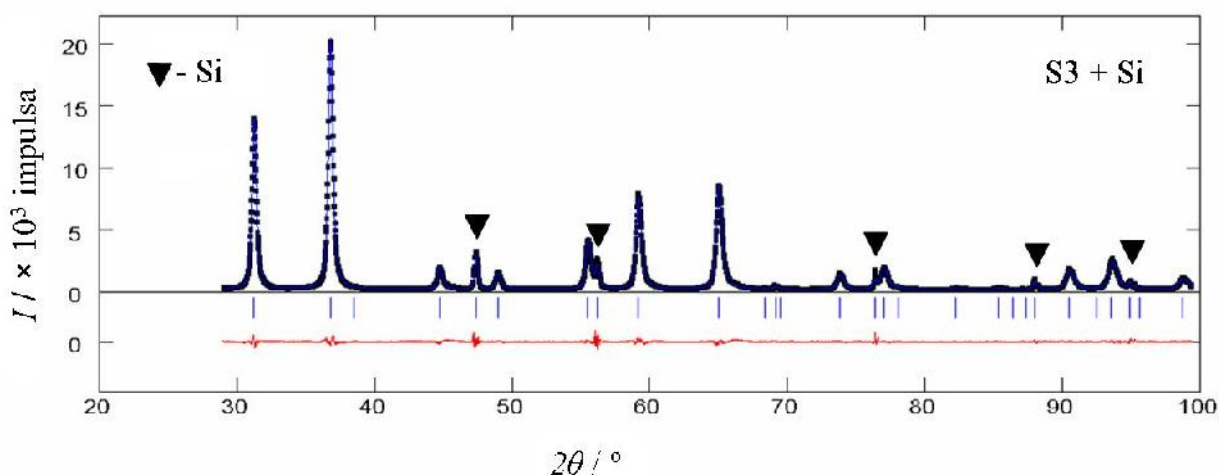
### 5.1. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Polikristalni uzorci istog cinkovoga aluminata ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) i cinkovoga aluminata dopiranoga manganom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi pripremljeni uzorci, S0-S3, imaju kubnu strukturu prostorne grupe<sup>6</sup>  $Fd\bar{3}m$ . U pripremljenim uzorcima nisu zamijećene dodatne faze. Za sve pripremljene uzorke izvršeno je određivanje i utvrđivanje parametra jedinične ćelije. Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima određeni PIXE spektroskopijom i vrijednosti utvrđenog parametra jedinične ćelije prikazani su u tablici 8. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka S3 prikazan je na slici 33.

**Tablica 8.** Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima određeni PIXE spektroskopijom i utvrđeni parametar jedinične ćelije,  $a$ , za pojedine uzorke.  $R_p$  i  $R_{wp}$  su faktori slaganja<sup>121</sup> koji opisuju kvalitetu utvrđivanja. Literaturna vrijednost parametra  $a$  za isti  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  prikazana je za usporedbu.

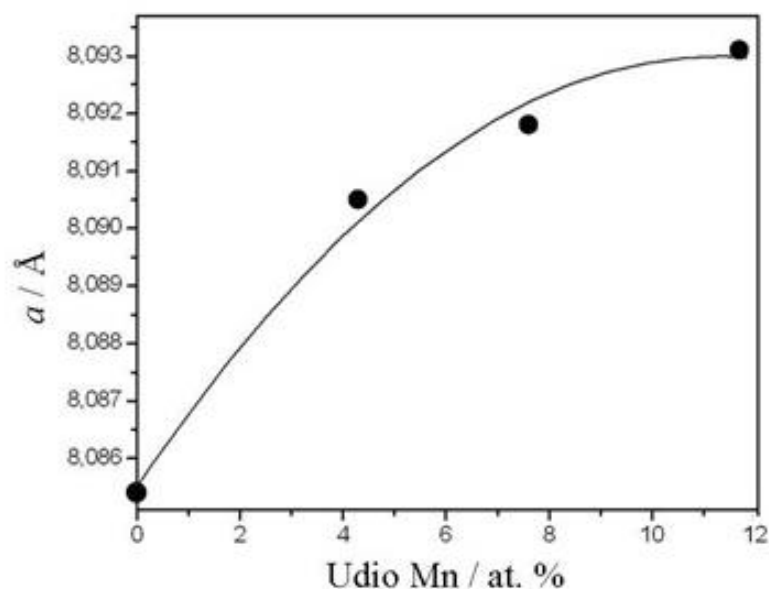
Uzorak	Udio Mn / at.%	$R_p$	$R_{wp}$	$a / \text{Å}$
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4^*$	0	-	-	8,086(1)
S0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
S1	4,3(2)	0,054	0,078	8,0905(5)
S2	7,6(4)	0,064	0,080	8,0918(2)
S3	11,7(6)	0,075	0,095	8,0931(2)

\*Podatak citiran iz literature<sup>47</sup>.



**Slika 33.** Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka S3 s dodanim praškastim Si kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Si označene su crnim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim trokutom, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izračunatog intenziteta označena je crvenom linijom.

Parametar jedinićne ćelije,  $a$ , gornje faze povećavao se s porastom udjela mangana u pripremljenim uzorcima (slika 34) što je bilo u skladu s očekivanjima.



**Slika 34.** Promjena parametra jedinićne ćelije,  $a$ , gornje faze dopiranoga manganom u ovisnosti o udjelu Mn u uzorcima S0-S3.

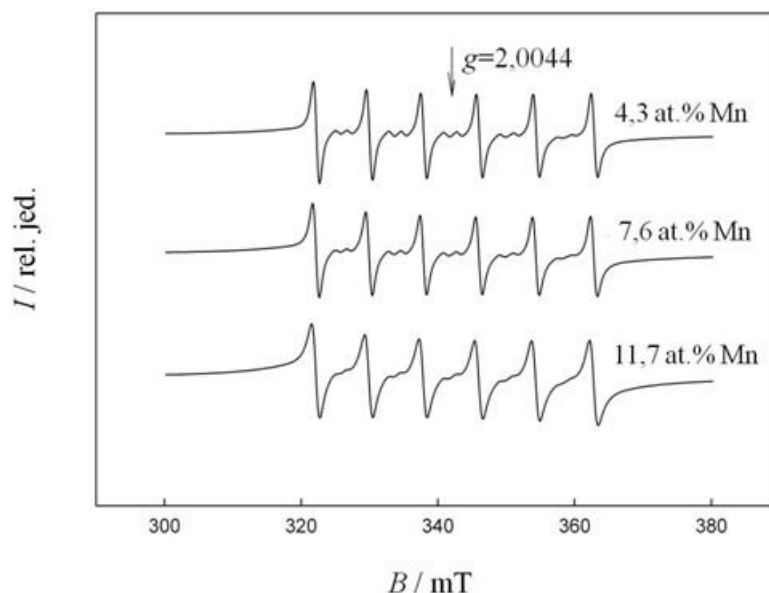
Naime, vrijednosti ionskih radijusa kationa  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $Mn^{2+}$  u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji (tablica 9) ukazivale su na to da ugradnja kationa  $Mn^{2+}$  na mjesto kationa  $Zn^{2+}$  dovesti do povećanja parametra  $a$ . Pored toga, poznato je da se u spinelima dvovalentni kationi mogu ugraditi i na oktaedarska kationska mjesta, zamjenjuju i katione  $Al^{3+}$ . U slučaju ugradnje kationa  $Mn^{2+}$  na mjesta kationa  $Al^{3+}$  također bi dovelo do povećanja parametra jedinične ćelije, jer je radijus oktaedarski koordiniranog kationa  $Mn^{2+}$  veći od radijusa oktaedarski koordiniranog kationa  $Al^{3+}$ .

**Tablica 9.** Radijusi kationa  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ .  
Preuzeto iz literature<sup>161</sup>.

Kation	Radijus kationa / Å	
	Koordinacija IV	Koordinacija VI
$Zn^{2+}$	0,600	0,740
$Al^{3+}$	0,390	0,535
$Mn^{2+}$	0,660	0,830

Iz navedenog slijedi da se samo na osnovi povećanja parametra jedinične ćelije cinkovoga aluminata (ganita) ne može jednoznačno zaključiti na koje se mjesto u strukturi ganita ugradio kation mangana pri dopiranju. Dodatne informacije o mehanizmu ugradnje kationa  $Mn^{2+}$  u strukturu ganita dobivene su iz detaljnih istraživanja pomoću EPR spektroskopije. EPR spektri uzoraka S1-S3 snimljeni su pri sobnoj temperaturi i prikazani su na slici 35.

Prisutnost šest linija u području oko faktora  $g=2,0044$  ukazivala je na to da je u dopiranim uzorcima mangan prisutan kao kation  $Mn^{2+}$  i da su kationi  $Mn^{2+}$  smješteni na mjestima aksijalne simetrije<sup>51</sup>.

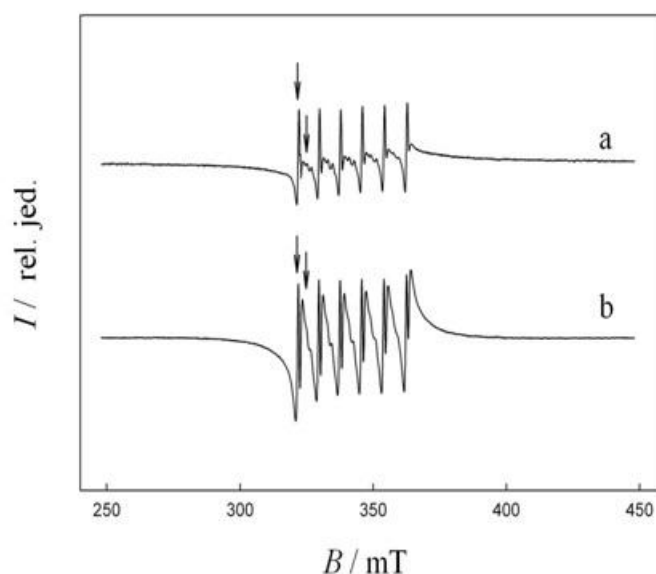


**Slika 35.** EPR spektri uzoraka S1-S3 snimljeni pri sobnoj temperaturi.

Snimljeni EPR spektar za svaki pojedini uzorak sastojao se od šest hiperfinskih linija ( $m_S = \pm 1$ ,  $m_I = 0$ ) jakog intenziteta i deset zabranjenih hiperfinskih linija ( $m_S = \pm 1$ ,  $m_I = \pm 1$ ) slabog intenziteta, a koje odgovaraju kationu mangana s  $I=5/2$ <sup>162,163</sup>. Zabranjene linije opažaju se kao dubleti slabog intenziteta, smješteni između glavnih šestetnih linija. Njihova pojava uzrokovana je perturbacijama drugog stupnja koje uključuju efekte cijepanja aksijalnog polja  $D$ <sup>163</sup>. Prisutnost takvih linija ukazuje na mogućnost pojave distorzije koja smanjuje simetriju kubične strukture i doprinosi smještanju kationa  $Mn^{2+}$  na oktaedarska kationska mjesta. S druge strane, prisutnost kationa  $Mn^{2+}$  na tetraedarskim kationskim mjestima okarakterizirana je značajnim doprinosom simetričnog šestetnog spektra. U ranijim istraživanjima<sup>163,164</sup> ugradnje kationa  $Mn^{2+}$  u sličan sustav ( $MgAl_2O_4$ ), predložena je ugradnja kationa  $Mn^{2+}$  na tetraedarska kationska mjesta koja su blago distordirana na što je ukazivala prisutnost zabranjenih prijelaza u EPR spektru. Složeni karakter snimljenih EPR spektara ganita dopiranoga manganom (slika 35) razjašnjen je primjenom matematičkog oduzimanja EPR spektra uzorka s manjim udjelom Mn od EPR spektra uzorka s većim udjelom Mn.

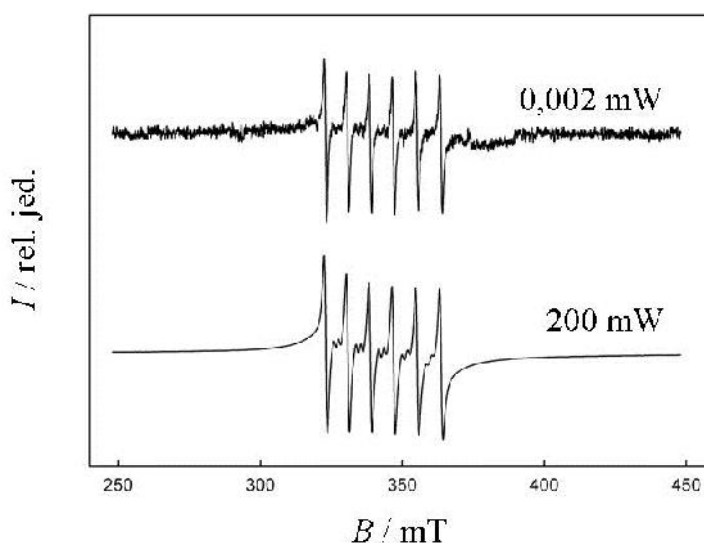


Odgovaraju i rezidualni spektri za dva slučaja oduzimanja: (a)  $EPR_{(7,6 \text{ at.}\% \text{ Mn})} - EPR_{(4,3 \text{ at.}\% \text{ Mn})}$ , (b)  $EPR_{(11,7 \text{ at.}\% \text{ Mn})} - EPR_{(4,3 \text{ at.}\% \text{ Mn})}$  prikazani su na slici 36. Prisutnost grupa uskih i širokih linija ukazuje na to da se EPR spektar uzoraka ganita dopiranoga manganom sastoji od dvije komponente koje potječu od dvije različite paramagnetske ione. Opažene spektralne komponente mogu se povezati s kationima  $Mn^{2+}$  prisutnim na tetredarskim i oktaedarskim mjestima u kristalnoj strukturi ganita dopiranoga manganom. Štoviše, intenziteti spektralnih komponenta pokazali su ovisnost o udjelu kationa  $Mn^{2+}$  na dvama kristalografskim mjestima.



**Slika 36.** Rezidualni EPR spektri ganita dopiranoga manganom: a)  $EPR_{(7,6 \text{ at.}\% \text{ Mn})} - EPR_{(4,3 \text{ at.}\% \text{ Mn})}$ , b)  $EPR_{(11,7 \text{ at.}\% \text{ Mn})} - EPR_{(4,3 \text{ at.}\% \text{ Mn})}$ . Strelice označavaju grupe uskih i širokih linija u rezidualnom spektru.

Zbog mogućnosti da dvije paramagnetske ione pokazuju različita vremena relaksacije spin-rešetka,  $T_1$ , provedena su istraživanja EPR spektara ganita dopiranoga manganom pri različitim iznosima snaga mikrovalova,  $P$  (slika 37).

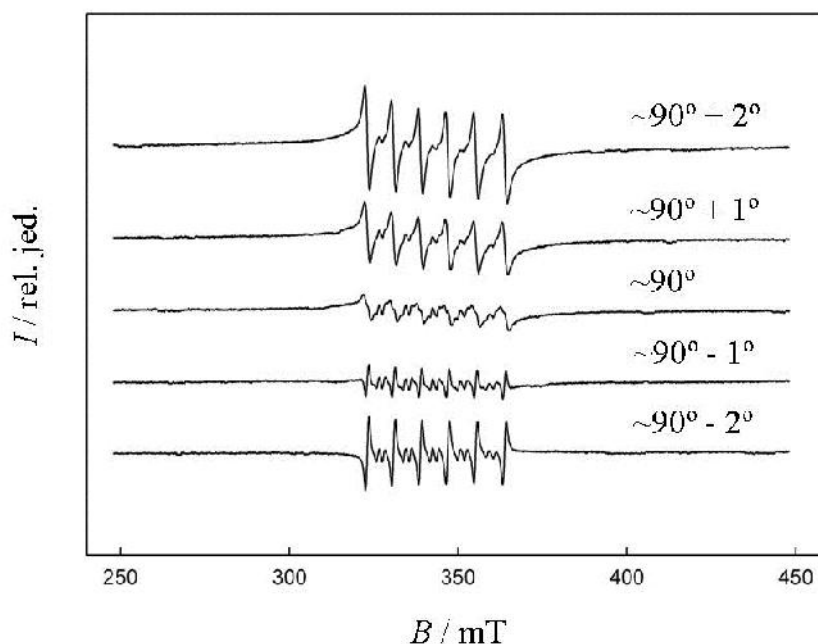


**Slika 37.** EPR spektri uzorka S1 opaženi pri razli itim snagama mikrovalne saturacije, skalirani na istu vrijednost amplitude.

Slika 37 prikazuje razli ite snimke EPR spektara uzorka S1 u uvjetima vrlo niske ( $P=0,002$  mW) i vrlo visoke ( $P=200$  mW) snage saturacije mikrovalova. Efektivne širine linija dozvoljnih prijelaza u sekstetnom spektru pokazuju promjenu od  $pp \sim 0,8$  mT na  $pp \sim 1,8$  mT što ukazuje na prisutnost paramagnetskih estica s razli itim ponašanjem mikrovalne saturacije. U složenom spektru sekstet oštrijih linija ima znaajan doprinos pri nižoj mikrovalnoj snazi, dok sekstet širih linija pokazuje znaajan doprinos pri visokoj mikrovalnoj snazi. Zabranjene linije nisu pokazale promjenu u proširenju efektivne poluširine ( $pp, zabr. \sim 0,8$  mT), ak ni pri visokoj mikrovalnoj snazi.

Kako bi se postiglo mogu e razdvajanje seksteta oštarih linija i seksteta širokih linija u EPR spektru, pretpostavljeno je da se može o ekivati pojava male razlike u kutnom faznom pomaku amplitude modulacijskog signala za navedene spektre u blizini faznog pomaka od  $\sim 90^\circ$  (za koji je modulacijski signal izvan faze). Prema metodi prijenosa saturacije EPR signala<sup>165,166</sup>, apsorpcijski signal opažen pri prvom harmoniku modulacijske frekvencije ( $M=100$  kHz) pokazuje maksimalni intenzitet kad je u fazi s modulacijskom frekvencijom paramagnetske estice koja ima kratko efektivno relaksacijsko vrijeme spin-rešetka,  $T_1$  ( $2M \ll 1/T_1$ ). Minimalni intenzitet i promjena predznaka takvog signala o ekuje se u blizini modulacijskog signala koji nije u fazi (pri faznom pomaku od  $\sim 90^\circ$ ). Slika 38 prikazuje EPR

spektre uzorka S1 snimljene u koracima od  $1^\circ$  u blizini modulacijskog signala koji nije u fazi (na  $\sim 90^\circ$ ).



**Slika 38.** EPR spektri uzorka S1 opaženi pri različitim faznim pomacima modulacijskog signala u blizini faznog kuta za koji je modulacijski signal izvan faze (na  $\sim 90^\circ$ ).

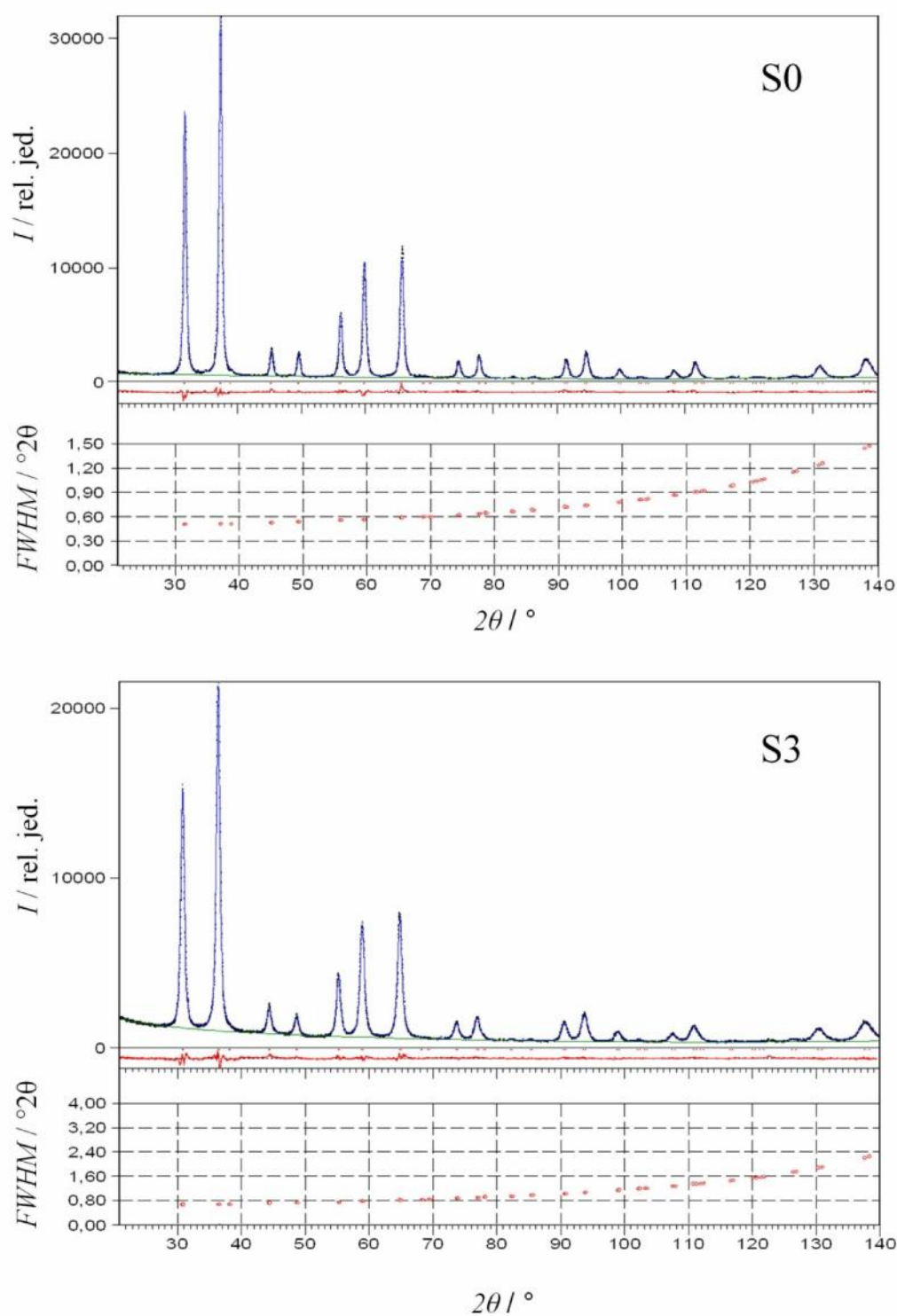
Dominantan doprinos šesteta širokih linija opažen je u području oko  $2^\circ$  iznad faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi, dok je dominantan doprinos šesteta širokih linija (s maksimalnim intenzitetom zabranjenih linija) opažen u području oko  $2^\circ$  ispod faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi. Takvi rezultati u skladu su sa složenim karakterom snimljenih EPR spektara. Izmjereni spektar posljedica je prisutnosti dviju paramagnetskih estica s različitim efektivnim relaksacijskim vremenima spin-rešetka. Iz navedenog slijedi da su spektralne komponente povezane s ugradnjom kationa  $Mn^{2+}$  na dva različita kristalografška mjesta. Opaženi šestet uskih linija sa zabranjenim linijama karakterističan je za katione  $Mn^{2+}$  na oktaedarskim mjestima<sup>163,164</sup>. Štoviše, veći omjer intenziteta zabranjenih i dopuštenih linija, opažen u ovom slučaju, u odnosu na isti omjer u uobičajenom spektru (faznom spektru za  $Mn^{2+}$  na tetraedarskim mjestima), omogućuje to nije određivanje parametra cijepanja,  $D$ . Parametar cijepanja,  $D$ , određen je pomoću izraza<sup>163</sup>:

$$\frac{I_f}{I_a} = \frac{512}{15} \left( \frac{35}{4} - m^2 + m \right) \left( \frac{D}{g_s H} \right)^2. \quad (59)$$

Korištenjem omjera intenziteta zabranjenih i dozvoljenih prijelaza ( $I_f/I_a=0,203$ ), za  $m=-3/2$  i liniju u magnetskom polju jakosti 330,8 mT, dobivena je vrijednost  $D=10,2$  mT. S druge strane, zna ajno slabljenje intenziteta zabranjenih linija u sekstetu širokih linija pripisano je ugradnji kationa  $Mn^{2+}$  na tetraedarska mjesta u strukturi ganita. Provedena mjerenja ukazuju na kra a efektivna relaksacijska vremena spin-rešetka,  $T_1$ , i ve u širinu linija ( $\rho_{pp} \sim 1,8$  mT) za katione  $Mn^{2+}$  ugra ene na tetraedarska mjesta nego li za katione  $Mn^{2+}$  ugra ene na oktaedarska mjesta.

