

Električna i magnetska svojstva dvostrukih i trostrukih volframatnih i teluratnih perovskita

Bijelić, Jelena

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:217:074171>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jelena Bijelić

**ELEKTRIČNA I MAGNETSKA SVOJSTVA
DVOSTRUKIH I TROSTRUKIH VOLFRAMATNIH I
TELURATNIH PEROVSKITA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerdž

Zagreb, 2021



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jelena Bijelić

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF DOUBLE AND TRIPLE TUNGSTEN- AND TELLURIUM-BASED PEROVSKITES

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: prof. dr. Igor Đerdž, Full professor

Zagreb, 2021

Zahvale

„Imagination is more important than knowledge“ – Albert Einstein

U prvom se redu želim zahvaliti svom mentoru prof. dr. sc. Igoru Derđu na pruženoj prilici za rad na ovom projektu prvo tijekom diplomskog rada, a zatim i prilikom izrade ove doktorske disertacije. Veliko hvala što ste cijenili moju znanstvenu znatiželju, za sve savjete, ideje i dodatne edukacije na koje ste me slali. Hvala za strpljenje, povjerenje i slobodu koju ste mi dali što mi je omogućilo da bez stresa i s velikim entuzijazmom radim na ovom projektu. Hvala za sva poznanstva koja su mi koristila dalje u znanstvenom razvoju, hvala za dobro pripremljenu odskočnu dasku u karijeri. Hvala Vam na riječima motivacije i dostupnosti za sva pitanja. Hvala što ste mi pokazali koliko znanstveni rad može biti zanimljiv i nepredvidiv kada se radi s voljom. Sve uspjehe i napretke vezane uz znanstvenoistraživački rad dugujem Vama.

Pored mentora se želim zahvaliti svojoj nekadašnjoj asistentici, potom radnoj kolegici, doc. dr. sc. Anamariji Stanković na svoj pruženoj pomoći prilikom rada u laboratoriju od izrade diplomskog rada, „volontiranja“ pa sve do danas. Hvala cimerici doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić na svakodnevnoj čašici neobavezognog razgovora, motivaciji, lijepim riječima i podršci. Hvala doc. dr. sc. Tomislavu Baliću na svim savjetima i idejama, izv. prof. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović na susretljivosti i pomoći i „iznajmljivanju“ svog ureda za rad.

Veliko hvala mojim, prije svega prijateljima, a potom i radnim kolegama Daliboru Tataru, Milenku Korici, Pavi Živkoviću, Andrei Dandić i našoj kemičarki s PTF-a Silviji Šafranko. Od srca sam zahvalna i Tatjani Šafarik, prijateljici i nekadašnjoj radnoj kolegici, s kojom sam provodila svoje studentske dane otkako sam upisala studij kemije. Hvala i mojoj IMI-jevki Ani Matošević što mi je bila podrška i domaćica u Zagrebu. Hvala vam od srca svima što ste me podrili i nasmijavali kada god mi je to trebalo. Hvala za svu pomoć i podršku.

Hvala i svim ostalim kolegama s Odjela za kemiju, te suradnicima sa PMF-a u Zagrebu i Instituta Ruđer Bošković bez kojih čitav eksperimentalni rad ne bi bio ovako potpun.

Veliko hvala i mojim prvim diplomandima „teletabisima“ Marini Sekulić, Dominiku Gomanu i Filipu Boliću na velikoj pomoći pri eksperimentalnom radu i na tome što su bili neovisni i zbilja mi olakšavali posao. Bilo mi je zadovoljstvo raditi s vama.

Hvala mojim prijateljima i divnim ljudima Aleksandri Nikolić, Bojanu i Biljani Mrmoš, Jovani Karan, Nikoli Karanu i Doris Čolić (Mršić), te kumovima Dušanki Strajinić i Nenadu Stanisljeviću koji su uz mene već dugo godina i pružaju mi potporu u raznim životnim situacijama.

Hvala svim prijateljima i rodbini.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, sestrama Dragani i Danijeli, bratu Dejanu i roditeljima Slobodanki i Miroslavu bez kojih ne bih bila ono što jesam i svakako ne bih dospjela ovdje gdje jesam. Osim njih, najveća podrška i oslonac u radu i svim životnim situacijama mi je moj Rastko. Hvala ti što me trpiš, voliš, čuvaš i motiviraš da budem najbolja verzija sebe. Hvala ti za sve predivne trenutke i za sve ono lijepo što nam tek treba doći.

Acknowledgments

I have to underline everyone's contribution to my scientific development. Therefore, I would like to express my gratitude to international working groups I was cooperating with. Thank you for giving me an opportunity to explore and learn something new and valuable for my future research.

Prof. dr. Bernd Smarsly, JLU Giessen (Germany)

Prof. dr. Zvonko Jagličić, University of Ljubljana (Slovenia)

Prof. dr. Georg Garnweitner, TU Braunschweig (Germany)

Prof. dr. Akos Kukovecz, SZTE Szeged (Hungary)

Dr. Teresa Gatti, JLU Giessen (Germany)

Dr. Giuliana Beck, then working at JLU Giessen (Germany)

Dr. Yu Sun, then working at JLU Giessen (Germany)

Dr. Felix Badaczewski, then working at JLU Giessen (Germany)

Prof. dr. Hoe Joon Kim, DGIST Daegu (Republic of Korea)

Sugato Hajra, DGIST Daegu (Republic of Korea)

Manisha Sahu, DGIST Daegu (Republic of Korea)

*I owe a very special gratitude to **Dr. Pascal Cop** and **Sebastian Werner** (AG Smarsly, JLU Giessen) and Pascal's lovely wife Jasmin who were there for me while I was a stranger in a foreign country. Thank you for supporting me, for having patience to measure my large pile of samples. Thank you for giving me advices and helping me whenever I needed some help. Basically, thank you for everything.*



Ovaj je doktorski rad izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku sredstvima Hrvatske zaklade za znanost kroz „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (DOK-2018-01) u sklopu istraživačkog projekta „Istraživanje složenih multiferičnih materijala pripravljenih metodama otopinske kemije“ (IP-2016-06-3115) pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Igora Đerđa.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. Perovskiti	3
2.2. Djelomična zamjena.....	5
2.3. Željezova trijada	7
2.4. Električna svojstva.....	10
2.4.1. Dielektrična permitivnost.....	10
2.4.2. Dielektrični gubitak.....	12
2.4.3. Harmonički model frekventno ovisne dielektrične permitivnosti.....	15
2.4.4. Električna vodljivost	18
2.4.5. Električna impedancija	19
2.4.6. Podrijetlo polarizacije	23
2.4.7. Svojstva dielektričnih materijala.....	27
2.4.8. Vrste poluvodiča	29
2.5. Magnetska svojstva	30
2.5.1. Uređenje magnetskih spinova	30
2.5.2. Krivulja histereze	32
2.5.3. Magnetska susceptibilnost	32
2.5.4. Paramagnetsko područje	34
2.5.5. Tipovi antiferomagnetizma kod perovskita	34
2.6. Optički energijski procijep.....	35
2.7. Učinak kvantnog ograničavanja	38
2.8. Pregled dosadašnjih istraživanja	39
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	43
3.1. Materijali i metode.....	43
3.2. Modificirana sol-gel sinteza.....	44
3.3. Instrumentalne metode i uređaji	45
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	49
4.1. Ispitivanje mehanizma sinteze	49

4.2. Struktura i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva	61
4.2.1. Rentgenska difrakcija u prahu	61
4.2.2. Ramanova spektroskopija	74
4.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija	79
4.2.4. Transmisijska elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija na odabranoj površini	82
4.2.5. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija.....	83
4.2.6. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija	85
4.3. Svojstva sintetiziranih spojeva.....	87
4.3.1. Električna svojstva	87
4.3.2. Magnetska svojstva	98
4.3.3. Optički energijski procijep.....	111
4.4. Rasprava	114
§ 5. ZAKLJUČAK	117
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ.....	119
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	120
§ 8. DODATAK.....	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ELEKTRIČNA I MAGNETSKA SVOJSTVA DVOSTRUKIH I TROSTRUKIH VOLFRAMATNIH I TELURATNIH PEROVSKITA

Jelena Bijelić

Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Ul. cara Hadrijana 8/A, Osijek

Modificiranim sol-gel sintezom pripravljeni su trostruki perovskiti $A_3(Fe/Co)_2(W/Te)O_9$ i dvostruki perovskiti $A_2Ni(Te/W)O_6$ ($A = Sr^{2+}, Ba^{2+}$). Sintetski mehanizam ispitana je cikličkom voltametrijom i UV/Vis spektroskopijom tijekom sinteze u otopini, a tijekom kalcinacije *in situ* temperaturno ovisnom rentgenskom difrakcijom u prahu (*in situ* PXRD). Priredeni su spojevi detaljno strukturno i morfološki okarakterizirani rentgenskom difrakcijom u prahu (PXRD), Ramanovom spektroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), transmisijском elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (HRTEM) i elektronskom difrakcijom na odabranoj površini (SAED). Kemijski sastav istražen im je energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (EDX) i rentgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Dobiveni su nanokristalni oblici istraživanih spojeva unatoč relativno visokim temperaturama kalcinacije, u rasponu prosječne veličine kristalita od 20 do 90 nm. Dobivenim sustavima su ispitana magnetska i električna svojstva, te je uočeno kako pokazuju fero-/feri- i antiferomagnetsko uređenje s velikim vrijednostima dielektričnih konstanti. Vrijednosti dielektričnih konstanti i dielektričnih gubitaka opadaju porastom frekvencije što je opisano Maxwell-Wagnerovim modelom.

(181 stranica, 92 slike, 61 tablica, 200 literarnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: dvostruki i trostruki perovskiti / strukturna i morfološka karakterizacija / električna svojstva / elektronika / magnetska svojstva / nanomaterijali perovskita

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerdž

Rad prihvaćen: 05.05.2021.

Ocenitelji:

1. Izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. Dr. sc. Jasmina Popović, zn. savj.
3. Dr. sc. Marijana Jurić, v. zn. sur.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF DOUBLE AND TRIPLE TUNGSTEN- AND TELLURIUM-BASED PEROVSKITES

Jelena Bijelić

Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Cara Hadrijana 8/A, Osijek

Triple perovskites $A_3(Fe/Co)_2(W/Te)O_9$ and double perovskites $A_2Ni(Te/W)O_6$ ($A = Sr^{2+}, Ba^{2+}$) have been prepared using modified sol-gel route. The synthesis mechanism was investigated by cyclic voltammetry and UV/Vis spectroscopy during solution synthesis by temperature-dependent X-ray diffraction (*in situ* PXRD) during calcination. Prepared compounds were structurally and morphologically characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED). Chemical composition was inspected using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Nanocrystalline forms of investigated compounds were obtained with average crystallite sizes in range from 20 to 90 nm despite relatively high calcination temperatures. Magnetic and electrical properties of obtained compounds were investigated revealing fero-/feri- and antiferromagnetic ordering with high relatively high values of dielectric constants. Dielectric constant and loss values decrease with the increase of frequency which is described by Maxwell-Wagner model.

(181 pages, 92 figures, 61 tables, 200 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: double and triple perovskites / structural and morphological characterization / electrical properties / electronics / magnetic properties / perovskite nanomaterials

Supervisor: prof. dr. Igor Đerdž, Full Professor

Thesis accepted: May, 5th 2021

Reviewers:

1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
2. Dr. Jasminka Popović, Senior Scientist
3. Dr. Marijana Jurić, Senior Research Associate

§ 1. UVOD

Perovskitni materijali posjeduju vrlo zanimljiva svojstva koja su detaljno proučavana u posljednjih nekoliko godina u svrhu različitih primjena od supravodiča [1, 2] pa sve do organsko-anorganskih hibrida za visokoučinkovite solarne čelije [3–5]. Fizikalno-kemijska svojstva perovskita i njihova primjena predstavljaju vrlo široko istraživačko područje, otvoreno za mnoga revolucionarna otkrića koja doprinose stvaranju koncepata novih uređaja [6]. Idealna stehiometrija u strukturi oksidnog perovskita može se zapisati općom formulom ABO_3 , gdje A predstavlja kation većeg radiusa (kation alkalijskog ili zemnoalkalijskog elementa), a B kation manjeg radiusa (kation prijelaznog metala). Ovakva se stehiometrija može modificirati izmjenom različitih kationskih vrsta na položajima A i B u različitim omjerima. Zbog svoje fleksibilnosti perovskiti mogu posjedovati složenije strukture kao što su $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$, $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$, $\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ koje rezultiraju različitim fizikalnim svojstvima kao što su relaksorski feromagnetizam, multiferocičnost i ponašanje poput spinskog stakla [7, 8]. Međutim, ovakve su složene strukture nedovoljno istražene u literaturi. Posebno je potrebno istražiti kristalnu strukturu perovskita gdje postoje barem dva kationa B koji se izmjenjuju na jednom ili više kristalografskih položaja čineći uređenu ili neuređenu strukturu. Prilikom sinteze ovakvih perovskita većinom su korištene metode sinteze u čvrstom stanju tako da se pomiješaju oksidi ili karbonati prekursora te se provodi dugotrajna kalcinacija pri visokim temperaturama.

Na svojstva nekog materijala, osim kemijskog sastava, utječu i veličina te morfologija njegovih čestica. Ovaj je utjecaj posebno vidljiv ako se veličina čestica smanji na nanoskalu jer se nerijetko javlja učinak kvantnog ograničavanja [9]. Učinak kvantizacije nastaje zbog ograničavanja gibanja elekrona što dovodi do stvaranja diskretnih energijskih nivoa čije vrijednosti ovise o veličini kristalita nekog spoja [10]. Razlog zašto se to baš događa u nanostrukturnim materijalima (red veličine $1 \cdot 10^{-9}$ m) je taj što im je red veličine kristalita blizak redu veličine radiusa jednog atoma ($1 \cdot 10^{-10}$ m = 1 Å). Zbog toga nanomaterijali pokazuju zanimljiva elektronska i optička svojstva koja ovise o veličini kristalita i morfologiji čestica [11–13].

Brojni znanstvenici su se počeli zanimati za razvoj kontroliranih sintetskih metoda kako bi se mogli dizajnirati materijali s ciljanim kemijskim i fizikalnim svojstvima [13]. Pri tome je

bitno da je razvijena sintetska metoda što jednostavnija, učinkovitija, jeftinija i ekološki prihvatljiva. Citratnu sintetsku metodu prvi su razvili Turkevich i suradnici [14] kako bi sintetizirali nanočestice zlata. Koristili su tetraklorozlatnu kiselinu i natrijev citrat u vodenoj otopini te su dobili sferične nanočestice veličine ~ 20 nm. Kompleksni metalni oksidi se također mogu dobiti sol-gel metodom [15, 16]. Maggio Paul Pechinni [17] prvi je razvio citratnu sol-gel metodu za sintezu titanata i niobata olova i zemnoalkalijskih metala te ju je patentirao 1967. godine. Ovaj sintetski proces rješenje je za različite nedostatke koje ima klasična sol-gel alkoksidna sinteza temeljena na procesima hidrolize i kondenzacije. Primjerice, navedene materijale koje je Pechinni sintetizirao nije bilo moguće dobiti klasičnom sol-gel sintezom budući da imaju nepovoljne ravnoteže hidrolize, tj. kemijska ravnoteža reakcije hidrolize pomaknuta je prema reaktantima što znači da će teško nastati produkti. Cilj Pechinnijeve metode je usporiti raspad organske matrice kako bi se dobila veća kontrola nad nastankom produkta, a time i otežao rast kristala što pogoduje formiranju nanokristalnih materijala. Ključna reakcija kod primjene Pechinnijeve metode je transesterifikacija između citrata i etilen-glikola, stehiometrijske količine metalnih soli koje se dodaju u otopinu limunske kiseline i etilen-glikola pri čemu nastaju kelatni kompleksi metala s citratom. Poliesterifikacijom između citrata i etilen-glikola nastaje kovalentna mreža. Postoje različite modifikacije Pechinnijeve metode gdje se umjesto limunske kiseline koriste neke druge di-, tri- ili tetrakarboksilne kiseline, a umjesto etilen-glikola neki drugi poliol [18].