Dobiveni rezultati EPR spektroskopskih istraživanja pokazali su prisutnost dviju spektralnih komponenti u uzorcima ganita dopiranoga manganom. Ove EPR spektralne komponente razlu ene su na osnovi razli itih efektivnih relaksacijskih vremena spin-rešetka. Spektroskopska svojstva tih komponenata u EPR spektru pripisana su spektru kationa  $Mn^{2+}$  ugra enima na dva razli ita mjesta u strukturi ganita, tj. na tetraedarska i oktaedarska mjesta.

Kristalne strukture uzoraka S0-S3 uto njene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za uto njavanje strukture nedopiranog ganita, S0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase<sup>47</sup>. Strukturni model za uto njavanje strukture uzoraka S1-S3, modeliran je u skladu s rezultatima EPR spektroskopije. Model je uklju ivao strukturu ganita u kojoj je dio tetraedarski koordiniranih kationa  $Zn^{2+}$  i dio oktaedarski koordiniranih kationa  $Al^{3+}$  zamijenjen kationima  $Mn^{2+}$ . Postupak uto njavanja struktura uzoraka S0-S3 uklju ivao je uto njavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedini ne elije,  $a$ , parametra položaja kisika,  $u$ , i temperaturnih parametara za sve atome. U uto njavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri ( $B_{iso}$ ). U uzorcima S1-S3 izotropni temperaturni faktori kationa koji dijele isto kationsko mjesto u ganitnoj fazi dopiranoj manganom ograni eni su tako da se tijekom uto njavanja mijenjaju istovjetno. Parametri zaposjednu a kationa ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  i  $Al^{3+}$  na mjestu A i  $Mn^{2+}$  na mjestu B) odre eni su variranjem vrijednosti parametra inverzije,  $\eta$ , unutar ograni enja koje je održavalo fizikalno i kemijski smislen sastav uzoraka. Analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim uto njavanjem pokazala je da su svi prire eni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog uto njavanja za uzorke S0 i S3 i analiza proširenja difrakcijskih linija prikazani su na slici 39.



**Slika 39.** Rezultati Rietveldovog uto njanja za uzorke S0 i S3. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a izra unati intenzitet plavom linijom. Razlika izme u ta dva intenziteta ozna ena je crvenom linijom. Za pojedini uzorak prikazana je i promjena širine difrakcijske linije na polovici visine maksimuma ( $FWHM$ ) s promjenom Braggovog kuta.

Uto njeni strukturni parametri uzoraka S0-S3 prikazani su u tablici 10.

**Tablica 10.** Rezultati Rietveldovog uto njavanja za uzorke S0-S3.

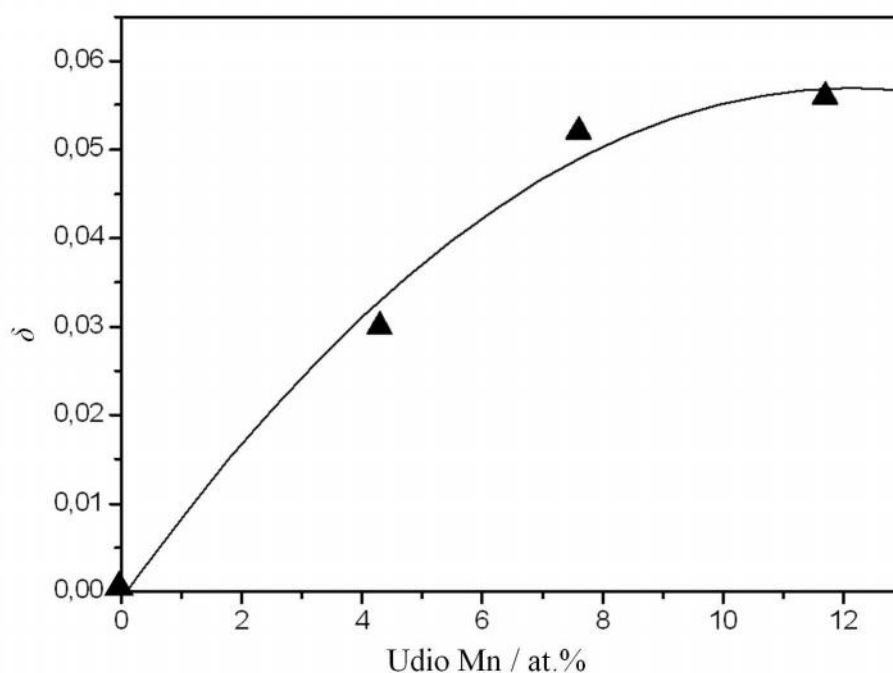
Uzorak	$R_{wp}$	At. položaj	Wyckoffov položaj	Zaposjednu e	$x=y=z$	$B_{iso} / \text{Å}^2$	
S0	0	0,059	<sup>IV</sup> A	8a	1 Zn	0,1250	0,97(2)
			<sup>VI</sup> B	16d	1 Al	0,5000	0,29(3)
			O	32e	1 O	0,2644(1)	0,53(5)
S1	0,030	0,056	<sup>IV</sup> A	8a	0,013 Mn + 0,957 Zn + 0,030 Al	0,1250	1,13(2)
			<sup>VI</sup> B	16d	0,015 Mn + 0,985 Al	0,5000	0,58(2)
			O	32e	1 O	0,2645(1)	0,96(3)
S2	0,052	0,056	<sup>IV</sup> A	8a	0,024 Mn + 0,924 Zn + 0,052 Al	0,1250	0,67(2)
			<sup>VI</sup> B	16d	0,026 Mn + 0,974 Al	0,5000	0,41(2)
			O	32e	1 O	0,2645(1)	0,63(4)
S3	0,056	0,060	<sup>IV</sup> A	8a	0,061 Mn + 0,883 Zn + 0,056 Al	0,1250	0,91(2)
			<sup>VI</sup> B	16d	0,028 Mn + 0,972 Al	0,5000	0,52(2)
			O	32e	1 O	0,2646(1)	1,14(5)

Rezultat analize proširenja difrakcijskih linija (tablica 11) pokazao je da dopiranje manganom uzrokuje smanjenje volumno usrednjene veličine zrna,  $D_V$ , od 18,1(1) za uzorak nedopiranoga ganita S0 do 13,5(1) nm za dopirani uzorak S3. S druge strane, naprezanje kristalne rešetke,  $e$ , povećavalo se s porastom udjela Mn u uzorcima od 0,07(1) za S0 do 0,21(1) % za S3.

**Tablica 11.** Rezultati analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke S0-S3 dobiveni Rietveldovim uto njavanjem.

Uzorak	Udio Mn / at.%	$D_V / \text{nm}$	$e / \%$
S0	0	18,1(1)	0,07(1)
S1	4,3(2)	17,4(1)	0,12(1)
S2	7,6(4)	14,9(1)	0,17(1)
S3	11,7(6)	13,5(1)	0,21(1)

Uzorak nedopiranoga ganita, S0, ima strukturu normalnog spinela ( $\delta = 0$ ), dok uzorci S1-S3 imaju vrijednosti parametra inverzije,  $\delta$ , različite od nule, koje rastu s porastom udjela mangana u uzorcima (slika 40).



**Slika 40.** Ovisnost parametra inverzije,  $u$ , o udjelu mangana u uzorcima S0-S3.

Opažen je mali porast parametra položaja kisika,  $u$ , s povećanjem udjela mangana u dopiranim uzorcima. Udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima uzoraka S0-S3 prikazane su u tablici 12. Malo povećanje dimenzija strukturnih tetraedara i oktaedara uzrokovalo je porast parametra jedinjenja uzoraka ganita dopiranoga manganom.

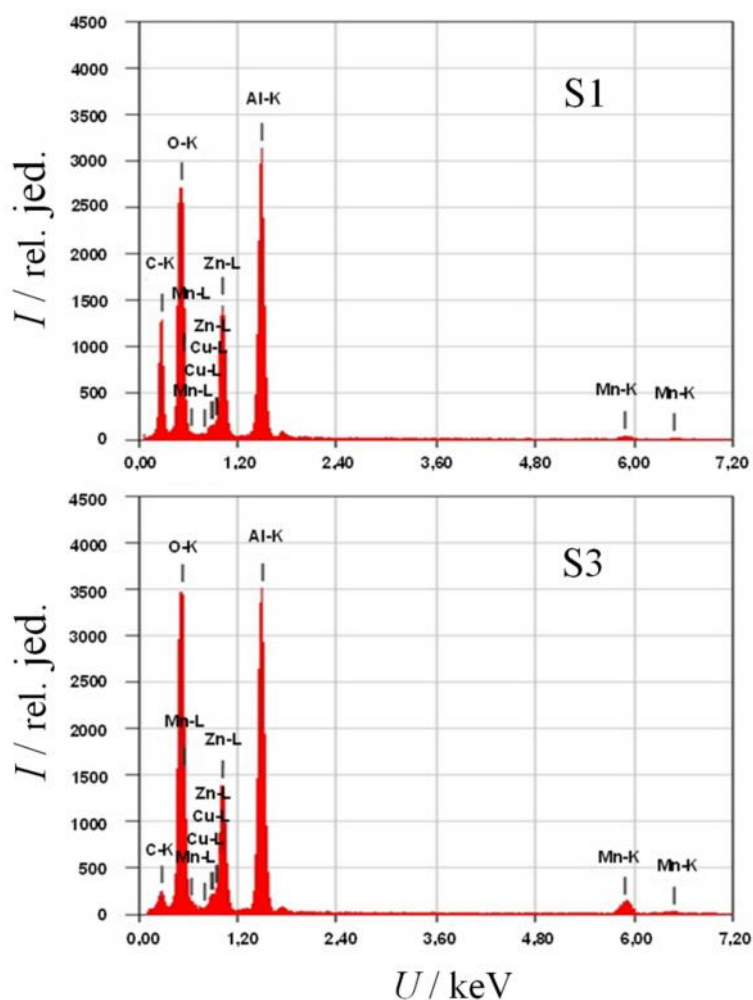
**Tablica 12.** Me uatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima u uzorcima ganita dopiranoga manganom.

Uzorak	Udio Mn / at.%		Me uatomska udaljenost metal-kisik / Å	
			Tetraedar	Oktaedar
S0	0	0	1,953(1)	1,913(1)
S1	4,3(2)	0,030	1,955(1)	1,913(1)
S2	7,6(4)	0,052	1,956(1)	1,914(1)
S3	11,7(6)	0,056	1,957(1)	1,914(1)

Parametri zaposjednu a kationskih mjesta u uzorcima ganita dopiranoga manganom su pokazali da u strukturi uzorka S1, 3 at.% Mn zaposjeda oktaedarska mjesta, a 1,3 at.% Mn

zaposjeda tetraedarska mjesta. U uzorku S2, 5,2 at.% Mn zaposjeda oktaedarska mjesta, a 2,4 at.% Mn zaposjeda tetraedarska mjesta, dok u uzorku S3, 5,6 at.% Mn zaposjeda oktaedarska mjesta, a 6,1 at.% Mn zaposjeda tetraedarska mjesta. Takvi rezultati u skladu su sa snimljenim EPR spektrom prikazanim na slici 36 a), koji pokazuje prisutnost kationa  $Mn^{2+}$  na oktaedarskim mjestima, i sa spektrom prikazanim na slici 36 b) koji pokazuje prisutnost kationa  $Mn^{2+}$  na tetraedarskim mjestima u strukturi ganita dopiranoga manganom.

Transmisijska elektronska mikroskopija potvrdila je nanokristalnost prire enih uzoraka. Kemijski sastav uzoraka S1-S3 tako er je istražen EDXS spektroskopijom. Karakteristi ni EDXS spektri uzoraka S1 i S3 prikazani su na slici 41.

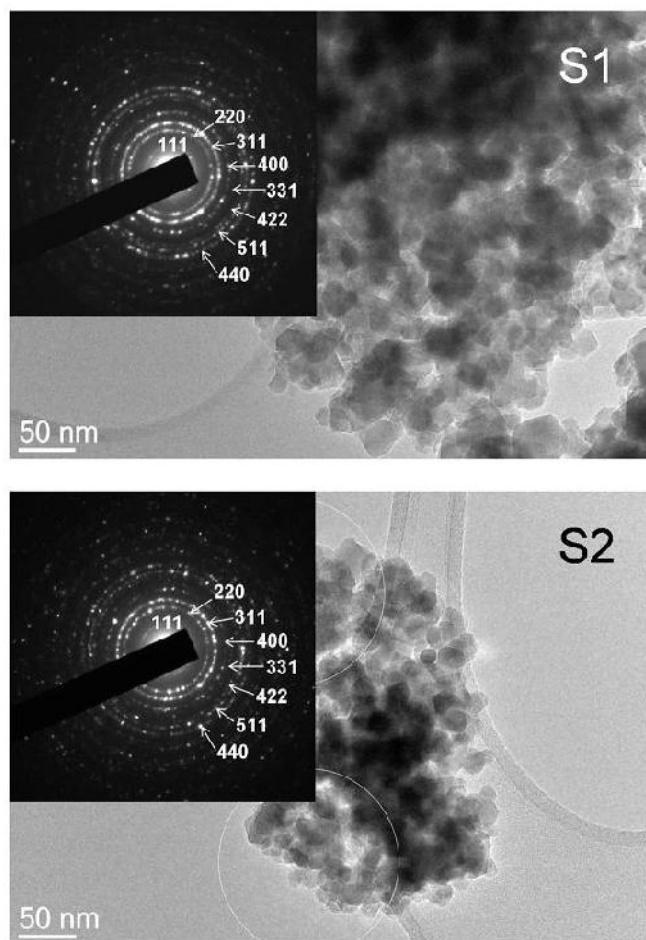


**Slika 41.** EDXS spektri uzoraka S1 i S3.



Maksimumi prisutni u EDXS spektrima potje u od Ni rešetke i Cu nosa a uzorka u TEM-u. Kvantitativna analiza uzoraka S1-S3, dobivena EDXS spektroskopijom, korištenjem nedopiranog  $ZnAl_2O_4$  kao unutarnjeg standarda, pokazala je da sastav uzoraka S1-S3 odgovara rezultatima PIXE analize, unutar eksperimentalne pogreške.

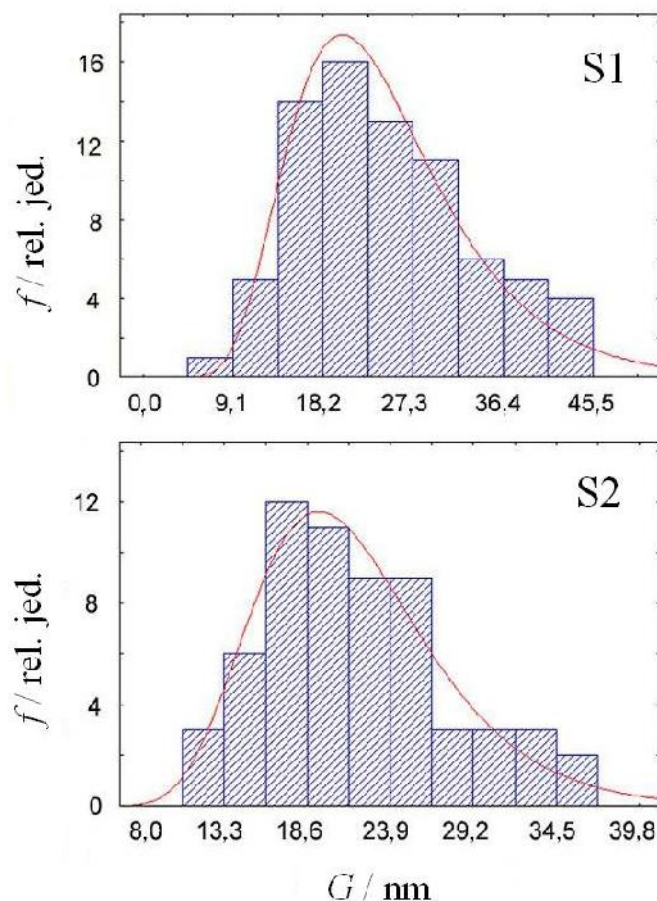
Slike svijetlog polja dobivene transmisijskom elektronskom mikroskopijom pokazale su da svi pripremljeni uzorci sadrže jednoliko oblikovane čestice promjera ~15-20 nm (slika 42).



**Slika 42.** Slike svijetlog polja uzoraka S1 i S2. Odgovarajuće slike elektronske difrakcije s odabrane površine za uzorke S1 i S2 prikazane su u umetcima.

Elektronska difrakcija s odabrane površine pokazala je da difrakcijske slike uzoraka S1 i S2 sadrže difrakcijske prstenove koji pripadaju isključivo spinelnoj strukturi (umetci na slici 42)

što potvrđuje da se mangan ugradio u strukturu ganita. Nije uočena prisutnost dodatnih faza. Odgovarajuće raspodjele veličina zrna za uzorke S1 i S2 prikazane su na slici 43.



**Slika 43.** Raspodjela veličina zrna u uzorcima S1 i S2 dobivena iz odgovarajućih snimaka svjetlog polja prikazanih na slici 42.

Raunski je ustanovljeno da veličine zrna slijede log-normalnu raspodjelu. Kvaliteta usklađivanja procijenjena je korištenjem testa vjerojatnosti  $\chi^2$  i testa prema Kolmogorovu i Smirnovu<sup>167</sup>. Ovakav rezultat u skladu je s činjenicom da raspodjela veličina zrna u nanokristalnim uzorcima općenito pokazuje log-normalnu raspodjelu<sup>168,169,170</sup>. Vrijednosti veličina zrna,  $G$ , u uzorcima S0-S3 određene usklađivanjem eksperimentalne raspodjele veličina zrna dobivene transmisijskom elektronskom mikroskopijom i log-normal funkcije prikazane su u tablici 13. Standardna odstupanja određena su matematički tijekom procesa usklađivanja.

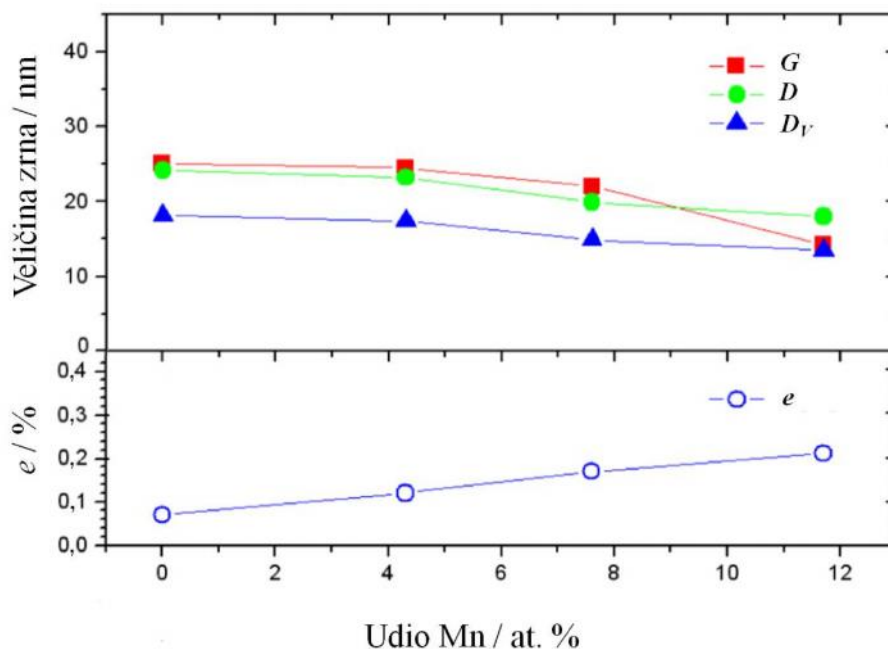
**Tablica 13.** Udio mangana u uzorcima S0-S3 i veli ine estica u uzorcima određene pomoću transmisijske elektronske mikroskopije i difrakcije rentgenskih zraka.