U ovom istraživanju sintetizirani su složeni perovskiti koji sadrže katione željezove trijade (Fe^{3+} , Co^{2+} i Ni^{2+}) s ciljem detaljnog strukturnog istraživanja i ispitivanja magnetskih i električnih svojstava. Za dobivanje ciljanih spojeva korištena je modificirana citratna sol-gel sinteza bez poliola pri čemu je značajno smanjeno vrijeme sinteze na nekoliko sati, a temperature kalcinacije nisu prelazile $1000\ ^\circ\text{C}$ za razliku od sinteza u čvrstom stanju. Spojevi su većinom po prvi put dobiveni u nanokristalnom obliku te su detaljno strukturno okarakterizirani. Mjerena magnetska svojstva su uspoređena s podacima iz literature kako bi se proučio utjecaj smanjenja veličine kristalita. Većini spojeva su po prvi put istražena električna svojstva te izmjerena optički energijski procijep.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Perovskiti

Davne 1839. godine njemački mineralog Gustav Rose je u planinskom lancu Ural otkrio mineral kemijskog sastava CaTiO_3 . Budući da takav mineral nije bio poznat, nazvao ga je perovskit u čast ruskom grofu i mineralogu Levu Aleksejeviču Perovskom. Mineral perovskit je imao kristalnu strukturu kakva još nije bila poznata: kationi Ca^{2+} zauzimali su vrhove kocke u jediničnoj celiji, kation Ti^{4+} se nalazio u središtu kocke te je bio okružen sa šest aniona O^{2-} smještenih u središtima ploha te kocke čineći oktaedar. Kasnije su otkriveni drugi spojevi koji su imali isti raspored kationa i aniona kao mineral perovskit, te su po njemu nazvani perovskitima [19]. Izgled minerala perovskita prikazan je na **slici 1.**



Slika 1. Mineral perovskit, CaTiO_3 [20].

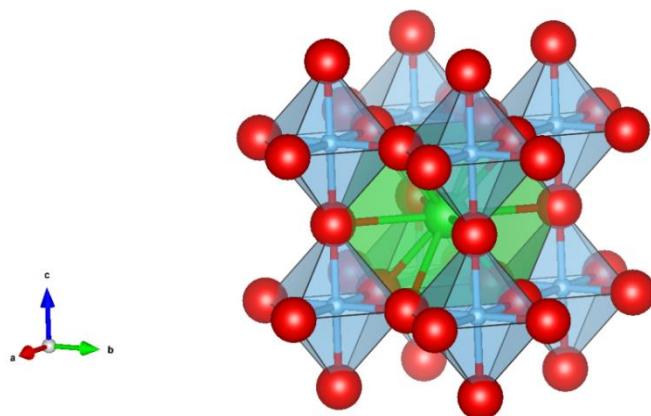
Perovskit CaTiO_3 je zapravo bezbojan, no zbog prisustva različitih nečistoća mineral je obojan. U to se vrijeme smatralo da je struktura CaTiO_3 kubična. Do zabune je došlo jer je habitus kristala pseudo-kubičan, što je vidljivo na **slici 1.** Kasnije, 1912. godine Böggild [21] je prepostavio da su kristali CaTiO_3 samo naizgled pravilni, a da se agregat kristala sastoji od manjih rompskih ploha. Otkrićem rentgenskih zraka i primjenom rentgenske strukturne analize otkriveno je da CaTiO_3 kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, prostorna grupa $Pbnm$. Pri višim temperaturama ovaj spoj doista prelazi u kubični kristalni sustav, u prostornu grupu $Pm\bar{3}m$ [22].

Opća empirijska formula jednostavnog perovskita je ABX_3 gdje A označava kation većeg ionskog radiusa (kao što su kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala), B označava kation manjeg ionskog radiusa (kao što su kationi prijelaznih metala), a X označava anion (kisika, sumpora ili halogenih elemenata). Viktor Goldschmidt, norveški mineralog, prvi je uveo pravilo pri kojem se može predvidjeti može li određena kombinacija iona graditi perovskitnu strukturu. Pokazatelj za to je Goldschmidtov faktor tolerancije dan **jednadžbom 1.**

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_B + R_X)} \quad (1)$$

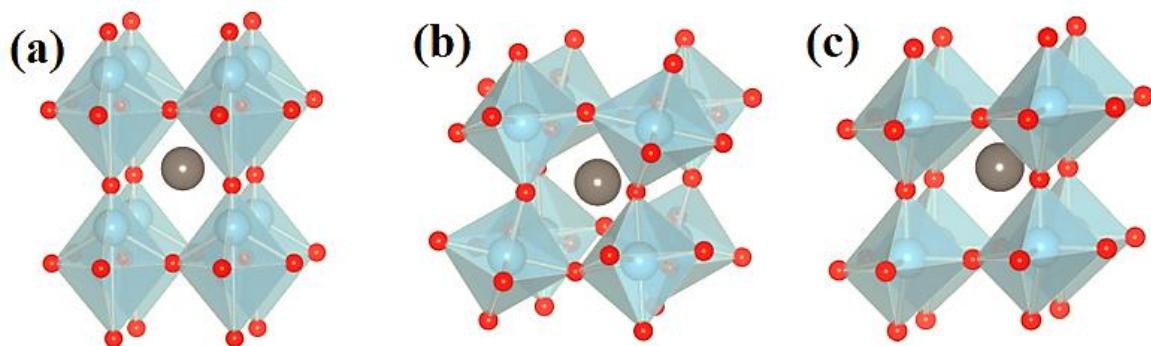
U ovom izrazu t označava faktor toletancije, R_A radijus kationa na položaju A, R_B radijus kationa na položaju B, te R_X radijus kationa na anionskom položaju. Faktor tolerancije je geometrijski uvjet za nastanak perovskitne strukture. Za idealnu kubičnu strukturu, faktor tolerancije iznosi 1. Manjim odstupanjima od te vrijednosti, doći će do kristalizacije spoja u kristalnom sustavu niže simetrije. Drugi uvjet koji treba biti zadovoljen je elektronski. To znači da bi zbroj valencija određenih kationa trebao biti jednak nuli kako bi perovskitna struktura bila stabilna [19].

Perovskiti se nakon otkrića nisu dugo vremena istraživali. Tek nakon otkrića feroelektriciteta u barijevom titanatu ($BaTiO_3$) tijekom Drugog svjetskog rata, počeli su se detaljnije proučavati. Na primjeru $BaTiO_3$ prikazana je perovskitna struktura (**slika 2**) iz .cif (eng. *crystallographic information file*) datoteke [23] pomoću računalnog programa VESTA 3 [24].