Uzorak	Udio Mn / at. %	Broj analiziranih estica	$G$ / nm	$D_V$ / nm	$D$ / nm
S0	0	90	25,0(7)	18,1(1)	24,1(1)
S1	4,3(2)	75	24,5(9)	17,4(1)	23,2(1)
S2	7,6(4)	61	22,0(7)	14,9(1)	19,9(1)
S3	11,7(6)	65	14,2(3)	13,5(1)	18,0(1)

Veli ine zrna prikazane u tablici 13 malo se razlikuju od odgovarajućih eksperimentalnih maksimuma raspodjele veli ina. Prisutna razlika posljedica je prisutnosti malog broja izmjerenih zrna. Također, veli ine kristalita,  $D_V$ , u uzorcima S1-S3 dobivene Rietveldovim utonjavanjem (tablica 11) manje su od veli ina zrna,  $G$ , izmjerenih transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Takav rezultat posljedica je specifičnih svojstava dviju korištenih metoda. Naime, analiza proširenja difrakcijskih linija određena iz difrakcijske slike uzorka snimljenog u širokom području Braggovog kuta daje informaciju o prosječnoj veli ini estica (zrna) u određenoj (vrlo malom) dijelu uzorka. Štoviše, poznato je da su kristaliti koherentno difraktirajuće domene koje se ispituju difrakcijom rentgenskih zraka. S druge strane, zrna koja nisu nužno jednake veli ine opažaju se i mjere elektronskom mikroskopijom. Unatoč takvim razlikama, činjenica je da u nanokristalnim uzorcima veli ine kristalita i veli ine zrna imaju različite, ali vrlo bliske vrijednosti. Naime, TEM analizom dobivaju se vrijednosti veli ina opaženih zrna,  $G$ . S druge strane, analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim utonjavanjem daje volumno usrednjene vrijednosti veli ina zrna u smjeru normale na reflektirajuće ravnine<sup>171</sup> (veli ina domene),  $D_V$ , a koje su direktno povezane sa stvarnom veli inom kristalita,  $D$ . Nadalje, poznavanje volumno usrednjene vrijednosti veli ina zrna,  $D_V$ , omogućava određivanje stvarne veli ine kristalita<sup>172</sup>,  $D$ , uz uvjet da su poznati oblik i raspodjela veli ine estica u uzorku, što je pak omogućeno transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Za monodispergirani sustav sfernih kristalita promjera,  $D$ , primjenjuje se izraz<sup>172</sup>:

$$D = 4/3D_V \quad (60)$$

Slika 44 pokazuje da su vrijednosti veličine kristalita,  $D$ , u uzorcima S0-S3 određene matematički iz podataka dobivenih rentgenskom difrakcijom i veličine zrna opažene transmisijskom elektronskom spektroskopijom vrlo bliske.



**Slika 44.** Promjena veličine zrna,  $G$ , volumno usrednjene veličine zrna,  $D_V$ , veličine kristalita,  $D$ , i naprezanja kristalne rešetke,  $e$ , u ovisnosti o udjelu mangana u uzorcima S0-S3.

Također, slika 44 pokazuje da se vrijednosti veličine zrna,  $G$ , i veličine kristalita,  $D$ , smanjuju porastom dopiranja uzoraka kationima  $Mn^{2+}$ , dok se istovremeno vrijednost naprezanja kristalne rešetke,  $e$ , povećava. Takav rezultat posljedica je činjenice da povećanje nivoa dopiranja kationima dopandama  $Mn^{2+}$  predstavlja porast defekata rešetke ganita (kationi  $Mn^{2+}$  na mjestima kationa  $Zn^{2+}$  i  $Al^{3+}$ ) što ograničava pravilan rast kristalita i dovodi do smanjenja njihove veličine s porastom udjela dopiranja.

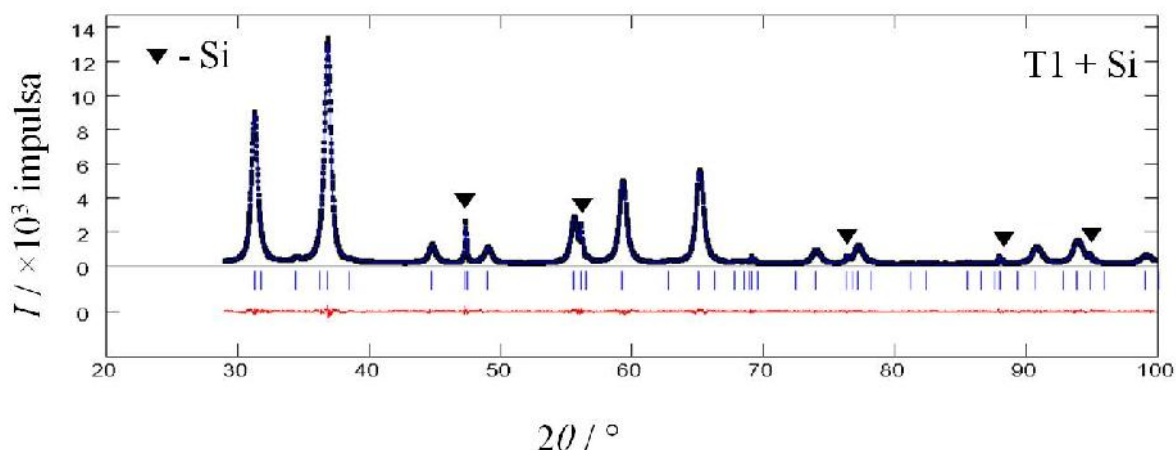
## 5.2. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Uzorci cinkovoga aluminata (ganita),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , dopiranoga titanijem istraženi su pomoću difrakcije rentgenskih zraka. Difrakcijske slike pokazale su da svi pripremljeni uzorci, T0-T4, imaju kubnu strukturu prostorne grupe<sup>6</sup>  $Fd\bar{3}m$ . U uzorku nedopiranoga cinkovoga aluminata, T0, nisu zamijene dodatne faze. U uzorcima cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem, T1-T4, uočena je prisutnost dodatne faze<sup>173</sup>, ZnO (heksagonski sustav, prostorna grupa<sup>6</sup>  $P6_3mc$ ). Parametar jedinice ćelije,  $a$ , ganitne faze uočen je za sve pripremljene uzorke. Oznake uzoraka, udio titanija u uzorcima određen PIXE spektroskopijom i vrijednosti uočenog parametra jedinice ćelije prikazani su u tablici 14. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka T1 prikazan je na slici 45.

**Tablica 14.** Udio Ti u uzorcima T0-T4 i uočene vrijednosti parametra jedinice ćelije,  $a$ .  $R_p$  i  $R_{wp}$  su faktori slaganja<sup>121</sup> koji opisuju kvalitetu uočenjavanja. Literaturna vrijednost parametra  $a$  za nedopirani  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  prikazana je za usporedbu.

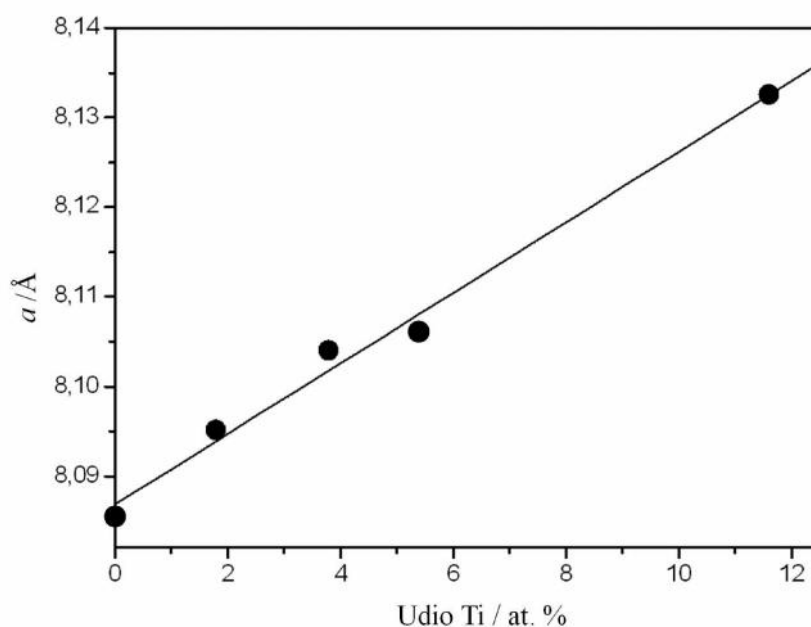
Uzorak	Udio Ti / at.%	$R_p$	$R_{wp}$	$a / \text{Å}$
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4^*$	0	-	-	8,086(1)
T0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
T1	1,8(1)	0,032	0,048	8,0951(2)
T2	3,8(2)	0,049	0,076	8,1040(4)
T3	5,4(3)	0,049	0,073	8,1061(2)
T4	11,6(6)	0,049	0,088	8,1325(2)

\*Podatak citiran iz literature<sup>47</sup>.



**Slika 45.** Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka T1 s dodanim Si kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Si označene su crnim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izračunatog intenziteta označena je crvenom linijom.

Parametar jedinićne ćelije,  $a$ , faze linearno raste s porastom udjela titanija u pripremljenim uzorcima (slika 46).



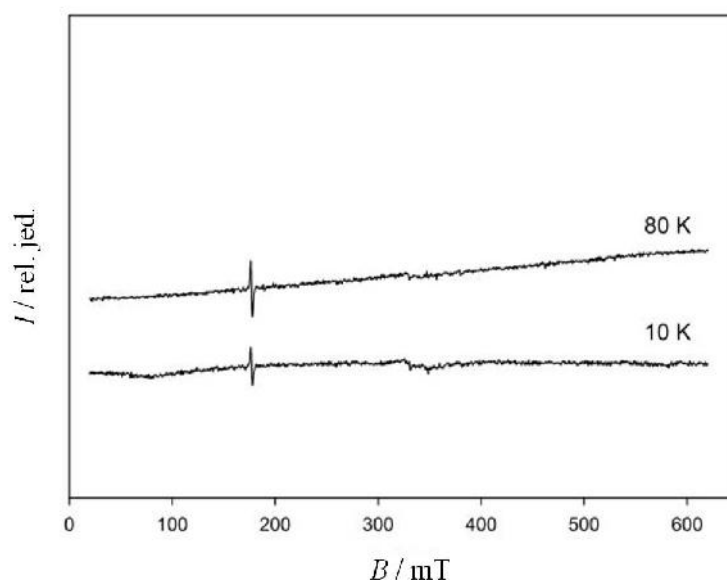
**Slika 46.** Promjena parametra  $a$  jedinićne ćelije faze dopirane titanom u ovisnosti o udjelu Ti u uzorcima T0-T4.

Vrijednosti ionskih radijusa kationa  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$  u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji (tablica 15) i porast parametra jedini ne elije,  $a$ , ganitne faze s porastom udjela Ti, ukazali su na mogućnost ugradnje kationa titana u ganitnu fazu uzoraka T1-T4 kao  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$  ili  $Ti^{4+}$ , pri tome zamjenjuju i katione  $Al^{3+}$ .

**Tablica 15.** Radijusi kationa  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$ . Preuzeto iz literature<sup>161</sup>.

Kation	Radijus kationa / Å	
	Koordinacija IV	Koordinacija VI
$Zn^{2+}$	0,600	0,740
$Al^{3+}$	0,390	0,535
$Ti^{4+}$	0,420	0,605
$Ti^{3+}$	-	0,670
$Ti^{2+}$	-	0,860

EPR mjerenja za uzorke T1-T4 (slika 47) pokazala su odsutnost EPR signala karakterističnih za prisutnost kationa  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{2+}$  (paramagneti ne estice).



**Slika 47.** EPR spektar uzorka T1 (1,8 at.% Ti) snimljen pri 80 i 10 K. Uzak signal, slabog intenziteta s maksimumom na 177,3 mT potje e od kationa  $Cr^{3+}$  prisutnih u kapilari u kojoj se nalazio uzorak.

Rezultati EPR spektroskopije u skladu su s istraživanjima koja su na uzorcima monokristalnog  $\text{-ZnAl}_2\text{S}_4$  dopiranoga titanijem proveli Anghel i suradnici<sup>10</sup>. U EPR spektrima snimljenima pri 80 i 10 K zamije en je tek uzak signal, slabog intenziteta s maksimumom na 177,3 mT koji potje e od kationa  $\text{Cr}^{3+}$  prisutnih u kapilari koja se koristi za mjerenje EPR spektra.

Na temelju ovih rezultata EPR spektroskopije isklju ena je prisutnost kationa  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{2+}$  u uzorcima T1-T4. Titanij se u ganitnu fazu uzoraka T1-T4 ugradio kao  $\text{Ti}^{4+}$  zamjenjuju i katione  $\text{Al}^{3+}$ .

Kristalne strukture titanijem dopirane ganitne faze svih prire enih uzoraka uto njene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za uto njavanje strukture nedopiranoga ganita, T0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase<sup>47</sup>. U Rietveldovom uto njavanju uzoraka T1-T4, uklju ena je i dodatna faza, ZnO. Strukturni model za uto njavanje strukture titanijem dopirane ganitne faze uzoraka T1-T4, modeliran je u skladu s ponašanjem parametara jedinice  $a$ , ganitne faze, u ovisnosti o udjelu titana i rezultatima EPR spektroskopije. Model je uklju ivao strukturu ganita u kojoj su tetraedarska mjesta zaposjednuta kationima  $\text{Zn}^{2+}$ , a oktaedarska mjesta dijelom kationima  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  (kako bi se osigurala ravnoteža naboja). U prilog takvom modelu strukture idu dvije injenice: (i) eksperimentalno je dokazano da kationi  $\text{Ti}^{4+}$  pokazuju tendenciju zaposjedanja oktaedarskog mjesta u spinelima<sup>174</sup>, (ii) sinteza uzoraka ganita dopiranoga titanijem uklju ivala je dodatak suviška  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kako bi se zbog kompenzacije naboja o uvala stehiometrija nastalog spoja. Parametri zaposjednu a kationa  $\text{Ti}^{4+}$  na oktaedarskim mjestima odre eni su prema rezultatima PIXE spektroskopije.

Postupak uto njavanja strukture uzorka T0 uklju ivao je uto njavanje faktora skale, parametara pozadinskog zra enja, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedinice  $a$ , parametra položaja kisika,  $u$  i temperaturnih parametara za sve atome. U uto njavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri ( $B_{iso}$ ). U uzorcima T1-T4 izotropni temperaturni faktori kationa koji dijele isto kationsko mjesto u ganitnoj fazi dopiranoj titanom, ograni eni su tako da se tijekom uto njavanja mijenjaju istovremeno. Promjena parametara zaposjednu a kationa  $\text{Al}^{3+}$  i dodanih kationa  $\text{Zn}^{2+}$  na oktaedarskom mjestu ograni ena je tako da je ukupan zbroj iznosa parametara zaposjednu a na tom mjestu jednak 1. Uto njavanje strukture faze ZnO uklju ivalo je uto njavanje faktora skale,



parametara profila difrakcijskih linija, te parametara jedini ne elije. Uto njeni strukturni parametri uzoraka T0-T4 prikazani su u tablici 16.

**Tablica 16.** Rezultati Rietveldovog uto njavanja za uzorak T0 i titanijem dopiranu ganitnu fazu u uzorcima T1-T4.

Uzorak	Udio Ti / at. %	$R_{wp}$	At. položaj	Wyckoffov položaj	Zaposjednu e	$x=y=z$	$B_{iso}/2$
T0	0	0,059	<sup>IV</sup> A <sup>VI</sup> B O	8a 16d 32e	1 Zn 1 Al 1 O	0,1250 0,5000 0,2644(1)	0,97(2) 0,29(3) 0,53(5)
T1	1,8(1)	0,061	<sup>IV</sup> A <sup>VI</sup> B O	8a 16d 32e	1 Zn 0,018 Ti + 0,964 Al + 0,018 Zn 1 O	0,1250 0,5000 0,2638(1)	0,37(1) 0,13(1) 0,31(2)
T2	3,8(2)	0,064	<sup>IV</sup> A <sup>VI</sup> B O	8a 16d 32e	1 Zn 0,038 Ti + 0,924 Al + 0,038 Zn 1 O	0,1250 0,5000 0,2637(1)	0,30(2) 0,28(2) 0,31(2)
T3	5,4(3)	0,061	<sup>IV</sup> A <sup>VI</sup> B O	8a 16d 32e	1 Zn 0,054 Ti + 0,892 Al + 0,054 Zn 1 O	0,1250 0,5000 0,2638(1)	0,25(2) 0,34(2) 0,48(3)
T4	11,6(6)	0,065	<sup>IV</sup> A <sup>VI</sup> B O	8a 16d 32e	1 Zn 0,116 Ti + 0,768 Al + 0,116 Zn 1 O	0,1250 0,5000 0,2641(1)	0,21(2) 0,71(2) 0,21(3)

Rezultati Rietveldovog uto njavanja pokazali su da uzorak nedopiranoga ganita, T0, ima normalnu spinelnu strukturu opisanu kemijskom formulom  $^{IV}[Zn^{2+}]^{VI}[Al^{3+}]_2O_4$ . S druge strane, ganitna faza dopirana titanijem u uzorcima T1-T4 ima strukturu normalnog spinela u kojoj tetraedarska mjesta zaposjedaju isključivo kationi  $Zn^{2+}$ , dok na oktaedarskom mjestu kationi  $Ti^{4+}$  i suvišak kationa  $Zn^{2+}$  u jednakim iznosima zamjenjuju dio kationa  $Al^{3+}$ . Uto njavanje strukture titanijem dopirane ganitne faze u uzorcima T1-T4 konvergiralo je daju i kemijsku formulu  $^{IV}[Zn^{2+}]^{VI}[Al^{3+}_{1-2x}Ti^{4+}_xZn^{2+}_x]_2O_4$ , gdje je  $x$  atomski udio titana u odnosu na aluminij, 1,8 at. % Ti  $x$  11,6 at. % Ti.

Vrijednosti parametara položaja kisika,  $u$ , za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T1-T4, manje su od vrijednosti parametra položaja kisika nedopiranoga ganita, T0.

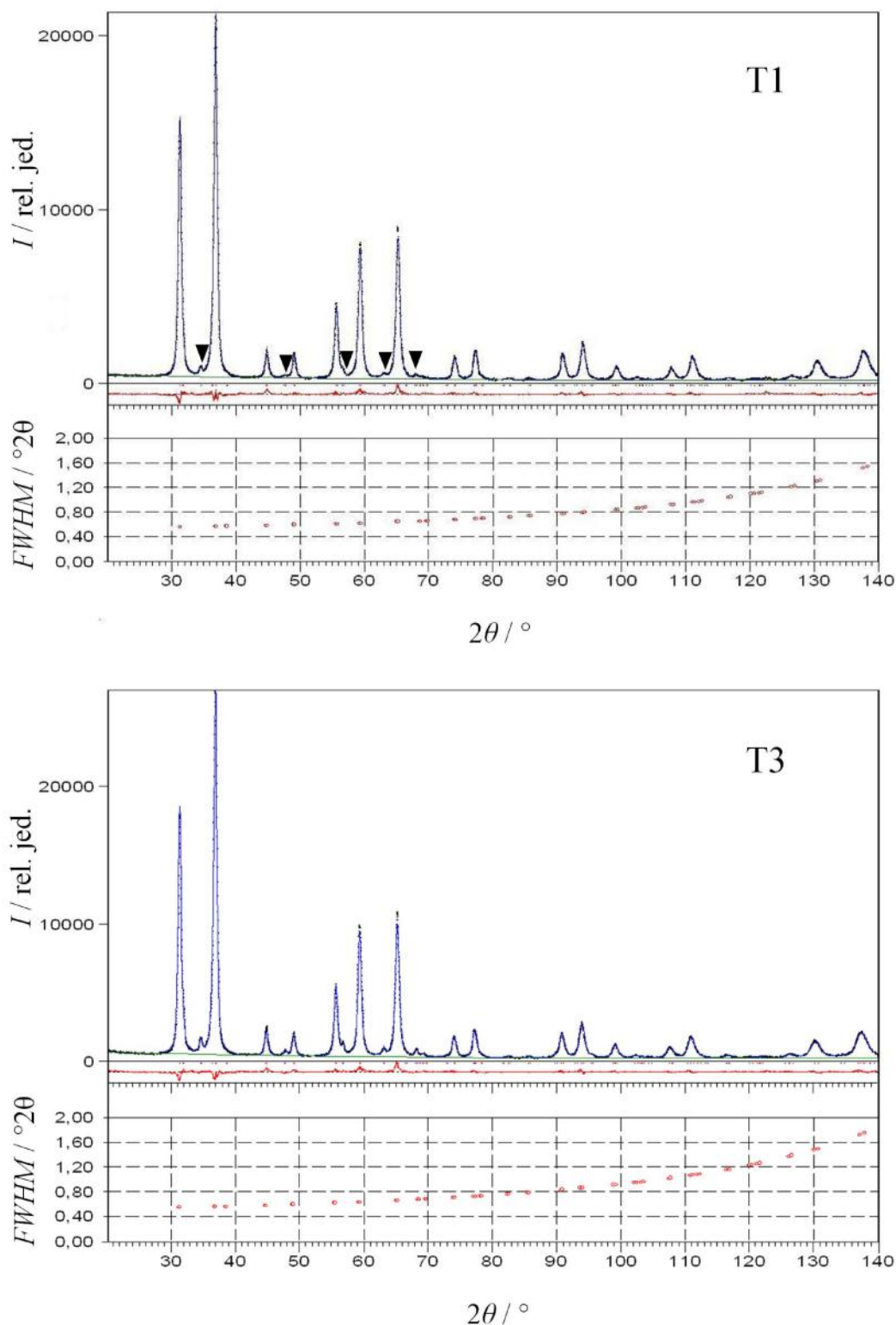
Udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima ganitne faze uzoraka T0-T4 prikazane su u tablici 17.

**Tablica 17.** Me uatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-T4.

Uzorak	Udio Ti / at. %	Me uatomska udaljenost metal-kisik / Å	
		Tetraedar	Oktaedar
T0	0	1,953(1)	1,913(1)
T1	1,8(1)	1,947(1)	1,918(1)
T2	3,8(2)	1,947(1)	1,922(1)
T3	5,4(3)	1,949(1)	1,921(1)
T4	11,6(6)	1,959(1)	1,925(1)

Me uatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim oktaedrima rastu s porastom udjela titanija, na ra un zamjene kationa  $\text{Al}^{3+}$  ve im kationima  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ . Me utim, u rasponu udjela titanija od 0 do 3,8 at.%, me uatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima se smanjuju na ra un pove anja me uatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturnim oktaedrima. Daljnjim porastom udjela dopiranja anionska podrešetka se pove ava, pri emu dolazi do istovremenog pove anja volumena koordinacijskih oktaedara i tetraedara. To utje e na porast me uatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima. Rietveldovo uo njavanje pokazalo je da uzorci T1-T4 sadrže malu koli inu dodatne faze, ZnO (2, 3, 4 i 8 tež.% u uzorcima T1, T2, T3, T4), u skladu s ukupnom koli inom cinka u uzorcima odre enom PIXE analizom.

Vrijednosti veli ina kristalita,  $D_V$ , i naprezanja kristalne rešetke,  $e$ , za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-T4 (tablica 18) odre ene su analizom proširenja difrakcijskih linija pomo u Rietveldove metode, istovremeno s uto njavanjem kristalne strukture. Opažena i izra unata difrakcijska slika uzoraka T1 i T3, te grafi ki rezultat odgovaraju e analize proširenja difrakcijskih linija prikazani su na slici 48.

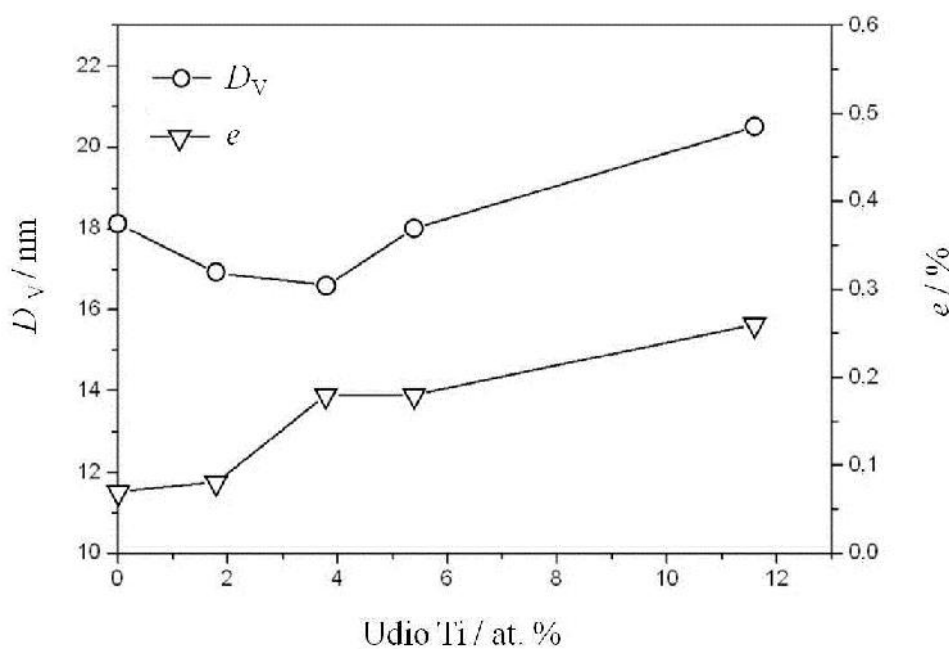


**Slika 48.** Rezultat Rietveldovog uto njanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke T1 i T3. Trokuti označavaju difrakcijske linije koje pripadaju fazi ZnO. Opaženi intenzitet označen je crnim točkom, a izražen intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je crvenom linijom. Prikazane vrijednosti  $FWHM$  odnose se na titanijem dopiranu ginitnu fazu u odgovarajućem uzorku.

**Tablica 18.** Rezultati analize proširenja difrakcijskih linija za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-T4.

Uzorak	Udio Ti / at. %	$D_V$ / nm	$e$ / %
T0	0	18,1(1)	0,07(1)
T1	1,8(1)	16,9(1)	0,08(1)
T2	3,8(2)	16,6(1)	0,18(1)
T3	5,4(3)	18,0(1)	0,18(1)
T4	11,6(6)	20,5(1)	0,26(1)

Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da su svi priređeni uzorci nanokristalni. Opaženo je smanjenje veličine kristalita od vrijednosti 18,1(1) na vrijednost 16,6(1) nm s porastom udjela Ti od vrijednosti 0 na 3,8(2) at.%. S druge strane, veličina kristalita se povećavala kod većih udjela Ti i dostigla je vrijednost od 20,5(1) nm za uzorak dopiran s 11,6(6) at.% Ti (slika 49).

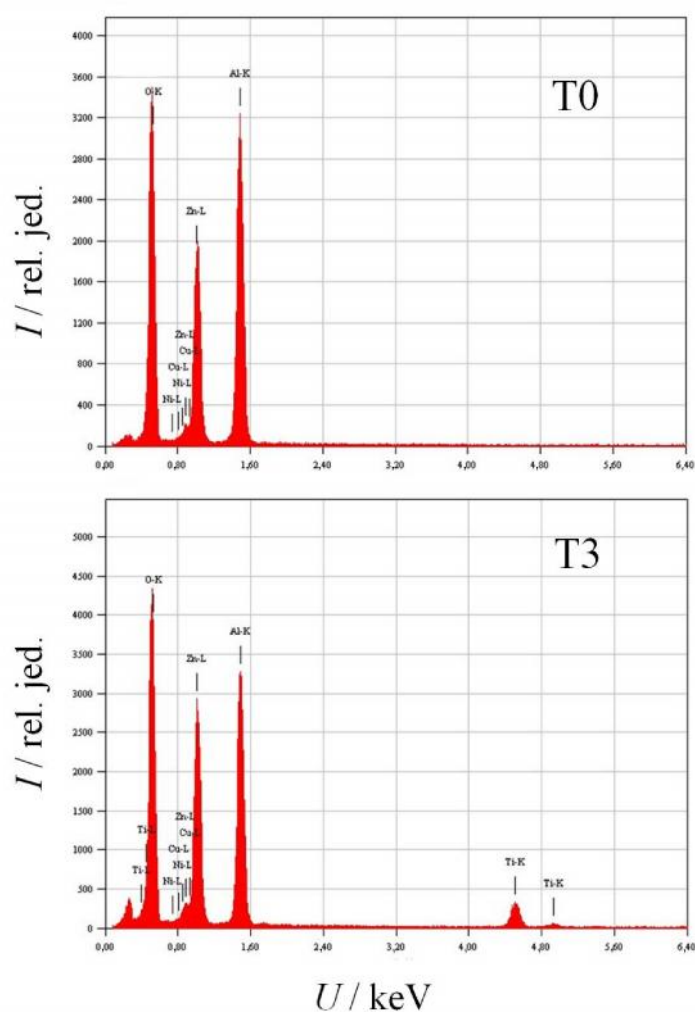


**Slika 49.** Ovisnost veličine kristalita,  $D_V$  i naprezanja kristalne rešetke,  $e$ , o udjelu titanija za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-

Naprezanja kristalne rešetke porasla su s vrijednosti 0,07(1) % na 0,26(1) % kako je udio Ti u uzorcima porastao s vrijednosti 0 na 11,6(6) at.% Ti. Značajan porast opažen je u rasponu od

0 do 3,8(2) at.% Ti. Takav trend može se objasniti injenicom da je ugradnja kationa  $Ti^{4+}$  (i suvišnih kationa  $Zn^{2+}$ ) u ganitnu strukturu uzrokovala porast naprezanja i smanjenje veli ina kristalita pri malim udjelima dopanda Ti. S druge strane, daljnji porast udjela kationa  $Ti^{4+}$  i  $Zn^{2+}$  uzrokovao je pove anje brzine difuzije kationa u uzorcima i tako utjecao na porast veli ine kristalita.

Kemijski sastav uzoraka T0-T4 istražen je EDXS spektroskopijom. Karakteristi ni EDXS spektri uzoraka T0 i T3 prikazani su na slici 50.

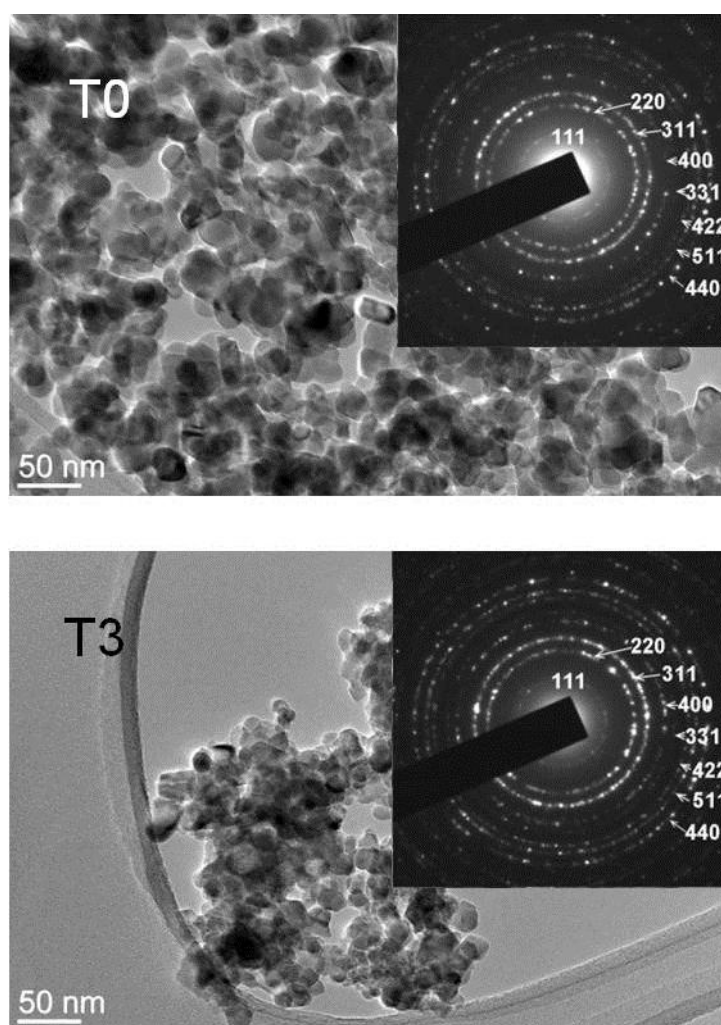


**Slika 50.** EDXS spektri uzoraka T0 i T3.

EDXS spektar uzorka T0 pokazuje maksimume koji odgovaraju atomima Zn, Al i O, dok EDXS spektar uzorka T3 pokazuje i maksimum koji odgovara atomima Ti. Dodatni maksimumi prisutni u EDXS spektrima potje u od Ni rešetke i Cu nosa a uzorka u TEM-u.

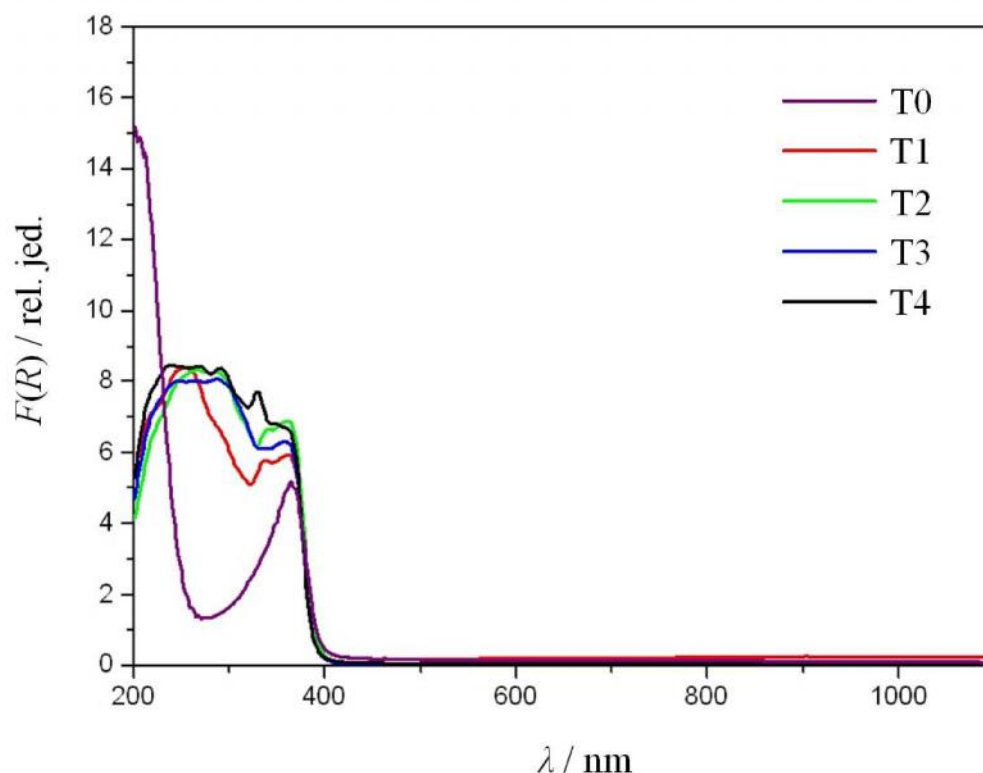
Kvantitativna analiza uzorka T3, dobivena EDXS spektroskopijom, korištenjem nedopiranoga  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  kao unutarnjeg standarda, pokazala je da sastav uzorka T3 odgovara rezultatima PIXE analize unutar eksperimentalne pogreške.

Slike svijetlog polja, dobivene transmisijskom elektronskom spektroskopijom (TEM), pokazale su da uzorak nedopiranoga ganita, T0 i ganitna faza dopirana titanijem u uzorku T3 (slika 51) sadrže jednoliko oblikovane estice promjera  $\sim 20$  nm. Takvi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenima rentgenskom difrakcijom. Elektronska difrakcija s odabrane površine pokazala je da odgovaraju e difrakcijske slike uzoraka T0 i T3 sadrže difrakcijske prstenove koji se mogu pripisati isključivo spinelnoj strukturi (umetci na slici 51).



**Slika 51.** Slike svijetlog polja uzoraka T0 i T3. Odgovaraju e slike elektronske difrakcije s odabrane površine za uzorke T0 i T3 prikazane su u umetcima.

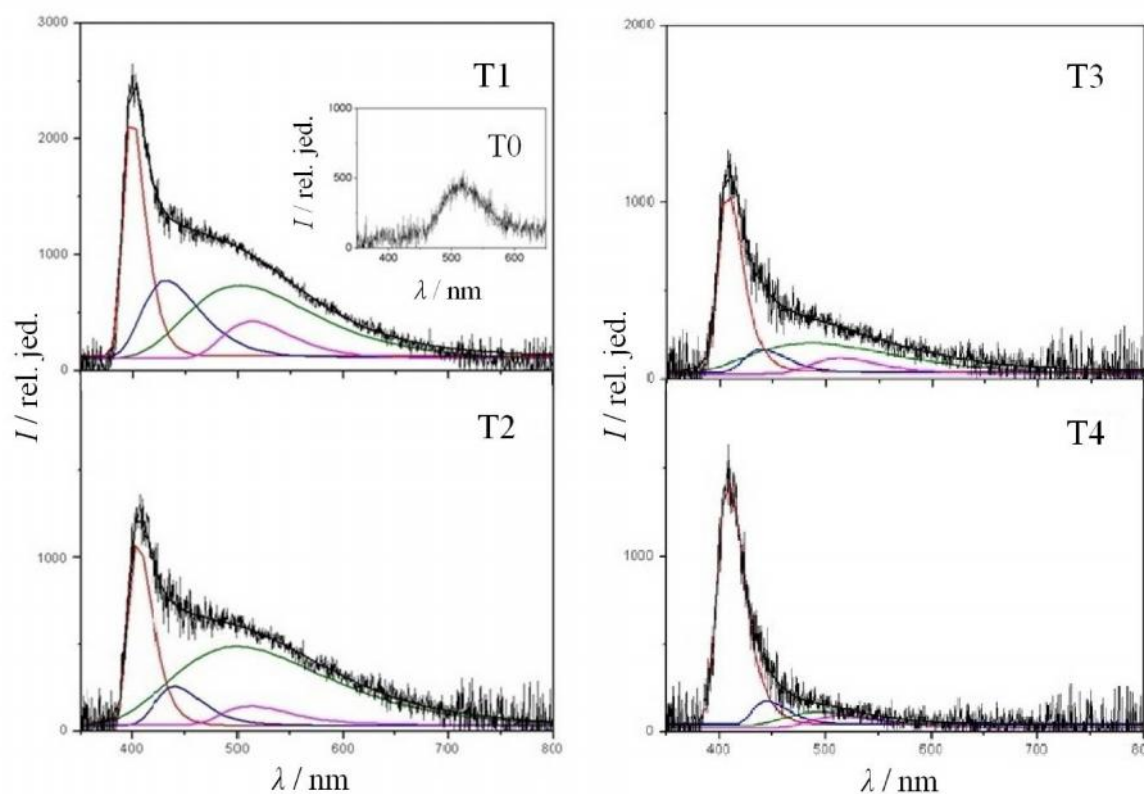
DRS spektri uzoraka T0-T4 u spektralnom području od 200-1100 nm prikazani su na slici 52. Odgovaraju i DRS spektri svih prire enih uzoraka pokazuju apsorpciju na valnim duljinama manjim od 400 nm. U vidljivom i infracrvenom području prire eni uzorci ne pokazuju apsorpciju. DRS spektar uzorka T0 pokazuje apsorpcijsku vrpču s maksimumom na ~210 nm, te izraženu, pridruženu vrpču u području od ~280-400 nm, s maksimumom na ~385 nm. Ti su rezultati vrlo slični rezultatima koje su Sampath i Cordaro<sup>3</sup> dobili za uzorak  $ZnAl_2O_4$ . Široka apsorpcijska vrpča u apsorpcijskom spektru uzorka ganita, u području od ~280-400 nm, pripisana je elektronskim prijelazima između popunjenih  $2p$  orbitala O i praznih  $3s$  orbitala Al, pri čemu je došlo do miješanja nekih  $3p$  valnih funkcija aluminija.



**Slika 52.** DRS spektri uzoraka T0-T4, snimljeni u ultraljubičastom i vidljivom području spektra.

Spektri uzoraka T1-T4 pokazuju apsorpcijski maksimum na ~250 nm, te dva maksimuma malog intenziteta u području od ~300-400 nm. Jaki apsorpcijski maksimum na 226 nm u uzorku  $MgAl_2O_4$  dopiranoga titanijem opazili su Jouini i sur.<sup>56</sup> Tippins i Albers<sup>175,176</sup> su u istraživanjima provedenim na uzorcima  $Al_2O_3$  dopiranim titanijem također opazili jaki

apsorpcijski maksimum u ultraljubi astom dijelu spektra. Opaženi apsorpcijski maksimum je u oba slu aja pripisan u inku prijenosa naboja s kationa  $Ti^{4+}$  u oktaedarskom okruženju. Maensiri i sur.<sup>177</sup> su proveli istraživanja polikristalnog ZnO u ultraljubi astom i vidljivom spektralnom podru ju. Uo ena je jaka apsorpcija u podru ju od 200-400 nm s maksimumom na ~300 nm. Uzimaju i u obzir navedene literaturne podatke, apsorpcija u ultraljubi astom i vidljivom spektralnom podru ju uzoraka T1-T4 pripisana je oktaedarski koordiniranim kationima  $Ti^{4+}$  u ganitnoj fazi. U snimljenim DRS spektrima nije opažena apsorpcijska vrpca s maksimumom na ~435 nm, koja bi odgovarala prijelazu  $T_{2g} \rightarrow E_g$  oktaedarski koordiniranog kationa  $Ti^{3+}$ . Mjerenja fotoluminescencije uzoraka T0-T4 prikazana su na slici 53.



**Slika 53.** Spektri fotoluminescencije uzoraka T1-T4 pobu eni s  $\lambda_{pob} = 308$  nm. Fotoluminescencijski spektar uzorka T0 prikazan je u umetku.

Prikazani spektri fotoluminescencije pokazuju da uzorci T1-T4 imaju emisiju u podru ju od ~450-620 nm. Da Silva i suradnici<sup>178</sup> su emisijski spektar  $ZnAl_2O_4$  pripisali u inku prijenosa naboja izme u oktaedarski koordiniranih kationa  $Al^{3+}$  i susjednih aniona  $O^{2-}$ . Dekonvolucijom snimljenih spektara fotoluminescencije dobivene su etiri luminescencijske vrpce s



maksimumima na ~400, ~430, ~500 i ~520 nm. Emisijska vrpca na ~500 nm pripisana je radijativnom raspadu pobuđenih  $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$  parova<sup>8</sup>, nastalih prijelazom elektrona s aniona  $\text{O}^{2-}$  na oktaedarski koordinirane katione  $\text{Ti}^{4+}$ . Intenzitet emisijske vrpce smanjivao se s porastom udjela titanija u dopiranim uzorcima. Takav trend posljedica je koncentracijskog zagušenja<sup>179</sup>. Naime, kod male koncentracije aktivatora fotoluminescencije (kationa  $\text{Ti}^{4+}$ ), prosječna udaljenost između njih je vrlo velika i oni su međusobno neovisni jedan o drugom. Porastom udjela dopandama dolazi do približavanja aktivatora fotoluminescencije i prijenosa energije između luminescencijskih centara, pri čemu se energija može trošiti i u neradijativnim procesima.

Fotoluminescencijska vrpca s maksimumom na ~400 nm pripisana je luminescenciji faze ZnO, a prema istraživanjima koja su proveli Kumari i Li<sup>180</sup> nastaje tijekom radijativne rekombinacije slobodnih ekscitona. Emisijska vrpca s maksimumom na ~430 nm je prema istraživanjima koja su proveli Wang i Gao<sup>181</sup> posljedica površinskih defekata prisutnih u strukturi faze ZnO. Emisijska vrpca s maksimumom na ~520 nm pripisana je intrinzičnoj luminescenciji ganitne rešetke<sup>178</sup>, uzrokovane u inkom prijenosa naboja između oktaedarski koordiniranih kationa  $\text{Al}^{3+}$  i susjednih aniona  $\text{O}^{2-}$ . Rezultati dobiveni fotoluminescencijskom spektroskopijom pokazuju da se polikristalni uzorci cinkovoga aluminata dopirani titanijem mogu primijeniti u različitim optoelektroničkim uređajima.

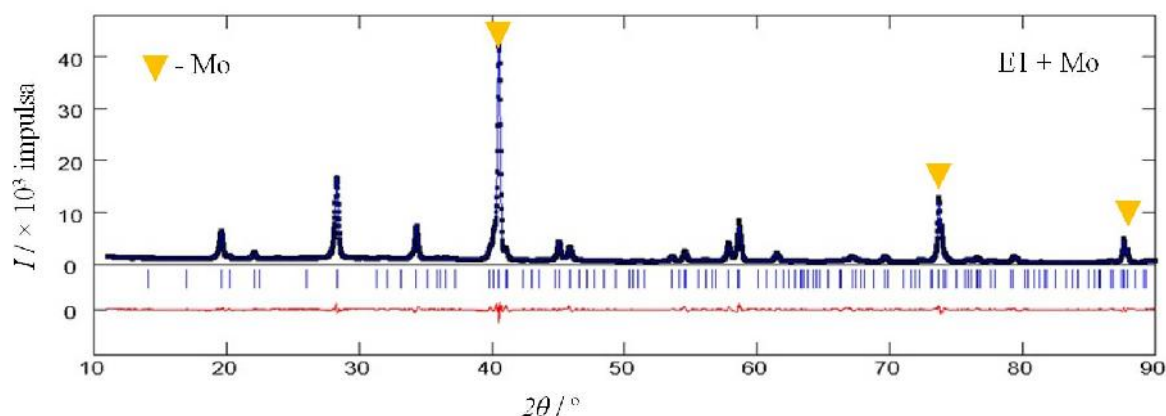
### 5.3. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Prire eni polikristalni uzorci istog barijevoga aluminata ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) i barijevoga aluminata dopiranoga europijem okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi prire eni uzorci imaju heksagonsku strukturu prostorne grupe<sup>6</sup>  $P6_3$ . U uzorcima E2 je zamije ena dodatna faza, europij aluminat,  $\text{AlEuO}_3$  (rombski sustav, prostorna grupa<sup>6</sup>  $Pnma$ ). Za sve prire ene uzorke provedeno je odre ivanje i uto njavanje parametara jedini ne elije,  $a$  i  $c$ . Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio europija u uzorcima odre en PIXE spektroskopijom i vrijednosti uto njenih parametara jedini ne elije,  $a$  i  $c$ , prikazane su u tablici 19. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka E1 prikazan je na slici 54.