Slika 2. Struktura $BaTiO_3$.

Kation Ti^{4+} nalazi se na položaju B i okružen je s ukupno 6 kisikovih aniona čineći oktaedar. Oktaedri BO_6 se slažu dijeleći vrhove. U šupljinama između tih oktaedara smješta se kation Ba^{2+} koji zauzima položaj A u strukturi. U tim je šupljinama Ba^{2+} okružen s ukupno 12 kisikovih aniona čineći kuboktaedar. U idealnom su slučaju duljine veza A–O i B–O jednake. No, ukoliko veličine iona u kristalnoj rešetki nisu optimalne, dolazi do različitih distorzija kako bi se energija kristalne rešetke minimalizirala. Time se, osim energije, smanjuje i simetrija kristalnog sustava te takvi spojevi kristaliziraju u kistalnom sustavu niže simetrije [19]. Neki od mogućih izobličenja oktaedara BO_6 prikazani su na **slici 3**.



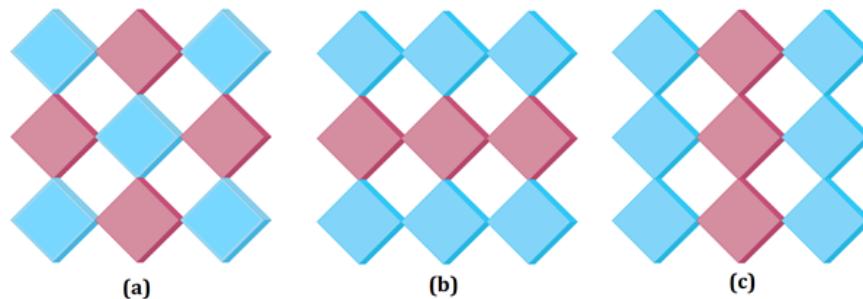
Slika 3. Primjeri izobličenja oktaedara BO_6 u perovskitnim strukturama: eksplazija oktaedra i pomak kationa B iz svog položaja (a); naginjanje i rotacija oktaedra (b); potpuno izobličenje oktaedra (c).

Ukoliko radijusi iona nisu odgovarajućih veličina, može doći do promjena u duljinama veza kako bi se složili u pravilnu kubičnu perovskitnu strukturu. Spontani gubitak simetrije u oktaedrima se još naziva i Jahn-Tellerov učinak [19]. Tako može doći do eksplazije ili kontrakcije oktaedara duž bilo koje od osi a , b ili c , pomaka iona iz ravnotežnog položaja (**slika 3a**), naginjanja i rotacije oktaedara (**slika 3b**) te do potpune distorzije oktaedara (**slika 3c**).

2.2. Djelomična zamjena

Priča o perovskitima može postati još složenija ako se uvede djelomična zamjena. Bilo koji od položaja A, B ili X moguće je zamijeniti potpuno ili djelomično nekim drugim ionom, različitim od onoga koji se već nalazi na tom položaju. Tako, zamjenom točno pola jedne

vrste kationa na položaju B drugom vrstom kationa u jednostrukom perovskitu, nastat će dvostruki perovskit opće formule $A_2B'B''O_6$. Jediničnu čeliju dvostrukog perovskita čine dvije jedinične čelije jednostrukog perovskita. Jednako tako, ukoliko se zamijeni samo $1/3$ jedne vrste kationa na položaju B drugom vrstom kationa, nastat će trostuki perovskit opće formule $A_3B'_2B''O_9$. Ovisno o veličini kationa kojim se zamijeni već postojeći kation na položaju B, novonastala složena struktura perovskita može biti neuređena, djelomično uređena ili potpuno uređena. Ukoliko su radijusi kationa koji se nalaze na položaju B približno jednak, velika je vjerojatnost da će nastati neuređena struktura u kojoj će se ti kationi nasumično izmjenjivati na istom oktaedarskom položaju (*eng. antisite disorder*). Isto tako, ukoliko postoji velika razlika u vrijednostima radijusa kationa na položaju B, najvjerojatnije će nastati uređena struktura u kojoj svaki kation zauzima svoj oktaedarski položaj [25]. S obzirom na način slaganja, uređenih oktaedarskih položaja, postoje tri vrste uređenja koja su prikazana **slikom 4.**



Slika 4. Vrste uređenja u složenim perovskitim: (a) elpasolitno, (b) slojevito i (c) stupčasto.

Najrasprostranjeniji tip uređenja je tzv. elpasolitno, pronađeno u mineralu elpasolitu (K_2NaAlF_6). Još jedan naziv za ovo uređenje je tzv. „rock-salt“, što bi prijevodom označavalo kamenu sol, tj. kuhinjsku sol, $NaCl$. U ovoj vrsti uređenja, oktaedri $B'O_6$ i $B''O_6$ pravilno se izmjenjuju u sva tri smjera. Nešto rjeđi tip uređenja je onaj slojeviti u kojem se ti oktaedri izmjenjuju samo u jednom smjeru stvarajući slojeve istovrsnih oktaedara. Ovo uređenje je otkriveno samo u nekoliko spojeva. Najrjeđi tip uređenja je onaj u kojem se oktaedri izmjenjuju u dva smjera, tj. kada se istovrsni oktaedri slažu u stupce, formirajući stupčasto uređenje [25]. Da bi se postigla stabilnost nekog sustava, potrebno je postići minimum Gibbsove energije (G) koja se definira iz promjene entalpije (H), entropije (S) i termodinamičke temperature prema **jednadžbi 2.**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Gibbsova slobodna energija predstavlja energiju oslobođenu ili apsorbiranu tijekom neke reakcije. Stabilnost neke faze se obično postiže pri visokim temperaturama budući da se tako smanji vrijednost Gibbsove energije. Drugi način za postizanje toga je povećanje entropije. Uvođenje novih kationskih vrsta u strukturu perovskita povećava entropiju u sustavu što se računa pomoću Boltzmannove jednadžbe entropije (**jednadžba 3**):

$$S_{\text{config}} = -R[(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i)_{\text{kationski položaj}} + (\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j)_{\text{anionski položaj}}], \quad (3)$$

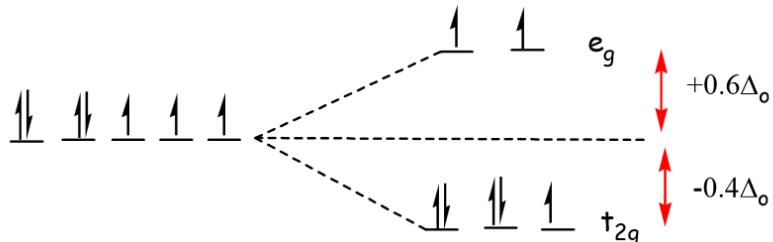
u kojoj je S_{config} konfiguracijska entropija, N broj različitih kationa, M broj različitih aniona, x_i i x_j koncentracije komponenata i i j , a R opća plinska konstanta ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) [26]. Naravno, entropija se javlja samo ako je struktura perovskita neuređena pa se na jednom kristalografskom položaju nasumično izmjenjuje nekoliko kationskih vrsta. Rost i suradnici su otkrili tzv. entropijski stabilizirane okside tako što su ugradili 5 različitih kationa u ekvimolarnim omjerima u monofazni sustav [27]. Budući da je u oksidnim perovskitim prisutan samo oksidni anion, drugi dio **jednadžbe 3** koji se odnosi na anionski položaj je nula, te entropija ovisi samo o prisutnim kationima. Murty i suradnici [28] su predstavili empirijsku klasifikaciju entropijskih oksida s obzirom na vrijednost S_{config} pa su oksidi sa $S_{\text{config}} \geq 1.5 \text{ R}$ visokoentropijski (*eng. high entropy oxide* – HEO), $1.5 \text{ R} > S_{\text{config}} \geq 1 \text{ R}$ srednjeentropijski (*eng. medium entropy oxide* – MEO) i $S_{\text{config}} < 1 \text{ R}$ niskoentropijski (*eng. low entropy oxide* – LEO).

2.3. Željezova trijada

Elementi 3d bloka, željezo (Fe), kobalt (Co) i nikal (Ni) nazivaju se još elementima željezove trijade. Ovi su elementi jedini koji su feromagnetični pri sobnoj temperaturi, a osim elementarnih metala i njihovi se spojevi često sustavno istražuju. Bilo da se radi o oksidima, sulfidima, hidroksidima ili njihovim kompozitima, nanomaterijali koji sadrže elemente željezove trijade imaju potencijalnu prednost primjene u različitim poljima. Tako se, na

primjer, koriste u litij-ionskim baterijama (eng. *lithium-ion batteries* – LIBs), elektrokemijskim kondenzatorima (eng. *electrochemical capacitors* – ECs) [29], adsorbensima [30] te kao katalizatori za razgradnju polutanata [31]. Kao elektrodni materijali u litij-ionskim baterijama se najčešće koriste oksidi željeza, kobalta i nikla ili njihovi međusobni kompoziti, dok se hidroksidi nikla i kobalta najčešće koriste kao kondenzatori za pohranu energije zbog velikog kapaciteta [29]. Budući da su elementi željezove trijade magnetski materijali, mogu se koristiti i za adsorpciju iona teških metala koji se kasnije od adsorbensa mogu odvojiti magnetskom separacijom [30]. Najzanimljiviji su upravo nanomaterijali koji sadrže ove elemente zbog velike specifične površine, ali i zbog učinaka koji se javljaju zbog smanjenja veličine čestica što će detaljnije biti objasnjeno kasnije (poglavlje Učinak kvantnog ograničavanja).

Svojstva kompleksa elemenata prijelaznih metala ovisi o tome koliko jako ligandi cijepaju njihovo kristalno polje. Kod oktaedarskih spojeva, orbitale d se cijepaju kako je prikazano **slikom 5.**

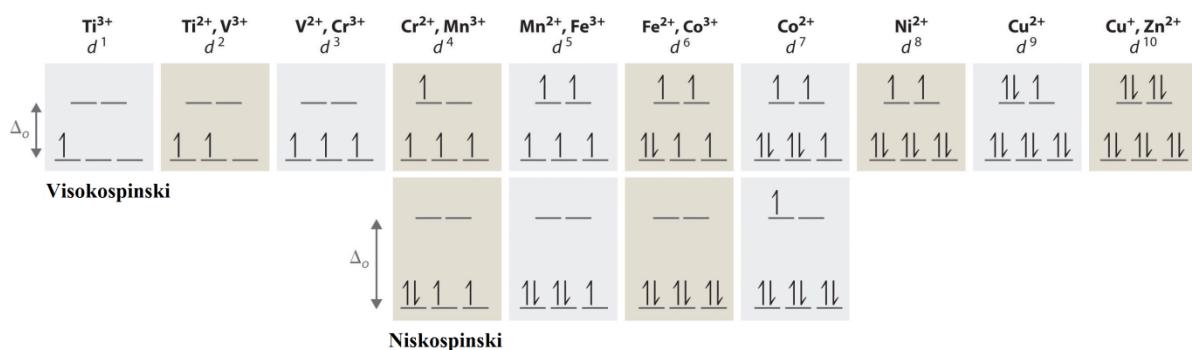


Slika 5. Primjer cijepanja orbitala d za niskospinski d^7 kompleks [32].

Vidljivo je kako se orbitale d cijepaju na orbitale t_{2g} i e_g . Novonastale orbitale t_{2g} imaju energiju manju za $0,4 \cdot \Delta_o$, odnosno $2/5$ energije cijepanja oktaedarskog kristalnog polja, a e_g ima za $0,6 \cdot \Delta_o$ veću energiju, odnosno $3/5$ energije cijepanja oktaedarskog kristalnog polja. Energija cijepanja kristalnog polja (Δ_o) ovisi o naboju kationa, njegovoj elektronskoj konfiguraciji, ali i o prirodi liganda. Važno je naglasiti kako cijepanje d orbitala ne mijenja ukupnu energiju prisutnih pet d orbitala, pa tako vrijedi **jednadžba 4**:

$$3 \cdot E(t_{2g}) + 2 \cdot E(e_g) = 2 \cdot (-0,4) \cdot \Delta_o + 2 \cdot 0,6 \cdot \Delta_o = 0 \quad (4)$$

Ukoliko je energija cijepanja oktaedarskog polja velika oktaedarski kompleksi su niskospinski, a ukoliko je mala oni su visokospinski. U tom slučaju postoji razlika u popunjavanju orbitala. Kod visokospinskih kompleksa se prema Hundovom pravilu popunjavaju orbitale kao da nema razlike u energiji među njima. Kod niskospinskih kompleksa razlika u energiji je velika, pa se prvo popunjava t_{2g} dok se ne spare svi spinovi, a potom e_g , stoga je e_g često prazna. **Slika 6** prikazuje katione prijelaznih metala $3d$ bloka i popunjenošć orbitala u različitim spinskim stanjima.



Slika 6. Moguća elektronska konfiguracija za katione $3d$ prijelaznih metala u različitim spinskim stanjima [33].

Kada se dođe do elektronske konfiguracije d^4 , javljaju se dva moguća spinskih stanja. To vrijedi do konfiguracije d^7 . Kod konfiguracija $d^1 - d^3$ i $d^8 - d^{10}$ nema razlike u popunjavanju elektrona za bilo koju vrijednost energije cijepanja oktaedarskog polja. Postojanje parcijalnog kovalentnog karaktera u ionskim spojevima prvi je opisao Kazimierz Fajans tzv. Fajansovim pravilima [34]. Kovalentni karakter veze je veći ako je kation manji (ima veću polarizacijsku moć), ako je anion veći (lakše ga je polarizirati) te ako ioni u spoju imaju velike naboje [34]. Stoga, veze B–O u strukturi perovskita imaju veći kovalentni karakter od veza A–O.

Većina $3d$ prijelaznih metala nalazi se u visokospinskom stanju budući da im je energija cijepanja oktaedarskog polja slična odbojnim silama elektron-elektron pa nije velika, a imaju i manji kovalentni karakter [25]. Ovo vrijedi za ione Fe^{3+} i Ni^{2+} , dok se Co^{3+} najčešće nalazi u niskospinskom ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) ili srednjespinskom ($t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) stanju u oktaedarskim kompleksima, pa tako i u perovskitima [35–38]. Međutim, iako je neuobičajeno, Co^{3+} se može pronaći i u visokospinskom ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) stanju u oktaedarskoj koordinaciji [39], no često uz ovo spinsko stanje postoji i niskospinsko i srednjespinsko [39–41]. Nije poznat točan razlog

ovakvog ponašanja iona Co^{3+} , no uočeno je kako je visokospinsko stanje Co^{3+} u složenim oksidima općenito stabilizirano ako je koordinacijski broj manji od 6 [39].