**Tablica 19.** Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio europija u uzorcima, uto njeni parametri  $a$  i  $c$ , i volumen jedini ne elije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga europijem.  $R_p$  i  $R_{wp}$  su faktori slaganja<sup>121</sup> koji opisuju kvalitetu uto njavanja. Literaturne vrijednosti parametara  $a$  i  $c$  za isti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  prikazane su za usporedbu.

Uzorak	Udio Eu u uzorku / at. %	Faza europijem dopiranoga $\text{BaAl}_2\text{O}_4$	$R_p$	$R_{wp}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{BaAl}_2\text{O}_4^*$	0	-	-	-	10,449(1)	8,793(1)	831,41
E0	0	BA	0,061	0,081	10,4488(4)	8,7959(5)	831,66
E1	4,9(2)	BE1	0,060	0,081	10,4541(6)	8,7839(7)	831,36
E2	8,7(4)	BE2	0,062	0,082	10,4599(5)	8,7863(5)	832,51

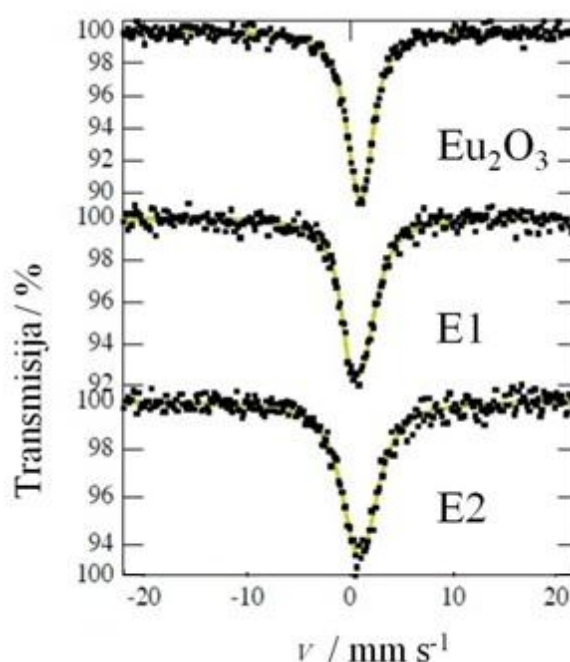
\*Podatak citiran iz literature<sup>16</sup>.



**Slika 54.** Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka E1 s dodanim Mo kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Mo označene su žutim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a unatni intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i unatnog intenziteta označena je crvenom linijom.

U strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  kation  $\text{Ba}^{2+}$  posjeduje koordinaciju 9, s atomskim radijusom 1,47 Å. S druge strane, dopiraju i europij se može ugraditi u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  kao kation<sup>13,77-82,84,85</sup>  $\text{Eu}^{2+}$  ili kao kation<sup>17,18,75,76,83,85</sup>  $\text{Eu}^{3+}$ . Kation  $\text{Eu}^{2+}$  u koordinaciji 9 ima radijus 1,35 Å, dok  $\text{Eu}^{3+}$  u koordinaciji 9 ima radijus 1,120 Å, pa na osnovi promjene parametara jedini ne može biti barijevoga aluminata usljed dopiranja europijem nije bilo moguće nedvosmisleno zaključiti u kojem se oksidacijskom stanju europij ugrađuje u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , i da li pri dopiranju stvarno zamjenjuje  $\text{Ba}^{2+}$ . Da se razriješi ova dilema pristupilo se ispitivanju dopiranih uzoraka pomoću  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spektroskopije i metoda rentgenske apsorpcijske spektroskopije, XANES i EXAFS.

Rezultati dobiveni  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spektroskopijom pokazali su da su u uzorcima barijevoga aluminata dopiranoga europijem kationi europija prisutni samo u oksidacijskom stanju +3 (slika 55). Slika 55 pokazuje da uzorci E1 i E2 imaju apsorpciju pri brzini od  $\sim 1 \text{ mm s}^{-1}$  što ukazuje da kationi europija u dopiranim uzorcima postoje isključivo kao  $\text{Eu}^{3+}$ . Također, zbog velikih kvadrupolnih interakcija signal apsorpcije dopiranih uzoraka je asimetričan i širi u usporedbi sa signalom apsorpcije spoja  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



**Slika 55.**  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer spektri uzoraka E1-E3 i standarda  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  snimljeni pri temperaturi od 77 K.

Oznake uzoraka, vrijednosti izomernog pomaka,  $i_{\text{zom}}$ , konstante kvadrupolnog vezivanja,  $e^2qQ$ , širine eksperimentalne linije,  $\chi_{\text{exp}}$ , i parametra asimetrije,  $\gamma$ , prikazane su u tablici 20.

**Tablica 20.** Oznake uzoraka, udio europija u uzorcima, te parametri  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spektroskopije za uzorke: izomerni pomak, konstanta kvadrupolnog vezivanja, širina eksperimentalne linije i parametar asimetrije.

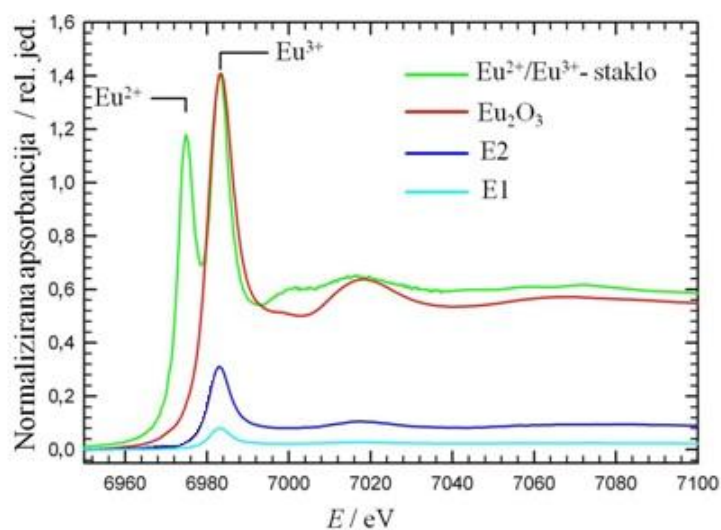
Uzorak	Udio Eu u uzorku / at. %	$i_{\text{zom}}^*$ / $\text{mm s}^{-1}$	$e^2qQ$ / $\text{mm s}^{-1}$	$\chi_{\text{exp}}$ / $\text{mm s}^{-1}$	$\gamma$
$\text{Eu}_2\text{O}_3^*$	-	1,01	5,20	2,40	0,57
E1	4,9(2)	0,89	8,76	2,41	0,50
E2	8,7(4)	1,11	8,44	2,39	0,53

\* Vrijednost u odnosu na  $\text{EuF}_3$  pri sobnoj temperaturi.

Apsolutne vrijednosti kvadrupolnih konstanti dopiranih uzoraka tako su veće od apsolutne vrijednosti kvadrupolne konstante spoja  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Takav rezultat pokazuje da se kationi  $\text{Eu}^{3+}$  nalaze u gradijentu električnog polja velike jakosti odnosno na mjestima kationa  $\text{Ba}^{2+}$ . Naime,

poznato je da u strukturi  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  postoje dva kristalografski različita kationska mjesta barija u koordinaciji devet<sup>16</sup>: položaj  $2a$  koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O 2,86 Å i položaj  $6c$  koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O 2,87 Å. Unatoč činjenici da su duljine veza Ba-O na tim dvama kristalografskim položajima vrlo slične, valja naglasiti da ipak postoje odstupanja koja pokazuju da na tim mjestima postoje mnoge veće duljine veza Ba-O. To su tri veze Ba-O na položaju  $2a$  (2,98 Å) i pet veza Ba-O na položaju  $6c$  (2,92-3,0 Å). Takav rezultat pokazuje da je raspodjela naboja aniona oko položaja  $2a$  i  $6c$  nepravilna i time uzrokuje gradijent električnog polja velike jakosti. Zato je ekvivalentno da kationi  $\text{Eu}^{3+}$  na kristalografskim položajima  $2a$  i  $6c$  imaju velike vrijednosti kvadrupolne konstante  $e^2qQ$ . Međutim, zbog velike prirodne širine linije  $^{151}\text{Eu}$  takvi položaji se ne mogu međusobno razlikovati.

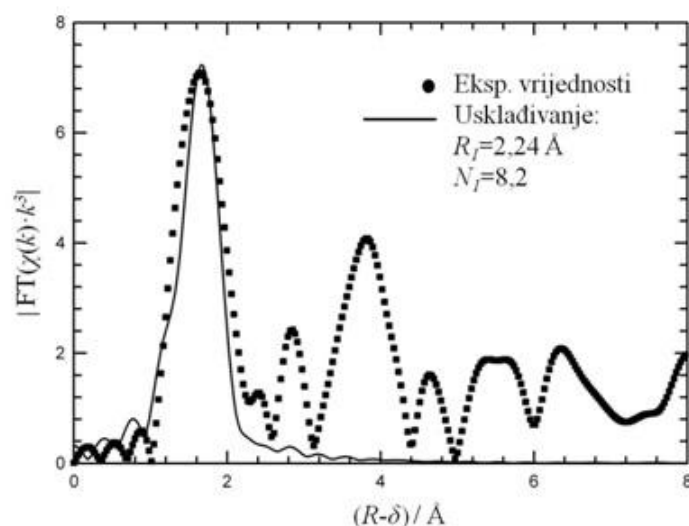
Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom potvrđeno je oksidacijsko stanje kationa dopanda,  $\text{Eu}^{3+}$ , u dopiranim uzorcima E1 i E2 te je istovremeno isključena moguća prisutnost kationa  $\text{Eu}^{2+}$ . Na slici 56 prikazani su XANES spektri dopiranih uzoraka E1 i E2, te spektri  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (standard koji sadrži  $\text{Eu}^{3+}$ ) i stakla (standard koji sadrži  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ ).



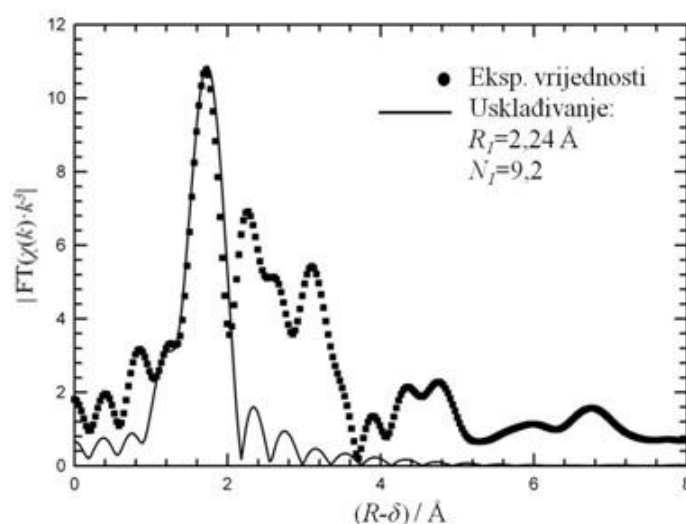
**Slika 56.** Usporedba XANES krivulja uzoraka E1 i E2, spoja  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  i stakla koje sadrži približno jednake količine kationa  $\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ .

Vidljivo je da položaj apsorpcijskog ruba za kation  $\text{Eu}^{2+}$  ima značajno nižu vrijednost energije apsorpcijskog ruba u odnosu na kation  $\text{Eu}^{3+}$  pa se njegova prisutnost lako razlučuje. Kationi  $\text{Eu}^{3+}$  posjeduju maksimalnu vrijednost apsorbanije pri energiji od 6983 eV. S druge strane, kationi  $\text{Eu}^{2+}$  imaju vrijednost maksimalne apsorbanije<sup>182</sup> pri energiji od 6975 eV.

Eksperimentalni podatci EXAFS spektara uzoraka E1 i E2 upotrebljeni su za dobivanje vrijednosti me uatomskih udaljenosti i koordinacijskih brojeva pomo u uskla ivanja s teorijskim EXAFS spektrima. Rezultati uskla ivanja eksperimentalnih i teorijskih modeliranih EXAFS krivulja za uzorke E1 i E2 prikazani su na slikama 57 i 58.



**Slika 57.** Rezultat uskla ivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak E1. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Eu-O ljusku crnom linijom.



**Slika 58.** Rezultat uskla ivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak E2. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Eu-O ljusku crnom linijom.

U  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  postoje dva mjesta kationa  $\text{Ba}^{2+}$  (s koordinacijom 9) i četiri mjesta kationa  $\text{Al}^{3+}$  (s koordinacijom 4). Rezultati usklađivanja EXAFS krivulja za uzorke E1 i E2 su pokazali da koordinacijski broj za prvu ljusku Eu-O u uzorku E1 iznosi  $\sim 8,2$ , a u uzorku E2  $\sim 9,2$  (s pogreškom od  $\sim 10\%$ ). Obzirom da uzorak E1 nije sadržavao dodatnu fazu, to je ukazivalo da se u tom uzorku  $\text{Eu}^{3+}$  ugradio u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  na mjesto kationa  $\text{Ba}^{2+}$ . EXAFS spektar uzoraka E2 (slika 58) bitno se razlikuje od EXAFS spektra uzorka E1 (slika 57), kao i vrijednost njegovog koordinacijskog broja za prvu Eu-O ljusku u odnosu na uzorak E1. Ove činjenice upućuju na to da se u uzorku E2 kation  $\text{Eu}^{3+}$  nije ugradio u fazu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , a EXAFS spektar potječe od dodatne faze (ne iste faze)  $\text{AlEuO}_3$  (s koordinacijskim brojem za prvu Eu-O ljusku većim od 9). Nažalost, u literaturi nije pronađen EXAFS spektar  $\text{AlEuO}_3$  za usporedbu, niti je bilo moguće nabaviti uzorak  $\text{AlEuO}_3$ . Međutim, vrijednosti ionskih radijusa pojedinih kationa s koordinacijama četiri i devet (tablica 21) te rezultati  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spektroskopije i rentgenske apsorpcijske spektroskopije ukazali su na mogućnost ugradnje kationa europija  $\text{Eu}^{3+}$  u barijev aluminat na kationska mjesta  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Tablica 21.** Radijusi kationa  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ . Preuzeto iz literature<sup>161</sup>.

Kation	Radijus kationa / Å		
	Koordinacija IV	Koordinacija VI	Koordinacija IX
$\text{Ba}^{2+}$	-	1,350	1,47
$\text{Al}^{3+}$	0,390	0,535	-
$\text{Eu}^{3+}$	0,420	0,947	1,120

Kristalne strukture faze nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, i faze barijevoga aluminata dopiranoga europijem, (uzorak E1), BE1, utoliko su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za utoliko njavanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, bila je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur<sup>16</sup>. Strukturni model za utoliko njavanje strukture faze barijevoga aluminata dopiranoga europijem, BE1, modeliran je u skladu s rezultatima  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer spektroskopije i rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Model je uključivao strukturu barijevoga aluminata u kojoj kationi  $\text{Eu}^{3+}$  zaposjedaju kationska mjesta  $\text{Ba}^{2+}$  te uvođenje intersticijskog atoma kisika u strukturu<sup>18</sup> radi saugavanja ravnoteže naboja. Postupak utoliko njavanja strukture dopirane faze,

BE1, uključivo je utvo njevanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične ćelije,  $a$  i  $c$ , i temperaturnih parametara za sve atome. Utvo njevanju su korišteni izotropni temperaturni parametri ( $B_{iso}$ ). Istovremeno s utvo njevanjem kristalne strukture pomoću Rietveldove metode provedena je i analiza proširenja difrakcijskih linija. Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da su svi pripremljeni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog utvo njevanja kristalne strukture faze istog barijevoga aluminata, BA i faze europijem dopiranoga barijevoga aluminata, BE1, (uzorak E1) prikazani su na slici 59 i u tablici 22.

**Tablica 22.** Rezultati Rietveldovog utvo njevanja kristalne strukture istog barijevoga aluminata, BA, i faze europijem dopiranoga barijevoga aluminata BE1 u uzorku E1.

Faza	Udio Eu u fazi / at. %	$R_p$	$R_{wp}$	Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Zaposj.	$x$	$y$	$z$	$B_{iso} / \text{Å}^2$
BA	0	0,080	0,099	Ba1	$2a$	1,0000	0	0	1/4	0,50(2)
				Ba2	$6c$	1,0000	0,504(1)	0,002(2)	0,259(1)	0,50(2)
				Al1	$6c$	1,0000	0,159(7)	0,335(9)	0,061(10)	0,79(8)
				Al2	$6c$	1,0000	0,155(5)	0,330(11)	0,444(1)	0,79(8)
				Al3	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,79(8)
				Al4	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,551(3)	0,79(8)
				O1	$6c$	1,0000	0,183(6)	0,007(11)	0,987(6)	0,82(12)
				O2	$6c$	1,0000	0,674(7)	0,0018(2)	0,030(5)	0,82(12)
				O3	$6c$	1,0000	0,4918(1)	0,169(6)	0,997(10)	0,82(12)
				O4	$6c$	1,0000	0,180(12)	0,503(20)	0,000(11)	0,82(12)
				O5	$6c$	1,0000	0,119(3)	0,304(12)	0,249(12)	0,82(12)
				O6	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,747(16)	0,82(12)
				BE1	4,9(2)	0,106	0,138	Ba1	$2a$	1,0000
Ba2	$6c$	0,9347	0,504(1)					0,002(2)	0,258(2)	0,69(3)
Eu	$6c$	0,0653	0,504(1)					0,002(2)	0,258(2)	0,69(3)
Al1	$6c$	1,0000	0,161(8)					0,336(11)	0,060(1)	0,75(7)
Al2	$6c$	1,0000	0,155(6)					0,329(13)	0,443(1)	0,75(7)
Al3	$2b$	1,0000	1/3					2/3	0,941(3)	0,75(7)
Al4	$2b$	1,0000	1/3					2/3	0,550(4)	0,75(7)
O1	$6c$	1,0000	0,177(7)					0,002(13)	0,986(8)	1,31(11)
O2	$6c$	1,0000	0,679(8)					0,001(14)	0,029(6)	1,31(11)
O3	$6c$	1,0000	0,4908(12)					0,171(7)	1,000(13)	1,31(11)
O4	$6c$	1,0000	0,178(13)					0,509(20)	0,004(14)	1,31(11)
O5	$6c$	1,0000	0,119(3)					0,305(12)	0,249(17)	1,31(11)
O6	$2b$	1,0000	1/3					2/3	0,738(20)	1,31(11)
O <sub>i</sub>	$2b$	0,0975	2/3					1/3	0,779(20)	1,31(11)

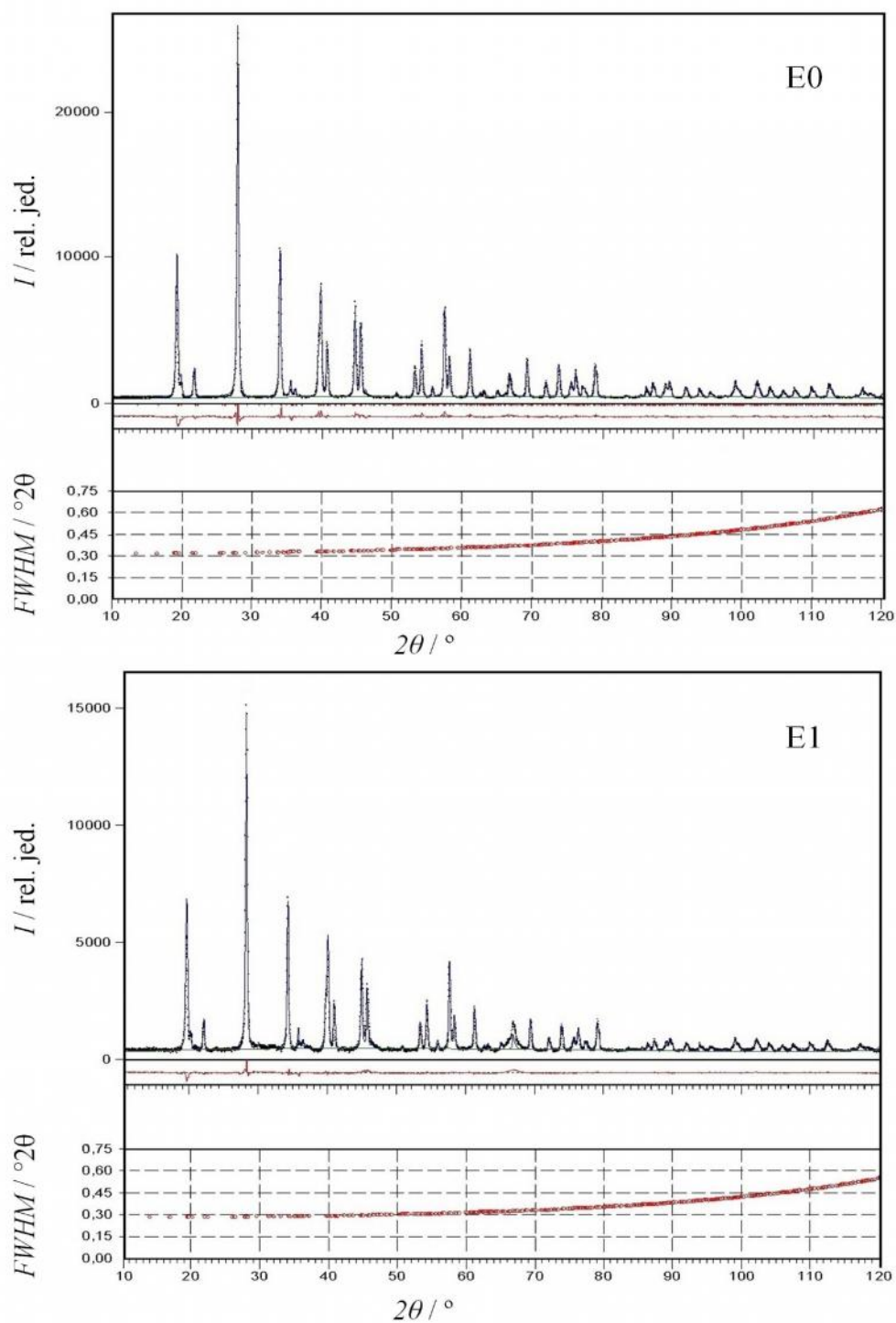


Vrijednosti udaljenosti metal-kisik i kuteva Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 u fazi istoga barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima  $\text{Eu}^{3+}$ , BE1 (uzorak E1), prikazane su u tablici 23.

**Tablica 23.** Udaljenosti metal-kisik (Å) te kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 (°) u fazi istog barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima  $\text{Eu}^{3+}$ , BE1 (uzorak E1).