2.4. Električna svojstva

2.4.1. Dielektrična permitivnost

Michael Faraday je bio prvi koji je otkrio kako se postavljanjem ploče izolatora između dvije paralelne ploče naboј ploča povećava za dani napon. Ovaj dodatni napon proizlazi iz inducirane polarizacije u dielektričnom materijalu. Odnos naboja (Q) i napona (U) dan je **jednadžbom 5**:

$$Q = C \cdot U, \quad (5)$$

gdje je C konstanta proporcionalnosti između, odnosno kapacitet kondenzatora. Promjena naboja u vremenu je jakost struje (**jednadžba 6**):

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (6)$$

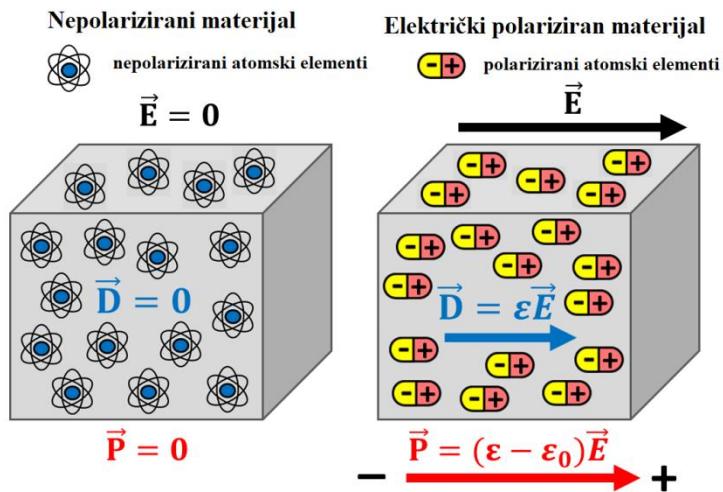
Kapacitet se povećao u sustavu između dvije nabijene ploče (pločasti kondenzator) dodavanjem izolatora unutar ploča, pa se može definirati novi kapacitet (**jednadžba 7**):

$$C = \epsilon_r \cdot C_0, \quad (7)$$

gdje je C_0 kapacitet paralelnih ploča između kojih se nalazi vakuum prije nego što se unutar njih postavi izolator (dielektrik), a ϵ_r faktor za koji se kapacitet povećava, odnosno relativna permitivnost. Relativna dielektrična permitivnost (dielektrična konstanta) mjera je električne propusnosti tvari električne permitivnosti ϵ naspram dielektrične permitivnosti vakuma ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) te se može izraziti preko **jednadžbe 8** [42, 43]:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (8)$$

Električna svojstva nekog materijala mjere se proučavanjem njegovog odgovora na primjenjeno vanjsko električno polje. Taj odgovor se naziva polarizacija, a primjer je prikazan **slikom 7.**



Slika 7. Polarizacija u nekom materijalu [44].

Svojstvo nekog dielektrika da se polarizira primjenom vanjskog električnog polja opisuje se fizikalnom veličinom koja se zove električna susceptibilnost, a računa se prema **jednadžbi 9:**

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad (9)$$

Električni pomak (D) definira se umnoškom dielektrične permitivnosti neke tvari (ϵ) i električnog polja (E) prema **jednadžbi 10:**

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (10)$$

Primjenom vanjskog električnog polja (E) istoimeni naboji će se pokušati razdvojiti. Stupanj razdvajanja naboja u materijalu označava električnu polarizaciju (P). Električna polarizacija, električno polje i električni pomak mogu se povezati pomoću **jednadžbe 11:**

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}, \quad (11)$$

gdje permitivnost vakuma ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m) definira vezu između električnog pomaka i električnog polja ako materijal nije polarizabilan. Izjednačavanjem izraza iz **jednadžbi 10** i **11** dobije se izraz za električnu polarizaciju (**jednadžba 12**):

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \cdot \vec{E} \quad (12)$$

Uvrštavanjem **jednadžbe 8** koja opisuje relativnu dielektričnu permitivnost u **jednadžbu 9** koja definira električnu susceptibilnost dobije se relacija (**jednadžba 13**):

$$\epsilon_0 \cdot \chi_e = \epsilon - \epsilon_0 \quad (13)$$

Stoga, izraz za električnu polarizaciju može se pisati prema **jednadžbi 14**:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} \quad (14)$$

Po tome se i **jednažba 11** za dielektrični pomak može zapisati kao (**jednadžba 15**):

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \chi_e \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi_e) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (15)$$

Inducirana polarizacija služi povećavanju električnog polja za faktor relativne dielektrične permitivnosti koji se može izraziti preko **jednadžbe 16**:

$$\epsilon_r = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \cdot \vec{E}} + 1 \quad (16)$$

2.4.2. Dielektrični gubitak

Ako se primjeni izmjenični napon $U_c = U_{\max} \cdot \sin \omega t$ na kondenzator kapaciteta C , gdje je U_c napon kondenzatora, a U_{\max} napon izvora, može se izvesti izraz za izmjeničnu struju kondenzatora (i_c) prema **jednadžbama 17 i 18**:

$$Q = C \cdot U_c = C \cdot U_{\max} \sin \omega t \quad (17)$$

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C \cdot U_{\max} \sin \omega t)}{dt} = C \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \cos \omega t \quad (18)$$

Iz formule za funkciju zbroja kutova dobije se izraz (**jednadžba 19**):

$$\sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \sin \omega t \cdot \cos \frac{\pi}{2} + \cos \omega t \cdot \sin \frac{\pi}{2} \quad (19)$$

Kako je $\cos \frac{\pi}{2} = 0$ i $\sin \frac{\pi}{2} = 1$ dobije se jednakost prema **jednadžbi 20**, pa se izraz za izmjeničnu struju može napisati prema **jednadžbi 21**:

$$\sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \cos \omega t \quad (20)$$

$$i_c = C \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (21)$$

što ukazuje na to da napon kasni za strujom za fazu od $\frac{\pi}{2}$. Ovo vrijedi za strujne krugove koji se sastoje od čistih kondenzatora (idealne). Pad snage (*W, eng. power loss*) se izražava kao umnožak napona i struje i za čiste (idealne) kondenzatore će iznositi (**jednadžba 22**):

$$W = U_c \cdot i_c = U_{\max} \cdot \sin \omega t \cdot C \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = 0, \quad (22)$$

jer prema formuli za produkt trigonometrijskih funkcija vrijedi (**jednadžba 23**):

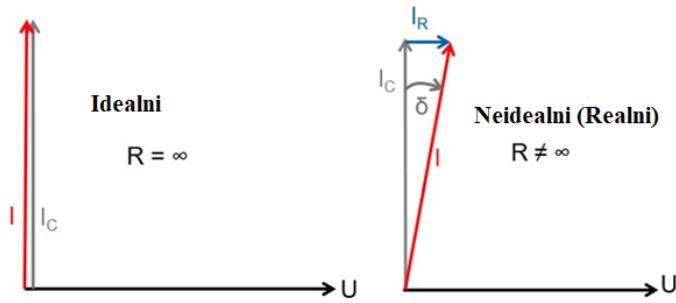
$$\sin \omega t \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} \left[\cos\left(\omega t - \omega t - \frac{\pi}{2}\right) - \cos\left(\omega t + \omega t + \frac{\pi}{2}\right) \right] = 0, \quad (23)$$

budući da su struja i napon točno izvan faze. Međutim, struja koja teče kroz otpornik R pratit će napon točno u fazi (**jednadžba 24**) i samim time rasipati snagu (**jednadžba 25**).

$$i_R = \frac{U_R}{R} = \frac{U_{\max} \cdot \sin \omega t}{R} \quad (24)$$

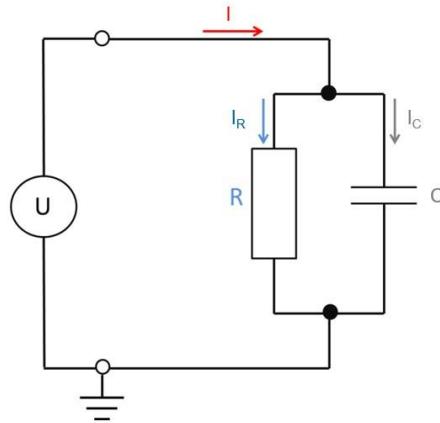
$$W = U_R \cdot i_R = U_{\max} \cdot \sin \omega t \cdot \frac{U_{\max} \cdot \sin \omega t}{R} = \frac{U_{\max}^2 \cdot (\sin \omega t)^2}{R} \quad (25)$$

Ako je kondenzator propustan (neidealni) u smislu da postoji neki rezidualni otpor pa struja i napon više nisu točno izvan faze, snaga će se gubiti na kondenzatoru. Ova se pojava definira kao dielektrični gubitak ($\tan \delta$). Fazni dijagrami za idealni i neidealni kondenzator dani su **slikom 8**. Za idealni kondenzator $\tan \delta = 0$.