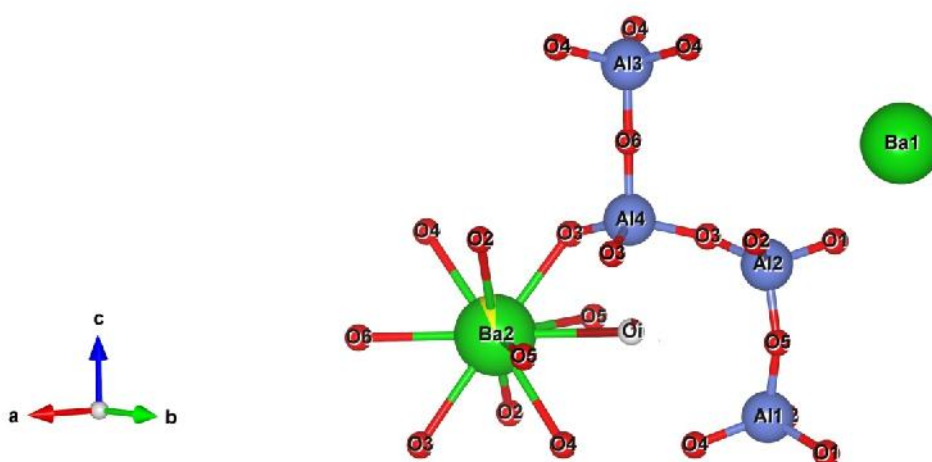
BA	<b>Ba1</b> -O1 × 3	2,80(7)	<b>Ba2</b> -O2 × 2	2,69(6)	<b>Al1</b> -O1	1,82(9)	<b>Al2</b> -O1	1,69(12)	
	-O1 × 3	2,98(7)	-O3	2,77(8)	-O2	1,83(11)	-O2	1,76(9)	
	-O5 × 3	2,77(8)	-O3	2,93(8)	-O4	1,74(12)	-O3	1,78(7)	
	prosjeck	2,85(7)	-O4	2,80(11)	-O5	1,70(12)	-O5	1,75(9)	
			-O4	2,97(10)	prosjeck	1,77(11)		1,74(9)	
			-O5 × 2	2,92(4)			prosjeck		
			-O6	2,99(2)	<b>Al3</b> -O4 × 3	1,73(10)		1,83(5)	
			prosjeck	2,85(7)	-O6	1,72(12)	<b>Al4</b> -O3 × 3	1,73(10)	
					prosjeck	1,73(10)	-O6	1,81(6)	
							prosjeck		
<b>Kutevi:</b>									
	Al1-O5-Al2	155,8(1)							
	Al3-O6-Al4	179,9(1)							
BE1	<b>Ba1</b> -O1 × 3	2,78(8)	<b>Ba2/Eu</b> -O2	2,72(9)	<b>Al1</b> -O1	1,81(10)	<b>Al2</b> -O1	1,74(11)	
	-O1 × 3	2,97(8)	-O2	3,04(8)	-O2	1,80(15)	-O2	1,75(12)	
	-O5 × 3	2,78(3)	-O3	2,81(11)	-O4	1,78(10)	-O3	1,78(10)	
	prosjeck	2,84(6)	-O3	2,92(11)	-O5	1,71(12)	-O5	1,74(10)	
			-O4	2,80(12)	prosjeck	1,78(11)	prosjeck	1,75(11)	
			-O4	2,90(12)					
			-O5	2,91(4)	<b>Al3</b> -O4 × 3	1,73(12)	<b>Al4</b> -O3 × 3	1,83(8)	
			-O5	3,43(11)	-O6	1,78(11)	-O6	1,65(12)	
			-O6	3,00(2)	prosjeck	1,74(11)	prosjeck	1,78(9)	
			-O <sub>i</sub>	3,04(2)					
			prosjeck	2,96(8)					
	<b>Kutevi:</b>								
		Al1-O5-Al2	155,9(6)						
	Al3-O6-Al4	180,0(1)							

Rezultati Rietveldovog uto njavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom  $\text{IX}[\text{Ba}^{2+}] \text{IV}[\text{Al}^{3+}]_2\text{O}_4$ . Koordinate položaja atoma (tablica 22) imale su vrijednosti bliske onima u radu Huanga i sur.<sup>16</sup> i me uatomske udaljenosti metal-kisik (tablica 23) dobro su se slagale s rezultatima istih autora.



**Slika 59.** Rezultat Rietveldovog uto njavanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke E0 i E1. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a izra unati intenzitet plavom linijom. Razlika izme u ta dva intenziteta ozna ena je crvenom linijom. Za pojedini uzorak prikazana je i promjena širine difrakcijske linije na polovici visine maksimuma ( $FWHM$ ) s promjenom Braggovog kuta.

S druge strane, faza barijevoga aluminata dopiranoga europijem, BE1, posjeduje strukturu u kojoj kationi  $\text{Eu}^{3+}$  zaposjedaju isključivo kationska mjesta barija. Pri tome je najbolje utoliko njevanje strukture postignuto za model koji je predložio Rezende<sup>18</sup>, a koji uključuje katione  $\text{Eu}^{3+}$  koji zaposjedaju kationska mjesta Ba2 i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi, radi sa uvanja ravnoteže naboja (slika 60). Također je bila razmatrana i mogućnost ugradnje kationa  $\text{Eu}^{3+}$  na oba kationska mjesta, Ba2 i Ba1, te ugradnja kationa  $\text{Eu}^{3+}$  isključivo na kationska mjesta Ba1. Obje mogućnosti uključivale su i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi.



**Slika 60.** Shema razmještaja četiri simetrijski neekvivalentna atoma aluminija i atomskih položaja barija u strukturi faze barijevoga aluminata dopiranoga europijem, BE1.

Za uzorak E2 također je provedeno Rietveldovo utoliko njevanje. Rezultat je pokazao da uzorak sadrži 5 tež.% nešto više  $\text{AlEuO}_3$ . Iz ovoga slijedi da je granica ugradnje  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  svega ~5 at.%  $\text{Eu}^{3+}$ , a iznad tog udjela  $\text{Eu}^{3+}$  postoji dvofazno područje  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{AlEuO}_3$ .

Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da je u fazi u istog barijevoga aluminata veličina kristalita iznosila 30,7(1) nm, a naprezanje kristalne rešetke 0,02(1) %. Dopiranje kationima  $\text{Eu}^{3+}$  uzrokovalo je porast veličine kristalita na vrijednost od 35,7(1) nm i porast naprezanja kristalne rešetke na vrijednost od 0,17(1) %. Porast veličine kristalita može se objasniti time da je djelomično zamjena kationa  $\text{Ba}^{2+}$  manjim kationima  $\text{Eu}^{3+}$  uzrokovala povećanje brzine difuzije kationa u sustavu, što je pogodilo rastu kristalita. S druge strane, porast koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$ , a s tim i ugradnja intersticijskog kisika, uzrokovali su porast koncentracije defekata u strukturi barijevoga aluminata što je dovelo do porasta naprezanja kristalne rešetke.

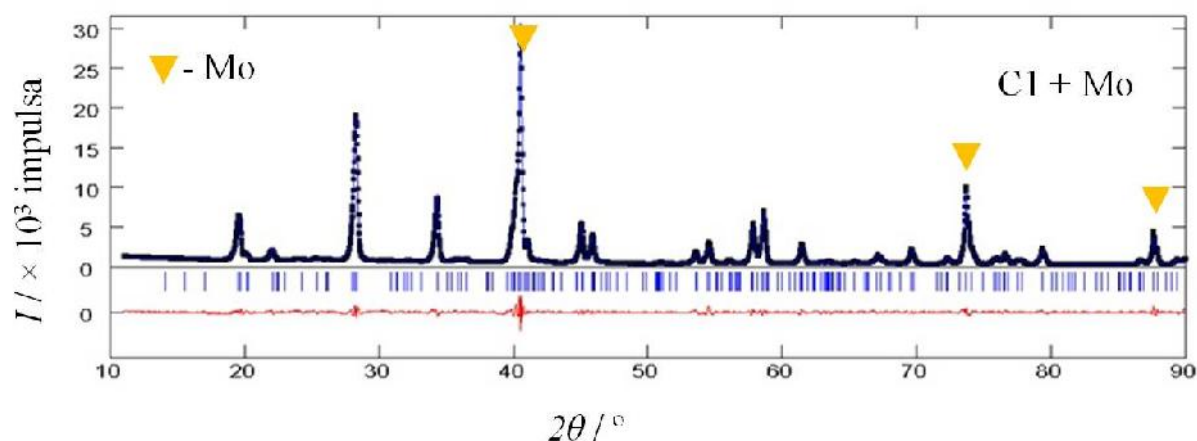
#### 5.4. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Polikristalni uzorci istoga barijevoga aluminata,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , i barijevoga aluminata dopiranoga kromom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da priređeni dopirani uzorci, C1 i C2, sadrže heksagonsku fazu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  prostorne grupe<sup>6</sup>  $P6_3$ , ali i dodatnu fazu, barijev kromat,  $\text{BaCrO}_4$  (rombski sustav, prostorna grupa<sup>6</sup>  $Pnma$ ), koja je prisutna u malom udjelu. Za sve priređene uzorke određeni su i uo njihovi parametri jedinične ćelije,  $a$  i  $c$ . Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima određeni su PIXE spektroskopijom, vrijednosti uo njihovih parametara  $a$  i  $c$ , te volumeni jedinične ćelije faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata prikazani su u tablici 24. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 pri uo njavanju parametara jedinične ćelije prikazan je na slici 61.

**Tablica 24.** Oznake uzoraka i faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima, uo njihovi parametri  $a$  i  $c$ , i volumen jedinične ćelije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga kromom.  $R_p$  i  $R_{wp}$  su faktori slaganja<sup>121</sup> koji opisuju kvalitetu uo njavanja. Literaturne vrijednosti parametara  $a$  i  $c$  za isti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  prikazane su za usporedbu.

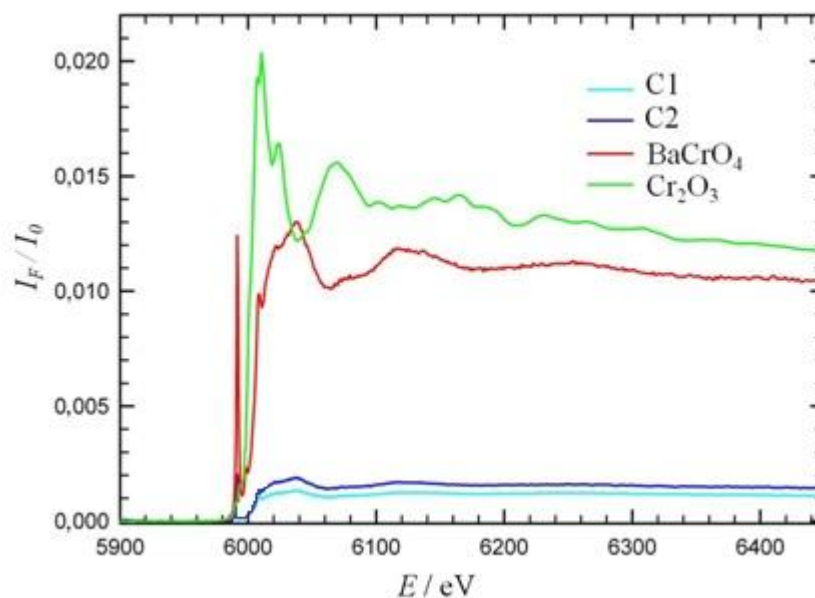
Uzorak	Udio Cr u uzorku / at. %	Faza kromom dopiranoga $\text{BaAl}_2\text{O}_4$	$R_p$	$R_{wp}$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$\text{BaAl}_2\text{O}_4^*$	0		-	-	10,449(1)	8,793(1)	831,44
C0	0	BA	0,061	0,081	10,4488(4)	8,7959(5)	831,66
C1	3,2(2)	BC1	0,058	0,079	10,4539(5)	8,7954(4)	832,42
C2	6,3(3)	BC2	0,050	0,069	10,4502(5)	8,7955(6)	831,84

\*Podatak citiran iz literature<sup>16</sup>.



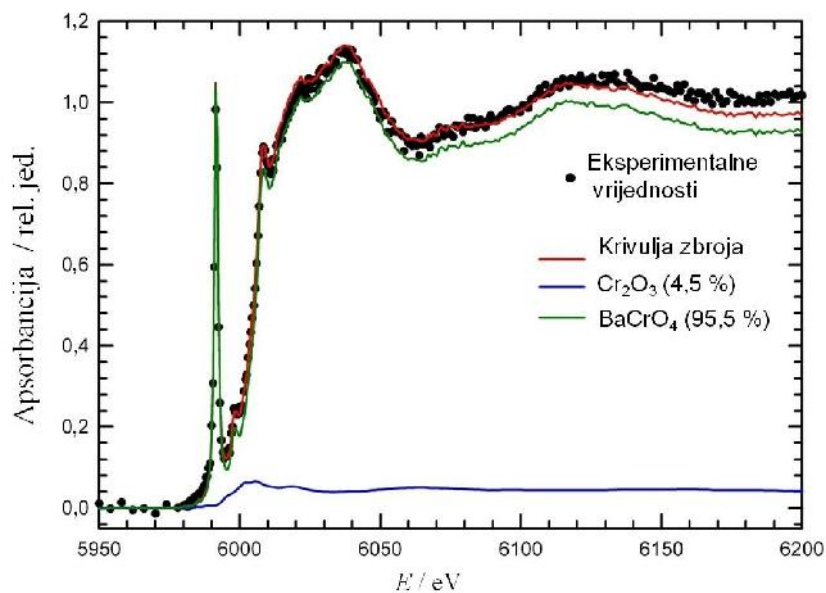
**Slika 61.** Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 s dodanim Mo kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Mo označene su žutim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izračunatog intenziteta označena je crvenom linijom.

Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom određeno je oksidacijsko stanje i koordinacijski broj kationa kroma u uzorcima barijevoga aluminata dopiranoga kromom. U svrhu određivanja oksidacijskog stanja kroma ugrađenoga u uzorke C1 i C2 snimljeni su XANES spektri dopiranih uzoraka,  $\text{BaCrO}_4$  (standarda koji sadrži katione  $\text{Cr}^{6+}$ ) i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (standarda koji sadrži katione  $\text{Cr}^{3+}$ ) prikazani na slici 62.

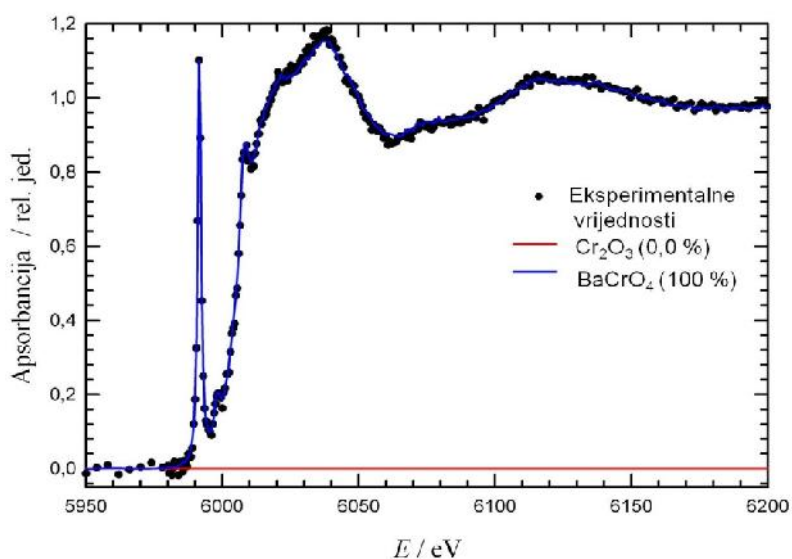


**Slika 62.** Usporedba XANES krivulja za uzorke C1 i C2. Na slici su prikazane i XANES krivulje za spojeve  $\text{BaCrO}_4$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Intenzitet XANES spektara uzoraka C1 i C2 rastao je s porastom udjela kroma u uzorcima. Kako bi se odredilo u kojem je oksidacijskom stupnju krom prisutan u uzorcima C1 i C2 izvršeno je usklađivanje XANES krivulja dopiranih uzoraka i XANES krivulja navedenih standarda (slike 63 i 64).



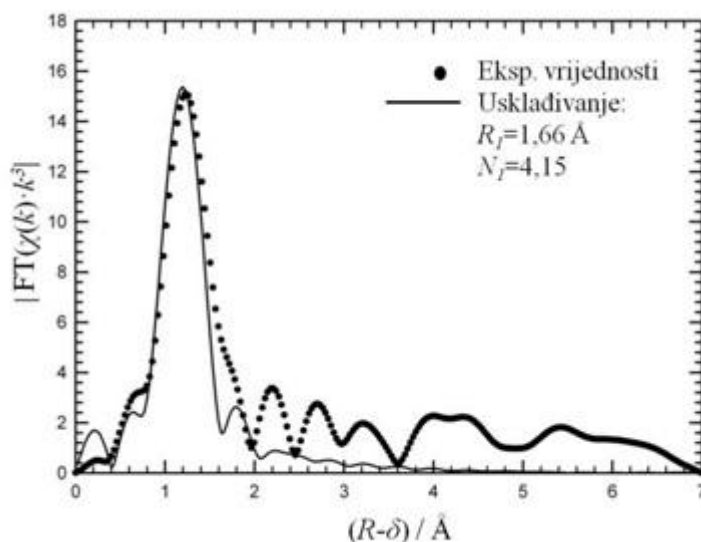
**Slika 63.** Rezultat usklađivanja XANES krivulja za uzorak C1.



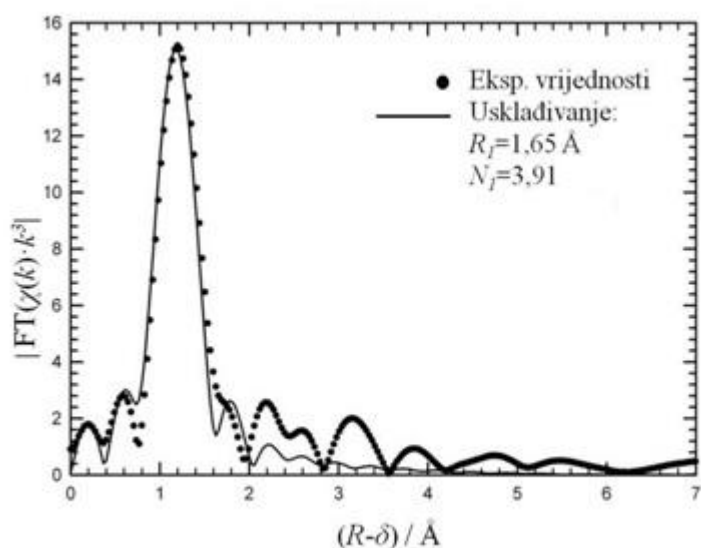
**Slika 64.** Rezultat usklađivanja XANES krivulja za uzorak C2.

Dobiveni rezultati usklađivanja XANES krivulja pokazali su da je u uzorku C1 većina kroma prisutna u oksidacijskom stanju +6. Istovremeno, u tom uzorku postoji i

mali udio kroma u oksidacijskom stanju +3. S druge strane, uzorak C2 sadrži isključivo katione kroma prisutne u oksidacijskom stanju +6. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teorijskih EXAFS krivulja za uzorak C1 te za standard BaCrO<sub>4</sub> prikazani su na slikama 65 i 66.



**Slika 65.** Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak C1. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O ljusku crnom linijom.

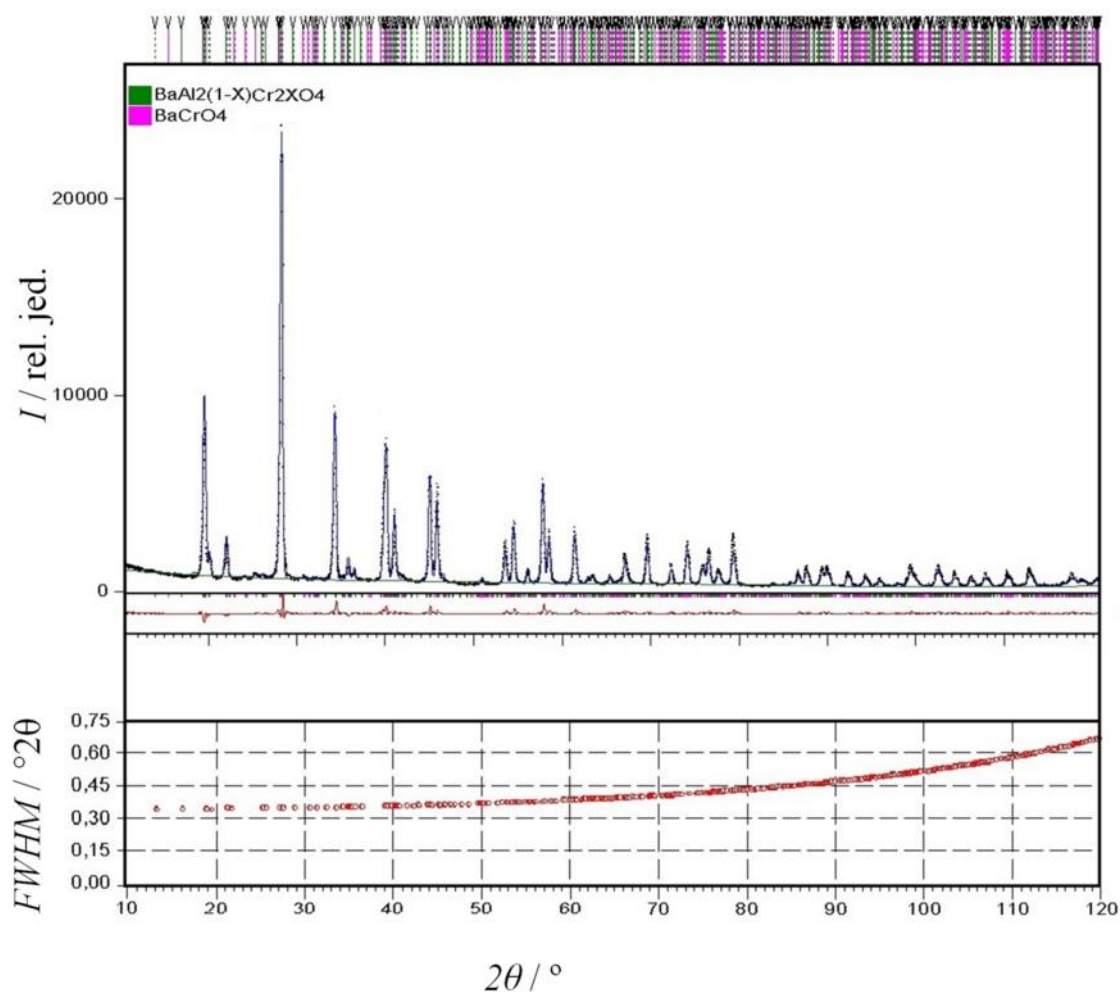


**Slika 66.** Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za standard BaCrO<sub>4</sub>. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O ljusku crnom linijom.