Slika 8. Fazni dijagram za idealni kondenzator (lijevo) i neidealni kondenzator (desno) u strujnom krugu [45].

Neidealni dielektrik se modelira kao savršeni kondenzator tako da se spoji paralelno sa otpornikom (**slika 9**) i primjeni napon $U = U_{\max} \cdot \sin \omega t$.



Slika 9. Neidealni kondenzator u paralelnom spoju s otpornikom [46].

U paralelnom spoju se struje zbrajaju, pa je tako ukupna struja jednaka zbroju struja koja teče kroz kondenzator i struje koja teče kroz otpornik (**jednadžba 26**).

$$i = i_R + i_C = C \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \cos \omega t + \frac{U_{\max} \cdot \sin \omega t}{R} \quad (26)$$

Iz faznog dijagrama za neidealni kondenzator (**slika 8**), dielektrični gubitak se definira preko trigonometrijske funkcije tangens prema **jednadžbi 27**:

$$\tan \delta = \frac{i_R}{i_C} = \frac{U_{\max} \cdot \sin \omega t}{R \cdot C \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \cos \omega t} = \frac{1}{\omega \cdot C \cdot R} \quad (27)$$

Relativna dielektrična permitivnost (dielektrična konstanta) u promjenjivom električnom polju izražava se kompleksnom vrijednošću prema **jednadžbi 28** [47]:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon'_r(\omega) - i\epsilon''_r(\omega), \quad (28)$$

gdje ω označava kružnu frekvenciju koji se računa iz frekvencije (f) prema izrazu (**jednadžba 29**):

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (29)$$

Kompleksna dielektrična konstanta je funkcija frekvencije primijenjenog električnog polja. Faktor dielektričnog gubitka ($\tan \delta$) računa se prema **jednadžbi 30** [47]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r(\omega)}{\epsilon'_r(\omega)} \quad (30)$$

Prema tome, imaginarni dio relativne dielektrične permitivnosti trebao bi biti što manji kako bi dielektrični gubitak bio što manji.

2.4.3. Harmonički model frekventno ovisne dielektrične permitivnosti

Kad se prestane primjenjivati električno polje na neki dielektrik, električni se dipoli počinju vraćati iz uređenog stanja u neuređeno. Međutim, to se ne događa trenutno. Dipol će promijeniti svoj smjer zbog interakcija s drugim dipolima. Vrijeme u koje se to odvija je

relaksacijsko vrijeme. Ako se promatra harmonički model [48] u kojem električno polje potiče dipole na titranje s prigušenjem, vrijedi **jednadžba 31**:

$$m \cdot \frac{dx^2}{dt^2} + m \cdot \gamma \cdot \frac{dx}{dt} + m \cdot \omega_0^2 \cdot x = -q \cdot E_0 \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t}, \quad (31)$$

gdje se uzimaju u obzir naboj (q), masa (m), oscilatorna sila ($m\omega_0^2$), prigušenje titranja ($m\gamma$) i vanjsko električno polje ($E = E_0 \cdot e^{-i\omega t}$), a x predstavlja pomak dipola pod utjecajem električnog polja. Pomak dipola pod utjecajem električnog polja ($x = x_0 \cdot e^{-i\omega t}$), ako je $q = e$ se sređivanjem ove jednadžbe može izraziti **jednadžbom 32**:

$$x = -\frac{e}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i \cdot \gamma \cdot \omega)} \cdot E \quad (32)$$

Budući da je dipolni moment $p = -ex$, on se može izraziti kao (**jednadžba 33**):

$$p = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i \cdot \gamma \cdot \omega)} \cdot E \quad (33)$$

Polarizacija označava zbroj n dipolnih momenata po jedinici volumena, pa se može iskazati **jednadžbom 34**:

$$P = \frac{n \cdot p}{V} = N \cdot p, \quad (34)$$

s tim da je $N = \frac{n}{V}$. Ukoliko se ovaj izraz uvrsti u **jednadžbu 16**, dobije se (**jednadžba 35**):

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{n \cdot p}{\varepsilon_0 \cdot V \cdot E} = 1 + \frac{n \cdot p}{\varepsilon_0 \cdot V} = 1 + \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) + i \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (35)$$

Ova jednadžba predstavlja kompleksnu relativnu dielektričnu konstantu koja se nakon racionalizacije nazivnika može podijeliti na realni i imaginarni dio. Realni dio dobiven nakon racionalizacije dan je **jednadžbom 36**, a imaginarni **jednadžbom 37**.

$$R_e(\varepsilon_r) = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (36)$$

$$I_m(\varepsilon_r) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (37)$$

Općeniti zapis polarizacijske relaksacije dan je **jednadžbom 38:**

$$P(t) = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (38)$$

Ako polarizacija ima eksponencijalnu vremensku ovisnost, onda se može definirati spektralna funkcija (Fourierov transformat) prema **jednadžbama 39 i 40.** U slučaju kada je $E = 0$, dobije se $\varepsilon_r(0) = \varepsilon_s$ te se to naziva statickom relativnom dielektričnom permitivnošću. Povećanjem frekvencije $f \rightarrow \infty$, pa je drugi rubni uvjet $\varepsilon_r(f_\infty)$.

$$f(\omega) = A \int_0^\infty P(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (39)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = A \int_0^\infty P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (40)$$

Rješavanjem ovog izraza dobije se konačni izraz prikazan **jednadžbom 41:**

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{A \cdot P_0}{\frac{1}{\tau} + i\omega} + B \quad (41)$$

Koeficijenti A i B računaju se za rubne uvjete (kada je $f = 0$ i $f = \infty$), stoga vrijedi (**jednadžbe 42 i 43**):

$$\varepsilon_r(0) = \varepsilon_s = A \cdot \tau \cdot P_0 + B \quad (42)$$

$$\varepsilon_r(\infty) = \varepsilon_\infty = B \quad (43)$$

Izrazi za realni (ε_r') i imaginarni (ε_r'') dio relativne dielektrične permitivnosti poprimaju oblik prema **jednadžbama 44 i 45**:

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (44)$$

$$\varepsilon_r'' = \omega \tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (45)$$

Jednadžbe 44 i 45 nazivaju se Debyevim jednadžbama. Ukoliko dielektrik prati ovisnosti dane navedenim jednadžbama (tzv. idealno ponašanje), on se naziva dielektrikom Debyevog tipa. Ukoliko to nije slučaj, onda se dielektrik ne ponaša idealno (tzv. ne-Debye tip).