Detaljna analiza EXAFS spektra uzorka C1 je pokazala da se spektar može razlučiti na dva doprinosa: doprinos od kationa  $\text{Cr}^{6+}$  na tetraedarskim mjestima u fazi  $\text{BaCrO}_4$  (nije prisustvo u uzorku C1 ustanovljeno pomoću rentgenske difrakcije) te dosta manji doprinos od kationa  $\text{Cr}^{3+}$  koji su se vjerojatno ugradili u fazu BC1 na tetraedarska mjesta te faze.

Kristalne strukture istoga barijevoga aluminata, BA, i faze barijevoga aluminata dopiranoga kromom, BC1, uto njene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za uto njavanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur.<sup>16</sup> Strukturni model za uto njavanje strukture faze BC1, modeliran je u skladu s rezultatima rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Model je uključivao strukturu barijevoga aluminata u kojoj kationi  $\text{Cr}^{3+}$  zaposjedaju kationska mjesta  $\text{Al}^{3+}$ . Najbolji rezultat uto njavanja strukture postignut je za model koji uključuje katione  $\text{Cr}^{3+}$  ugrađene na kationska mjesta Al4, smještena unutar tetraedra čiji je volumen veći u odnosu na volumene tetraedara oko kationskih mjesta Al1, Al2 i Al3. Također je razmatrana i mogućnost ugradnje kationa  $\text{Cr}^{3+}$  na kationska mjesta Al1, Al2 i Al3. U postupak uto njavanja uključeni su i strukturni parametri za drugu (manjinsku) fazu  $\text{BaCrO}_4$ . Postupak uto njavanja strukture faze BC1 uključivao je uto njavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične ćelije,  $a$  i  $c$ , i temperaturnih parametara za sve atome. U uto njavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri ( $B_{iso}$ ). Rietveldovim uto njavanjem određeno je i težinski udio dodatne faze  $\text{BaCrO}_4$  u uzorku C1. Opažena i izražena difrakcijska slika uzorka C1, te grafički rezultat analize proširenja difrakcijskih linija faze BC1 prikazani su na slici 67.





**Slika 67.** Rezultat Rietveldovog uto njavanja za uzorak C1 i analize proširenja difrakcijskih linija za fazu BC1 uzorka C1. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a izra unati intenzitet plavom linijom. Razlika izme u ta dva intenziteta ozna ena je crvenom linijom.

Rezultati uto njavanja kristalnih struktura faze istoga barijevoga aluminata, BA i faze kromom dopiranoga barijevoga aluminata, BC1, u uzorku C1 prikazani su u tablici 25. Vrijednosti udaljenosti metal-kisik i kuteva Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 za fazu barijevoga aluminata dopiranoga kationima  $\text{Cr}^{3+}$ , BC1, prikazane su u tablici 26.

**Tablica 25.** Rezultati Rietveldovog uto njavanja kristalne strukture faze istoga barijevoga aluminata, BA i kromom dopirane faze barijevoga aluminata, BC1, u uzorku C1.

Faza	Udio Cr u fazi / at. %	$R_p$	$R_{wp}$	Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Zaposj.	$x$	$y$	$z$	$B_{iso} / ^2$
BA	0	0,080	0,099	Ba1	$2a$	1,0000	0	0	1/4	0,50(2)
				Ba2	$6c$	1,0000	0,504(1)	0,002(2)	0,259(1)	0,50(2)
				Al1	$6c$	1,0000	0,159(7)	0,335(9)	0,061(10)	0,79(8)
				Al2	$6c$	1,0000	0,155(5)	0,330(11)	0,444(1)	0,79(8)
				Al3	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,79(8)
				Al4	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,551(3)	0,79(8)
				O1	$6c$	1,0000	0,183(6)	0,007(11)	0,987(6)	0,82(12)
				O2	$6c$	1,0000	0,674(7)	0,0018(2)	0,030(5)	0,82(12)
				O3	$6c$	1,0000	0,4918(1)	0,169(6)	0,997(10)	0,82(12)
				O4	$6c$	1,0000	0,180(12)	0,503(20)	0,000(11)	0,82(12)
				O5	$6c$	1,0000	0,119(3)	0,304(12)	0,249(12)	0,82(12)
				O6	$2b$	1,0000	1/3	2/3	0,747(16)	0,82(12)
				BC1	2,0(2)	0,108	0,137	Ba1	$2a$	1,0000
Ba2	$6c$	1,0000	0,5040(9)					0,002(2)	0,259(1)	0,52(5)
Al1	$6c$	1,0000	0,161(5)					0,336(7)	0,061(1)	0,76(9)
Al2	$6c$	1,0000	0,157(4)					0,330(8)	0,444(1)	0,76(9)
Al3	$2b$	1,0000	1/3					2/3	0,942(3)	0,76(9)
Al4	$2b$	0,8400	1/3					2/3	0,551(4)	0,76(9)
Cr	$2b$	0,1600	1/3					2/3	0,551(4)	0,76(9)
O1	$6c$	1,0000	0,184(5)					0,007(10)	0,986(5)	0,89(10)
O2	$6c$	1,0000	0,675(5)					0,001(9)	0,031(5)	0,89(10)
O3	$6c$	1,0000	0,489(9)					0,169(5)	0,998(9)	0,89(10)
O4	$6c$	1,0000	0,183(9)					0,504(16)	0,001(3)	0,89(10)
O5	$6c$	1,0000	0,119(3)					0,306(10)	0,249(10)	0,89(10)
O6	$2b$	1,0000	1/3					2/3	0,745(13)	0,89(10)

Rezultati Rietveldovog uto njavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom  $IX[Ba^{2+}] IV[Al^{3+}]_2O_4$ . S druge strane, faza barijevoga aluminata dopiranoga kationima  $Cr^{3+}$ , BC1, ima strukturu u kojoj kationi  $Cr^{3+}$  zaposjedaju isključivo kationska mjesta aluminija. Ovaj rezultat je u skladu s radom Ikede i sur.<sup>183</sup> u kojem je ustanovljeno da se kation  $Cr^{3+}$  može na i i u tetraedarskom okruženju, a u tom slučaju ima radijus veličine 0,47-0,53 Å. U prilog ovom rezultatu ide i činjenica da su parametri jedinice elije za uzorak BC1 veći od parametara elije istoga  $BaAl_2O_4$  što je očitom posljedicom ugradnje kationa  $Cr^{3+}$  na mjesto manjeg kationa  $Al^{3+}$  (radijus

kationa  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskoj koordinaciji iznosi  $0,39 \text{ \AA}$ ). Kromom dopirana faza može se opisati formulom  $^{\text{IX}}[\text{Ba}^{2+}]^{\text{IV}}[\text{Al}^{3+}_{1-x}]_2\text{Cr}^{3+}_{2x}\text{O}_4$ .

**Tablica 26.** Udaljenosti metal-kisik ( $\text{Å}$ ), te kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 ( $^\circ$ ) u fazi istog barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima  $\text{Cr}^{3+}$ , BC1.

BA	<b>Ba1</b> -O1 × 3	2,80(7)	<b>Ba2</b> -O2 × 2	2,69(6)	<b>Al1</b> -O1	1,82(9)	<b>Al2</b> -O1	1,69(12)
	-O1 × 3	2,98(7)	-O3	2,77(8)	-O2	1,83(11)	-O2	1,76(9)
	-O5 × 3	2,77(8)	-O3	2,93(8)	-O4	1,74(12)	-O3	1,78(7)
	prosjek	2,85(7)	-O4	2,80(11)	-O5	1,70(12)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,97(10)	prosjek	1,77(11)	prosjek	1,74(9)
			-O5 × 2	2,92(4)				
			-O6	2,99(2)	<b>Al3</b> -O4 × 3	1,73(10)	<b>Al4</b> -O3 × 3	1,83(5)
			prosjek	2,85(7)	-O6	1,72(12)	-O6	1,73(10)
					prosjek	1,73(10)	prosjek	1,81(6)
		<b>Kutevi:</b>						
	Al1-O5-Al2	155,8(1)						
	Al3-O6-Al4	179,9(1)						
BC1	<b>Ba1</b> -O1 × 3	2,80(6)	<b>Ba2</b> -O2	2,69(5)	<b>Al1</b> -O1	1,84(7)	<b>Al2</b> -O1	1,68(13)
	-O1 × 3	2,99(6)	-O2	3,03(5)	-O2	1,81(9)	-O2	1,78(8)
	-O5 × 3	2,79(7)	-O3	2,78(8)	-O4	1,74(8)	-O3	1,75(7)
	prosjek	2,86(6)	-O3	2,93(8)	-O5	1,70(9)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,83(7)	prosjek	1,77(8)	prosjek	1,74(9)
			-O4	2,97(7)				
			-O5	2,90(3)	<b>Al3</b> -O4 × 3	1,72(11)	<b>Al4/Cr</b> -O3 × 3	1,85(7)
			-O5	3,43(9)	-O6	1,76(11)	-O6	1,75(12)
			-O6	3,00(2)	prosjek	1,73(11)	prosjek	1,83(8)
			prosjek	2,95(6)				
	<b>Kutevi:</b>							
	Al1-O5-Al2	155,2(3)						
	Al3-O6-Al4	180,0(1)						

Rezultati Rietveldovog uto njavanja su pokazali da se u dopiranu fazu BC1 ugradilo  $\sim 2,0 \text{ at.}\%$   $\text{Cr}^{3+}$  supstitucijski zamjenjuju i  $\text{Al}^{3+}$  na mjestu Al4. S druge strane, rezultati Rietveldovog uto njavanja su pokazali da se kationi  $\text{Cr}^{3+}$  uopće nisu ugradili u fazu BC2 uzorka C2 već je cijela količina kroma u oksidacijskom stanju  $\text{Cr}^{6+}$  ugrađena u dodatnu fazu  $\text{BaCrO}_4$ . Udio dodatne faze  $\text{BaCrO}_4$ , u uzorcima C1 i C2: 2,36 tež.% u uzorku C1 i 5,01 tež.% u uzorku C2. Analiza proširenja difrakcijskih linija za faza BC1 i BC2 provedena Rietveldovom metodom pokazala je da su pripremljeni uzorci C1 i C2 nanokristalni. Dopiranje kationima  $\text{Cr}^{3+}$  (tj. uvođenje defekata u strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) uzrokovalo je neznatno smanjenje veličine kristalita faze BC1 na vrijednost od  $30,5(1) \text{ nm}$  i porast naprezanja kristalne rešetke

na vrijednost 0,20(2) %. Veli ina kristalita i naprezanje kristalne rešetke faze BC2 nisu se mijenjali u odnosu na isti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  što je dodatni dokaz da se krom nije ugradio u fazu BC2 uzorka C2.

## § 6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada provedena su strukturalna istraživanja ugradnje kationa  $Mn^{2+}$  i  $Ti^{4+}$  u cinkov aluminat ( $ZnAl_2O_4$ ) i ugradnje kationa  $Eu^{3+}$  i  $Cr^{3+}$  u barijev aluminat ( $BaAl_2O_4$ ). Dopirani uzorci cinkovoga aluminata pripremljeni su pomoću metode sol-gel, a dopirani uzorci barijevoga aluminata pripremljeni su pomoću hidrotermalne metode. Svi pripremljeni uzorci su bili nanokristalni.

Uzorci cinkovoga aluminata dopiranoga s 0, 4,3, 7,6 i 11,7 at.%  $Mn^{2+}$  (u odnosu na Zn) imali su kubnu spinelnu strukturu. Parametar jedinice  $a$ , povećavao se s udjelom dopirajućeg kationa. Kation  $Mn^{2+}$  pri dopiranju se ugrađivao i na tetraedarsko i na oktaedarsko mjesto spinelne strukture inducirajući tako djelomično inverznu spinelnu strukturu uzoraka. Parametar inverzije,  $u$ , rastao je s porastom udjela mangana, od 0,030 za 4,3 at.% Mn do 0,056 za 11,7 at.% Mn. Difrakcijske linije uzoraka su bile proširene. Analiza proširenja linija provedena pomoću Rietveldove metode istovremeno s utvrđivanjem kristalne strukture pokazala je smanjenje veličine kristalita s porastom udjela Mn, od 18,1(1) nm za isti uzorak  $ZnAl_2O_4$  do 13,5(1) nm za uzorak dopiran s 11,7 at.% Mn. S druge strane, naprezanje kristalne rešetke se povećavalo s porastom udjela Mn, od 0,07(1) % za isti uzorak do 0,21(1) % za uzorak dopiran s 11,7 at.% Mn.

Uzorci cinkovoga aluminata po prvi puta su uspješno dopirani s titanijem. Pripremljeni uzorci s 0, 1,8, 3,8, 5,4 i 11,6 at.% Ti (u odnosu na Al) imali su karakterističnu spinelnu strukturu. Dopiranje titanijem uzrokovalo je porast jedinice  $a$  cinkovoga aluminata i proširenje difrakcijskih linija uzoraka. Pri dopiranju titanij se ugrađivao kao kation  $Ti^{4+}$  zamjenjujući oktaedarski  $Al^{3+}$ . Ravnotežna naboja u dopiranim uzorcima postignuta je djelomičnom zamjenom kationa  $Al^{3+}$  na oktaedarskom mjestu s kationima  $Zn^{2+}$ , što je ostvareno zahvaljujući malom suvišku cinka u uzorcima. Pripremljeni dopirani uzorci imali su kristalite veličine između 16,6(1) i 20,5(1) nm, dok se naprezanje kristalne rešetke kretalo od 0,07(1) % do 0,26(1) %. Uzorci cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem pokazivali su jaku apsorpciju u ultraljubičastom dijelu spektra, i emisiju u plavom dijelu spektra uz pobudu s ultraljubičastim zračenjem.

Uzorci barijevoga aluminata ( $BaAl_2O_4$ ) dopirani s 0, 4,9 i 8,7 at.% Eu (u odnosu na Ba) imali su heksagonsku strukturu prostorne grupe  $P6_3$  koja se izvodi iz strukture tridimita.

Pomoću  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer i XANES spektroskopije mjerene na Eu  $L_3$ -rubu utvrđeno je da je u dopiranim uzorcima europij prisutan isključivo kao kation  $\text{Eu}^{3+}$ . EXAFS spektroskopija je ukazala da se europij uspješno ugradio samo u uzorak s 4,9 at.% Eu. Utvrđivanje kristalne strukture tog uzorka pomoću Rietveldove metode pokazalo je da se kation  $\text{Eu}^{3+}$  ugradio u polaznu strukturu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  supstitucijski zamjenjujući i kation  $\text{Ba}^{2+}$  s koordinacijom 9. Pri tome su se parametri jedinićelije vrlo malo promijenili: parametar  $a$  je porastao s 10,4488(4) na 10,4541(6) Å, a parametar  $c$  se smanjio s 8,7959(5) na 8,7839(7) Å. Ovaj dvojak karakter promjene parametara jedinićelije uzrokovan je zamjenom većeg kationa  $\text{Ba}^{2+}$  s manjim kationom  $\text{Eu}^{3+}$  i istovremenom ugradnjom dodatnog, intersticijskog, kisika u strukturu radi saugavanja ravnoteže naboja. Pri tome se povećao koordinacijski poliedar oko mjesta Ba2, dok se smanjio koordinacijski poliedar oko mjesta Ba1 i koordinacijski tetraedar oko mjesta Al4. Pri dopiranju, karakteristični kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 nisu doživjeli promjenu. U uzorcima dopiranim s udjelom većim od 4,9 at.% Eu izlučila se dodatna faza  $\text{EuAlO}_3$ , pa se može zaključiti da je granica ugradnje europija u  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  ~5 at.% Eu (u odnosu na Ba). Difrakcijske linije uzoraka su bile proširene. Analiza difrakcijskih linija pomoću Rietveldove metode je pokazala porast veličine kristalita uslijed dopiranja s Eu, od 30,7(1) nm za čisti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  na 35,7(1) nm za uzorak dopiran s 4,9(2) at.% Eu. Istovremeno, naprezanje kristalne rešetke je poraslo s ugradnjom Eu, od 0,02(1) za čisti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  na 0,17(1) % za uzorak dopiran s 4,9 at.% Eu.

Uzorci barijevoga aluminata ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) dopiranoga s 0, 3,2 i 6,3 at.% Cr (u odnosu na Al) također su imali heksagonsku strukturu prostorne grupe  $P6_3$ . Jedinićelija je blago porasla pri udjelu od 3,2 at.% Cr, dok je za uzorak sa 6,3 at.% Cr bila gotovo jednaka (u granicama pogrešaka parametara  $a$  i  $c$ ) jedinićeliji istog barijevoga aluminata. Dopirani uzorci su sadržavali i ne isto u, fazu  $\text{BaCrO}_4$ . XANES spektroskopija mjerena na Cr  $K$ -rubu je pokazala da uzorak s 3,2 at.% Cr sadrži katione  $\text{Cr}^{6+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ , s time da su kationi  $\text{Cr}^{6+}$  bili dominantni, dok su u uzorku s 6,3 at.% Cr bili prisutni samo kationi  $\text{Cr}^{6+}$ . EXAFS spektroskopija je ukazala da kationi kroma u dopiranim uzorcima imaju koordinaciju ~4, te da se krom uspješno ugradio u fazu barijevoga aluminata jedino u uzorku s 3,2 at.% Cr. Pomoću Rietveldovog utvrđivanja strukture tog uzorka ustanovljeno je da se krom ugradio kao kation  $\text{Cr}^{3+}$  u fazu  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  samo u udjelu od 2,0(2) at.% Cr (u odnosu na Al) supstitucijski zamjenjujući i kation  $\text{Al}^{3+}$  na položaju Al4. Preostali udio kroma u uzorku u stvarao je u formiranju 2,36 tež.% ne isto e  $\text{BaCrO}_4$  s kationima  $\text{Cr}^{6+}$ . Blagi porast jedinićelije

barijevoga aluminata pri dopiranju uzrokovan je malim povećanjem koordinacijskog tetraedra oko mjesta Al4 na koje se ugradio  $\text{Cr}^{3+}$ , te malim povećanjem koordinacijskog poliedra oko mjesta Ba2. Karakteristični kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 nisu doživjeli promjenu pri dopiranju kromom. Difrakcijske linije svih pripremljenih uzoraka bile su proširene što je ukazivalo da su uzorci nanokristalni. Analiza proširenja difrakcijskih linija Rietveldovom metodom je pokazala smanjenje veličine kristalita uslijed dopiranja kromom, od 30,7(1) nm za čisti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  na 30,2(1) nm za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) at.% Cr. Naprezanje kristalne rešetke se povećavalo s nivoom dopiranja, od 0,02(1) % za čisti  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  na 0,20(1) % za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) % at.% Cr.

U ovom doktorskom radu dobivena su nova saznanja o ovisnosti strukture dopiranih materijala o oksidacijskom stupnju i udjelu dopirajućih kationa. Također je ustanovljeno da dopiranje u svim ispitanim slučajevima ima značajni utjecaj na mikrostrukturu materijala. Očekuje se da rezultati provedenih istraživanja budu koristan prilog znanju potrebnom za razvoj tehnologije novih materijala ciljanih svojstava.

## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. Roesky, J. Weiguny, H. Bestgen, U. Durgerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* **176** (1990) 213-220.
2. T. El-Nabarawy, A. A. Attia, M. N. Alaya, *Mater. Lett.* **24** (1995) 319-25.
3. S. K. Sampath, J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 649-654.
4. G. Müller, *Electroluminescence II. Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, 2002.
5. L. E. Bausá, I. Vergara, J. García-Solé, W. Streck, P. J. Deren, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 736-740.
6. N. F. M. Henry, K. Lonsdale (Eds.), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1. Kynoch Press, Birmingham, 1952.
7. A. Seko, K. Yuge, F. Oba, A. Kuwabara, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 184117-1-5.
8. T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, *J. Lumin.* **114** (2005) 155-161.
9. A. Jouini, A. Yoshikawa, A. Brenier, T. Fukuda, G. Boulon, *Phys. Stat. Sol. (c)* **4** (2007) 1380-1383.
10. S. Anghel, G. Boulon, A. Brenier, E. Fortin, S. Klokishner, D. Koshchug, L. Kulyuk, K. Sushkevich, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 055903-055908.
11. C. Kim I. Kwon, C. Park, Y. Hwang, H. Bae, B. Yu, C. Pyun, G. Hong, *J. Alloy. Compd.* **311** (2000) 33-39.
12. K. Fukuda, T. Iwata, T. Orito, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 3662-3666.
13. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, X. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **70** (2001) 156-159.
14. R. W. Hyland, Jr., J. P. Quintenz, B. T. Dunville, G. Subrahmanyam, *U. S. Patent 6969475 B2*, 29 Studeni, 2005.
15. F. P. Glasser, L. S. D. Glasser, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46** (1963) 377-380.
16. S.-Y. Huang, R. Von der Muell, J. Ravez, J. P. Chaminade, P. Hagenmuller, M. Couzi, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 97-105.
17. M. Peng, G. Hong, *J. Lumin.* **127** (2007) 735-740.
18. M. V. Dos S. Rezende, M. E. G. Valerio, R. A. Jackson, *Optical Materials* **34** (2011) 109-118.
19. V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, J.-J. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* **111** (2008) 143-148.
20. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.
21. C. A. Murray, *Afh. Fys., Kemi Mineral.* **2** (1807) 173.
22. M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, W. Sterk, D. Hreniak, *J. Alloys Compd.* **323/324** (2001) 279-282.
23. M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 109-114.
24. T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1077-1078.



25. A. Escardino, J. L. Amorós, A. Gozalbo, M. J. Orts, A. Moreno, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 2938-2944.
26. F. S. Galasso, *Structure and Properties of inorganic Solids*, Pergamon, New York, 1970.
27. D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariassen, R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 777-784.
28. R. W. McCallum, D. C. Johnston, C. A. Luengo, M. B. Maples, *J. Low Temp. Phys.* **25**, (1976) 177-193.
29. E. W. Gorter, *Philips Res. Rep.* **9** (1954) 295.
30. R. E. Vandenberghe, E. de Grave, *Mössbauer effect studies on oxide spinels*,: G. J. Long, F. Grandjean (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1989.
31. W. H. Bragg, *Philos. Mag.* **30** (1915) 305-315.
32. S. Nishikawa, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo* **8** (1915) 199-209.
33. R. W. G. Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, 2nd Ed. Carnegie Institute of Washington, Washington, DC, 1930.
34. K. E. Sickafus, J. M. Willis, N. W. Grimes, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3279-3292.
35. J. K. Burdett, G. D. Price, S. L. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 92-95.
36. T. F. W. Barath, E. Posnjak, *J. Wash. Acad. Sci.* **21** (1931) 255.
37. T. F. W. Barath, E. Posnjak, *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 325-341.
38. E. Posnjak, T. F. W. Barath, *Phys. Rev.* **38** (1931) 2234-2239.
39. E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 174-180.
40. N. N. Greenwood, *Ionic Crystal defects and Non-Stoichiometry*, Butterworths, London 1970.
41. U. Schmocker, H. R. Boesch, F. Waldner, *Phys. Lett.* **40A** (1972) 237-238.
42. E. J. W. Verwey, F. de Boer, J. H. van Santen, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 1091-1092.
43. F. de Boer, J. H. van Santen, E. J. W. Verwey, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 1032-1034.
44. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
45. S. Holgersson, *Lunds Universitets Arsskrift, Avdelningen 2. Kunglig Fysiografiska Salskapets i Lund: Handlinger* **23** (1927) 1-9.
46. P. Fischer, *Z. Kristallogr.* **124** (1967) 275-302.
47. H. St. C. O'Neill, W. A. Dollase, *Phys. Chem. Minerals* **20** (1994) 541-555.
48. G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, S. Surblé, L. Mazérolles, L. Thomé, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B* **266** (2008) 2848-2853.
49. N. J. Van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin, G. De With, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 2417-2424.
50. U. Hålenius, F. Bosi, H. Skogby, *Am. Miner.* **92** (2007) 1225-1231.

51. V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, D.-K. Kim, *J. Lumin.* **128** (2008) 394-402.
52. Z. Lou, J. Hao, *J. Appl. Phys. A* **80** (2005) 151-154.
53. R. L. Millard, R. C. Peterson, B. K. Hunter, *American Mineralogist* **80** (1995) 885-896.
54. H. Sawada, *Materials Research Bulletin* **31** (1996) 355-360.
55. S. Lucchesi, U. Russo, A. della Giusta, *European Journal of Mineralogy* **9** (1997) 31-42.
56. A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, G. Panczer, K. Kato, E. Hanamura, *J. Mater. Res.* **21** (2006) 2337-2344.
57. M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, N. Kodama, B. Henderson *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1111-1117.
58. P. Peka, M. U. Lehr, H. J. Schulz, J. Dziesiaty, S. Müller, *J. Cryst. Growth* **161** (1996) 277-281.
59. J. Dziesiaty, M. U. Lehr, P. Peka, A. Klimakov, S. Müller, H. J. Schulz, *Eur. Phys. J. B* **4** (1998) 269-277.
60. H. Lin, Y. Li, W. Shanguan, Z. Huang, *Combust. Flame* **156** (2009) 2063-2070.
61. M. Sato, *Reference Mineralogical Journal* **4** (1964) 115-130.
62. M. J. Buerger, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 1-16.
63. A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, 1992.
64. S. Wallmark, A. Westgren, *Arkiv. För Kemi. Min. och Geol.* **35** (1937) 1-4.
65. W. Nowacki, *Naturwissenschaftern* **30** (1942) 471-472.
66. R. Hoppe, B. Schepers, *Naturwissenschaftern* **47** (1960) 376-376.
67. R. H. Arlett, J. G. White, M. Robbins, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 315-315.
68. A. J. Perrotta, J. V. Smith, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **91** (1968) 85-87.
69. V. W. Hörkner, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451** (1979) 40-44.
70. A. M. Abakumov, O. I. Lebedev, L. Nistor, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Phase Transitions* **71** (2000) 143-160.
71. P. J. Saines, M. M. Elcombe, B. J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 613-622.
72. A.-K. Larsson, R. L. Withers, J. M. Perez-Mato, J. D. Fitz Gerald, P. J. Saines, B. J. Kennedy, Y. Liu, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1816-1823.
73. W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu, W. M. Yen, *J. Lumin.* **76/77** (1998) 424-428.
74. R. Zhong, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Wang, *J. Lumin.* **119/120** (2006) 327-331.
75. M. V. dos S. Rezende, P. J. Montes, M. E. G. Valerio, R. A. Jackson, *Optical Materials* **34** (2012) 1434-1439.
76. H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkämäki, P. Novák, L. C. V. Rodrigues, R. Stefani, *Optical Materials Express* **2** (2012) 420-431.
77. G. Blasse, A. Bril, *Philips Res. Rep.* **23** (1968) 201-206.
78. S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, G. Blasse, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1547-1551.
79. T. Katsumata, R. Sakai, S. Komuro, T. Morikawa, H. Kimura, *J. Cryst. Growth* **198/199** (1999)

- 869-871.
80. R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Lumin.* **85** (1999) 149-154.
  81. D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, W. White, *Displays* **19** (1999) 197-203.
  82. S. Ju, U. Oh, J. Choi, H. Park, T. Kim, C. Kim, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1831-1835.
  83. Z. Lou, J. Hao, M. Cocivera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002) 2841-2845.
  84. T. Nakamura, K. Kaiya, N. Takahashi, T. Matsuzawa, C. Rowlands, V. Beltrán -López, G. Smith, P. C. Riedi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 4011-4014.
  85. V. Singh, V. Natarajan, J.-J. Zhu, *Optical Materials* **29** (2007) 1447-1451.
  86. Y. Qui, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 2041-2044.
  87. A. A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
  88. L.-M. Shao, X.-P. Jing, *J. Lumin.* **131** (2011) 1216-1221.
  89. G. Fuxi, *Optical and Spectroscopic Properties of Glass*, Springer, Berlin, 1992.
  90. A. M. Beale, D. Grandjean, J. Konatowski, P. Glatzel, F.M.F. de Groot, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 716-722.
  91. I. Ahmad, V. Marinova, H. Vrielinck, F. Callens, E. Goovaerts, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 083506-1-7.
  92. G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College, Press, London, 2005.
  93. [http://davidrforrest.com/documents/top\\_down\\_bottom\\_up.html](http://davidrforrest.com/documents/top_down_bottom_up.html) (20.05.2014.).
  94. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007-1022.
  95. A. B. Wojcik, L. C. Klein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 115-120.
  96. P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 511-525.
  97. R. C. Mehrotra, *Present status and future potential of the sol-gel process*: R. Reisfeld, C. K. Jorgensen (Eds.), *Chemistry, spectroscopy, and applications of sol-gel glasses*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992.
  98. H. Schmidt, *Thin films, the chemical processing up to gelation*: R. Reisfeld, C. K. Jorgensen (Eds.), *Chemistry, spectroscopy, and applications of sol-gel glasses*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992.
  99. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc. New York, 1990.
  100. R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5705-5712.
  101. K. Byrappa, M. Yoshimura: *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, William Andrew Publishing LLC, U.S.A., 2001.
  102. M. Yoshimura, W. L. Suchanek, K. Byrappa, *MRS Bull.* **25** (2000) 17-25.

103. P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft, *J. Alloy. Compd.* **303/304** (2000) 465-471.
104. T. Hashishin, E. Sato, S. Umeki, K. Kojima, J. Tamaki, *Materials Science and Engineering* **18** (2011) 092031-1-4.
105. S. Sômiya, R. Roy, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 453-460.
106. R. E. Riman, *High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology*, R. Pugh, L. Bergström (Eds.), Marcel-Dekker, U.S.A., 1993.
107. W. L. Suchanek, R. E. Riman, *Advances in Science and Technology* **45** (2006) 184-193.
108. W. L. Suchanek, M. M. Lencka, L. E. McCandlish, R. L. Pfeffer, M. Oledzka, K. Mikulka Bolen, G. A. Rossetti, Jr., R. E. Riman, *Crys. Growth Des.* **5** (2005) 1715-1727.
109. R. Roy, *J. Solid State Chem.* **111** (1994) 11-17.
110. S. Sômiya, *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering. An Overview of Research in Japan*, Elsevier Science Publishers Ltd., U.K., 1989.
111. B. Gersten, M. Lencka, R. E. Riman, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1950-1960.
112. W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, *Ann. Physik* **41** (1912) 971-988.
113. W. L. Bragg, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **17** (1912) 43-57.
114. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison Wesley, 1978.
115. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John-Wiley & Sons, New York, 1974.
116. D. Taupin, *J. Appl. Crystallogr.* **6** (1973) 266-273.
117. E. J. Sonneveld, J. W. Visser *J. Appl. Crystallogr.* **8** (1975) 1-7.
118. T. C. Huang, W. Parrish, *Appl. Phys. Letters* **27** (1975) 123-124.
119. W. Parrish, T. C. Huang, G. L. Ayers, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **12** (1976) 55-73.
120. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 583-590.
121. R. A. Young, E. Prince, R. A. Sparks, *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 357-359.
122. M. M. Hall, Jr., V. G. Veeraraghavan, H. Rubin, P. G. Winchell, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 66-68.
123. G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, D. N. E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 1369-1371.
124. A. V. Powell, P. D. Battle, J. G. Gore, *Acta Cryst.* **C49** (1993) 852-854.
125. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986) 440-447.
126. C. G. Windsor, R. N. Sinclair, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 395-409.
127. H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **23** (1990) 485-491.
128. G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **14** (1981) 357-361.
129. H. Toraya, *The Rigaku Journal* **6** (1989) 28-34.
130. R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University

- Press, 1993.
131. G. Malmros, J. O. Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 7-11.
  132. R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 262-269.
  133. XPert HighScore Plus Program, version 2.1., PANalytical Almelo, The Netherlands 2004.
  134. R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 467-474.
  135. E. Hornbogen, G. Petzow, *Z. für Metallkunde* **61** (1970) 81-94.
  136. A. R. Stokes *Proc. Phys. Soc.* **A61** (1948) 382-391.
  137. P. Scheerer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2** (1918) 98-100.
  138. A. R. Stokes, A. J. C. Willson, *Proc. Comb. Phil. Soc.* **38** (1942) 313-322.
  139. A. R. Stokes, A. J. C. Willson, *Proc. Comb. Phil. Soc.* **40** (1944) 197-198.
  140. B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595-599.
  141. G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Met.* **1** (1953) 22-31.
  142. G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Inst.* **3** (1958) 223-228.
  143. B. Filtz, J. C. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 2nd ed. Springer NY, 2002.
  144. G. Cliff, G. W. Lorimer, *Journal of Microscopy* **103** (1975) 203-207.
  145. T. B. Johansson, R. Akselsson, S. A. E. Johansson, *Nuc. Instr. Meth.* **84** (1970) 141-143.
  146. E. K. Zavoisky, *J. Phys. USSR* **9** (1945) 245-254.
  147. R. L. Mössbauer, *Naturwissenschaften* **45** (1958) 538-539.
  148. <http://www.kayelaby.npl.co.uk> (13.02.2014.).
  149. <http://chemwiki.ucdavis.edu> (13.02.2014.).
  150. <http://sabotin.p-ng.si/~arcon/xas/exafs/exafs.html> (12.04.2014.).
  151. D.C. Koningsberger, R. Prins, *X-ray Absorption, Principles, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
  152. <http://en.wikipedia.org/wiki/NEXAFS> (12.04.2014.).
  153. B. M. Weckhuysen, *Spectroscopy of transition metal ions on surfaces*, B. M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana, (Eds.), Leuven University Press, 2000.
  154. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593-601.
  155. K. Klier, *J. Opt. Soc. Am.* **62** (1972) 882-885.
  156. R. Ahmad, J. Melsheimer, F. C. Jentoft, R. Schlogl, *J. Catal.* **218** (2003) 365-374.
  157. J. Melsheimer, M. Thiede, R. Ahmad, G. Tzolova-Muller, F. C. Jentoft, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 4366-4370.
  158. T. H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces: Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Eds.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
  159. M. Jakši , I. Bogdanovi , D. Dujmi , S. Fazini , T. Tadi , *Strojarstvo* **38** (1996) 249-254.

160. Z. Kregar, M. Bišan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, U. Cvelbar, *Materiali in tehnologije* **46** (2012) 25-30.
161. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751-767.
162. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
163. J. S. Shaffer, H. A. Farach, C. P. Poole Jr., *Phys. Rev. B* **13** (1976) 1869-1875.
164. A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, E. Hanamura, *J. Lumin.* **109** (2004) 19-24.
165. L. R. Dalton, B. H. Robinson, L. A. Dalton, P. Coffey, *Saturation Transfer Spectroscopy. Advances in Magnetic Resonance* **8**, Academic Press, New York, 1976.
166. N. Maltar-Strmečki, B. Rakvin, P. Cevc, D. Aron, *Appl. Magn. Reson.* **22** (2002) 551-560.
167. A. Agresti, B.F. Agresti, *Statistical Methods for the Social Sciences*, Dellen Publishing Company, San Francisco, CA, 1979.
168. M. Ivanda, A.M. Tonejc, I. Djerdj, M. Gotič, S. Musić, G. Mariotto, M. Montagna, *Springer Lecture Notes in Physics: Nanoscale Spectroscopy and its Application to Semiconductor Research*, Y.Watanabe, S. Heun, G. Salviati, N. Yamamoto (Eds.), Springer, New York, 2002.
169. A. M. Tonejc, I. Djerdj, A. Tonejc, *Mater. Sci. Eng. C* **19** (2001) 85-89.
170. A. M. Tonejc, M. Gotič, B. Gržeta, S. Musić, S. Popović, R. Trojko, A. Turković, I. Mušević, *Mater. Sci. Eng. B* **40** (1996) 177-184.
171. N. C. Popa, D. Balzar, *J. Appl. Crystallogr.* **35** (2002) 338-346.
172. D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **37** (2004) 911-924.
173. O. Garcia-Martinez, R. M. Rojas, E. Vila, J. L. Martin de Vilades, *Solid State Ionics* **63-5** (1993) 442-449.
174. S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, *J. Sol. State. Chem.* **134** (1997) 170-181.
175. H. H. Tippins, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 126-135.
176. P. Albers, E. Stark, G. Huber, *J. Opt. Soc. Am. B - Opt. Phys.* **3** (1986) 134-139.
177. S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Cryst. Growth* **289** (2006) 102-106.
178. A. A. Da Silva, A. de Souza Gonçalves, M. R. Davolos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **49** (2009) 101-105.
179. M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, E. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony, *Physica Status Solidi (a)* **201** (2004) 1510-1517.
180. L. Kumari, W. Z. Li, *Cryst. Res. Technol.* **45** (2010) 311-315.
181. J. Wang, L. Gao, *Solid State Commun.* **132** (2004) 269-271.

- 
182. C. Paßlick, O. Müller, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, J.A. Johnson, S. Schweize, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 113527-1-5.
183. K. Ikeda, K. Yagi, *Contrib. Mineral. Petrol.* **61** (1977) 91-106.

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Vranki

Adresa: Bregovita 128, Brdovec, 10291 Prigorje Brdovec ko

E-mail: mvrankic@irb.hr

Datum rođenja: 26.10.1980.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

Nacionalnost: Hrvatica

### Obrazovanje

2010. – Poslijediplomski doktorski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, polje Kemija, smjer Anorganska i strukturna kemija.

1999. – 2005. Diplomski studij fizike i kemije, smjer prof. fizike i kemije na Fizikom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad *Apsorpcija i laserom inducirana emisija RbCs molekule iz Rb:Cs mješavine para* izrađen je u Laboratoriju za femtosekundnu lasersku spektroskopiju Instituta za Fiziku Sveučilišta (mentor: dr. sc. Goran Pichler).

1995. – 1999. Opća gimnazija "Antun Gustav Matoš" u Samoboru.

1987. – 1995. Osnovna škola "Bogumil Toni" u Samoboru.

### Radno iskustvo

- Svibanj, 2009. – Znanstvena novakinja u Laboratoriju za tanke filmove, Zavod za fiziku materijala, Institut "Ruđer Bošković" (IRB), Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb.
- Rujan, 2006. – svibanj, 2009. Profesorica fizike u Poštanskoj i telekomunikacijskoj školi, Kennedyjev trg 9, 10000 Zagreb.
- Veljača, 2006. – rujan, 2006. Profesorica fizike u Osnovnoj školi Ivana Perkovca, Zagrebačka 30, 10292 Šenkovec.
- Lipanj, 2006. – lipanj, 2008. Suradnica u Pučkom otvorenom učilištu Zagreb, Ulica grada Vukovara 68, 10000 Zagreb.



Listopad, 2005. – ožujak, 2006. Asistentica na *Praktikumu iz opće i anorganske kemije 1 i 2*, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102A, 10000 Zagreb.

**Znanstveni interes:** difrakcija u polikristalnom materijalu, utvrđivanje strukture Rietveldovom metodom, kristalografija, nanomaterijali, anorganski spojevi, keramike

#### **Sudjelovanja na radionicama, školama i tečajevima**

Tečaj zaštite od ionizirajućeg zračenja, Zdravstveno veleučilište Zagreb (14.-15.02.2012.).

Radionica *Speaking effectively about your research*, Sveučilište u Zagrebu (20.-22.09.2011.).

Međunarodna škola *44<sup>th</sup> Course of the International School of Crystallography: The Power of Powder Diffraction*, Erice, Italija (02.-12.06.2011.).

Radionica *Academic conversation and networking*, Sveučilište u Zagrebu (07.-08.02.2011.).

Radionica *Writing effectively about your research*, Sveučilište u Zagrebu (08.-13.12.2010.).

#### **Strani jezici**

Engleski jezik (iskusni korisnik).

Njemački jezik (temeljni korisnik).

#### **Sudjelovanja u radu tijela Instituta Ruđer Bošković**

Predstavnica znanstvenih novaka u Vijeću Zavoda za fiziku materijala, IRB (2012. –)

Sudjelovanje na Otvorenim danima, IRB (2010., 2013.)

Sudjelovanje na znanstvenom skupu *Znanstveni susreti 3. vrste*, IRB (2011.)

#### **Organizacijske vještine**

Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *22<sup>nd</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic meeting*, Biograd 2013. (2012. –).

Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *European Crystallographic Meeting, ECM29*, Rovinj 2015. (2011. –).

Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *Znanstveni susreti 3. vrste*, IRB (2011.).

#### **Članstva**

Hrvatska udruga kristalografa.

Hrvatska kristalografska zajednica.

#### **Nagrade**

Nagrada za poster na međunarodnoj školi *44<sup>th</sup> Course of the International School of Crystallography: The Power of Powder Diffraction*, Erice, Italija, (2.-12.06.2011.).

**Izvorni znanstveni i pregledni radovi u *Current Contents* časopisima**

1. **M. Vranki** , K. Žagar, M. Bijeli , J. Popovi , B. Gržeta, S. Kurajica, Microstructure of sol-gel derived Mn-doped gahnite: correlation of TEM and XRD investigations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75** (2014) 1240-1244.
2. J. Popovi , **M. Vranki** , M. Juri , Tuning the Microstructure of  $\gamma$ -Ba<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Polymorph Prepared from Single-Molecular Precursor, *Crystal growth & design* **13** (2013) 2161-2165.
3. **M. Vranki** , B. Gržeta, V. Mandić , E. Tkalčić , S. Milošević , M. Čeh, B. Rakvin, Structure, microstructure and photoluminescence of nanocrystalline Ti-doped gahnite, *J. Alloys compd.* **543** (2012) 213-220.
4. J. Popovi , B. Gržeta, B. Rakvin, E. Tkalčić , **M. Vranki** , S. Kurajica, Partial inverse spinel structure of manganese-doped gahnite: XRD and EPR spectroscopy studies, *J. Alloys compd.* **509** (2011) 8487-8492.
5. R. Beuc, M. Movre, B. Horvatić , **M. Vranki** , S. Vdović , A. Nevsesyan, T. Varzhapetyan G. Pichler, RbCs bands observation and interpretation, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **88** (2007) 111-115.

**Znanstveni radovi u drugim časopisima**

1. D. Završnik, E. Veljović , A. Bajrović , **M. Vranki** , B. Gržeta, A. Osmanović , S. Špirtović -Halilović , S. Muratović , Thermal and crystallographic characteristics of synthesized xanthen-3-one derivatives, *Bulletin of the chemists and technologists of Bosnia and Herzegovina* **40** (2013) 31-34.

**Kongresna priopćenja koja citiraju *Current Contents* asopisi**

1. J. Popovi , M. Jurić , **M. Vranki** , L. Androš, A. Šantić , K. Molčanov, Molecular-to Material Pathway: A Preparation of Ba-Nb Oxides from Metalorganic Framework, *Abstracts of the 28<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM28): Acta Crystallographica A* **69** (2013) s501-s501.
2. B. Gržeta, J. Popovi , **M. Vranki** , E. Tkalčić , S. Kurajica, B. Rakvin, Structural properties of gahnite doped with cobalt, manganese or titanium, *Book of Abstracts of the XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Acta Crystallographica A* **67** (2011) C578-C578.

**Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

1. B. Gržeta, E. Tkalčić , J. Popovi , **M. Vranki** , Strukturna istraživanja dopiranih nanomaterijala pomoću metode usklađivanja difrakcijskih slika praha i nove metode difrakcijske kvantitativne analize, *Kristalografija u Hrvatskoj; zbornik radova sa znanstvenog skupa*, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti (2013) 265-277.

**Sudjelovanja na znanstvenim skupovima**

1. V. Moha ek Grošev, A. Maksimovi , **M. Vranki** , V. Danani , Istraživanje porijekla luminescentnih vrpca u gvanitu ( $ZnAl_2O_4$ ) dopiranom titanom, *Osmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 2013. (poster, doma a recenzija, sažetak, znanstveni).
2. **M. Vranki** , B. Gržeta, S. Bosnar, A. Šari , Structural study of Cr-doped barium aluminate, *22<sup>nd</sup> Croatian-Slovenian crystallographic meeting*, Biograd, Hrvatska, 2013. (predavanje, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
3. J. Popovi , M. Juri , L. Androš, A. Šanti , K. Mol anov, **M. Vranki** , Nanocrystalline metal oxides: synthesis, characterization and application, *22<sup>nd</sup> Croatian-Slovenian crystallographic meeting*, Biograd, Hrvatska, 2013. (plenarno predavanje, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. **M. Vranki** , B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandi , E. Tkal ec, S. Miloševi , M. eh, B. Rakvin, Structural properties and photoluminescence of nanocrystalline gahnite doped with titanium, *5<sup>th</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience*, Budapest, Ma arska, 2012. (poster, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
5. **M. Vranki** , B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandi , E. Tkal ec, S. Miloševi , M. eh, B. Rakvin, Structure and microstructure of Ti-doped gahnite, *21<sup>st</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Pokljuka, Slovenija, 2012. (predavanje, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
6. **M. Vranki** , B. Gržeta, J. Popovi , E. Tkal ec, S. Kurajica, Structural study of nanocrystalline Ti-doped gahnite, *44<sup>th</sup> Course, The Power of Powder Diffraction* Erice, Italija, 2011. (poster, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
7. **M. Vranki** , B. Gržeta, J. Popovi , E. Tkal ec, S. Kurajica, Manganese incorporation in gahnite, *20<sup>th</sup> Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Baška, Hrvatska, 2011. (predavanje, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
8. **M. Vranki** , B. Gržeta, J. Popovi , E. Tkal ec, S. Kurajica, Structural properties of titanium doped gahnite, *19<sup>th</sup> Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Strunjan, Slovenija, 2010. (predavanje, me unarodna recenzija, sažetak, znanstveni).