2.4.4. Električna vodljivost

Harmonički model prepostavlja da su svi elektroni u atomu vezani. No, ukoliko u materijalu postoje slobodni elektroni, javlja se električna vodljivost. Amperov zakon predstavlja činjenicu da magnetsko polje nastaje uslijed gibanja nabijenih čestica. Maxwellove jednadžbe su poveznica između električnog i magnetskog polja u prostoru i vremenu. Četvrta Maxwellova jednadžba (Amperov zakon) prikazana je izrazom (**jednadžba 46**):

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{d\vec{D}}{dt}, \quad (46)$$

gdje je j gustoća struje ($j = \sigma \cdot E$), a D električni pomak koji se može izraziti produktom permitivnosti vezanih elektrona ($D = \varepsilon_B \cdot E$). Ako se slobodni elektroni promatraju kao jako slabo vezani elektroni tako da je $j = 0$, tada se iz Maxwell-Amperove jednadžbe, harmonijskog modela i dielektričnog pomaka dobiva relacija prikazana **jednadžbom 47**:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega \varepsilon \vec{E} \quad (47)$$

Vezani elektroni odgovorni su za realnu vrijednost dielektrične permitivnosti, a slobodni za vodljivost, odnosno imaginarni dio dielektrične permitivnosti (**jednadžba 48**):

$$\varepsilon = \varepsilon_B + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} i, \quad (48)$$

pri čemu je $\frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon''$. Ako se uzme u obzir **jednadžba 30** i izvede izraz za električnu vodljivost, dobije se **jednadžba 49**:

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan \delta \quad (49)$$

2.4.5. Električna impedancija

U RC strujnom krugu osim omskog otpora (R), postoje i mali otpori kondenzatora (R_c) kapaciteta C . Električna impedancija je mjera za ukupni otpor strujnog kruga izmjenične struje (eng. *alternating current circuit – AC circuit*). Ohmov zakon kojim se može izraziti impedancija (Z) glasi (**jednadžba 50**):

$$Z = \frac{U}{i}, \quad (50)$$

gdje je U napon (elektromotorna sila) izvora, a i jakost struje koja teče kroz strujni krug. Mjerenje impedancije za idealni kondenzator može se jednostavno provesti tako da se primjeni oscilirajući napon $U = U_{max} \cdot \sin \omega t$ i mjeri struja $i = C \cdot U_{max} \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \varphi)$ kao odgovor na primjenjeni napon. Uvrštavanjem izraza za primjenjenu struju i napon u jednadžbu za Ohmov zakon (50), dobije se izraz dan **jednadžbom 51**:

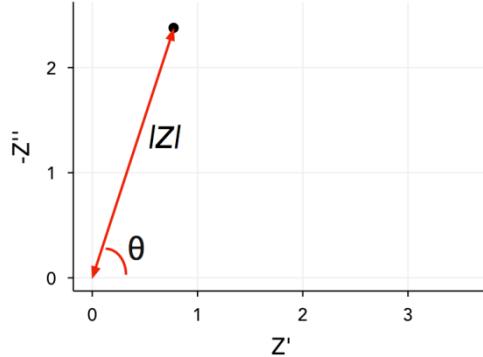
$$Z = \frac{U}{i} = \frac{U_{max} \sin \omega t}{C \cdot U_{max} \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = \frac{\sin \omega t}{C \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = \frac{\sin \omega t}{C_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \varphi)} \quad (51)$$

Kompleksni prikaz impedancije se dobiva dijeljenjem kompleksne impedancije na njezin realni i imaginarni dio (**jednadžba 52**):

$$Z = Z' + iZ'' \quad (52)$$

Nyquistov prikaz, Cole-Coleov prikaz ili kompleksni prostorni prikaz je grafički prikaz stabilnosti dinamičnog sustava gdje se realni dio prikazane funkcije nalazi na osi x , a

imaginarni dio na osi y . To je jedan od načina prikaza impedancije nakon mjerena impedancijskom spektroskopijom [48] prikazan **slikom 10** za RC strujni krug.



Slika 10. Nyquistov prikaz impedancije [49].

Impedancijska spektroskopija podrazumijeva istraživanje impedancije elektrokemijskog sustava u širokom rasponu frekvencija. Mjereni sustav se utočnjava sa ekvivalentnim strujnim krugom koji predstavlja model temeljen na stvarnim električnim komponentama. Svakoj mjerenoj frekvenciji odgovara jedna točka na Nyquistovom prikazu. Spektar impedancije je prema tome skup točaka od kojih je svaka točka mjerena pri različitoj frekvenciji. Na Nyquistovom prikazu frekvencija opada od ishodišta prema gornjem desnom kutu. Može se također primijetiti da su vrijednosti imaginarnog dijela impedancije (Z'') negativne (na grafu kao $-Z''$). Prema konvenciji kapacitet je negativna reaktancija tako da će impedancijski spektar u većini slučajeva imati pozitivne vrijednosti realnog dijela impedancije (Z'), a negativne vrijednosti imaginarnog dijela impedancije. Oblici krivulja na Nyquistovom prikazu mogu biti karakteristični za određene elemente ili kombinacije elemenata u strujnom krugu pa su često vizualno korisni za razumijevanje mjerенog sustava.

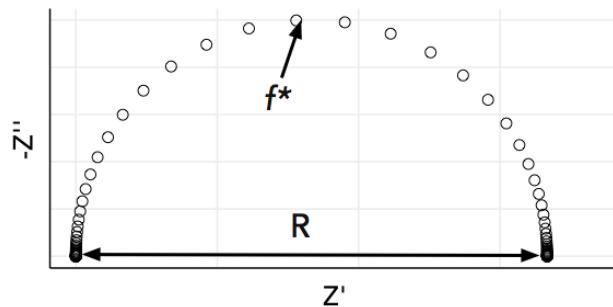
Kada se otpornik i kondenzator spoje u paralelu u RC strujnom krugu, recipročna vrijednost impedancije jednaka je zbroju recipročnih vrijednosti omskog i kapacitivnog otpora prema **jednadžbi 53**:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_C} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (53)$$

Matematičkim izvodom dobije se formula za ukupnu impedanciju prema **jednadžbi 54**:

$$Z = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (54)$$

Impedancija je najmanja pri visokim frekvencijama ($\omega \rightarrow \infty$). Smanjenjem frekvencije ($\omega \rightarrow 0$), u nazivniku ostaje samo 1, tako da je ukupna impedancija jednaka omskom otporu. Tijekom vremena, dok struja teče kroz strujni krug, kondenzator se potpuno napuni tako da struja nastavlja teći samo kroz otpornik. Nyquistov prikaz impedancije je u ovom slučaju polukrug koji siječe realni dio impedancijske osi (x -os) u 0 i R vrijednostima (slika 11).



Slika 11. Nyquistov graf za paralelni RC strujni krug [50].

Polukrugovi su u elektrokemijskoj impedanciji povezani s prijenosom naboja. Na površini elektrode se transfer naboja odvija pareljalno s nabijanjem pločastog kondenzatora. Oznaka f^* na slici 11 označava relaksacijsku frekvenciju koja je povezana sa RC vremenskom konstantom. Iz prethodne formule (jednadžba 54) se može vidjeti kako se ekstrem polukruga doseže kada je $\omega RC = 1$. Prema tome se definira vremenska konstanta (jednadžba 55):

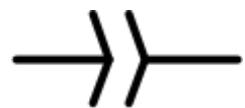
$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} = RC \quad (55)$$

Vremenska konstanta (relaksacijsko vrijeme) govori o vremenskim okvirima unutar kojih se odvijaju određeni procesi. Maxwell-Wagnerov učinak odgovoran je za akumulaciju naboja na granici između dvije komponente u nekom materijalu (npr. kristalna zrna i granice među njima) zbog različitih vremena relaksacije unutar te dvije komponente, pogotovo pri malim frekvencijama. Ova se pojava još naziva Maxwell-Wagner-Sillarisova polarizacija [51].

Također, ova jednadžba dozvoljava računanje kapaciteta, ako su poznati samo omski otpor (iz polumjera) i relaksacijska frekvencija.

Još jedan način prikaza impedancije je tzv. Bodeov prikaz ($\log Z'$ i $\log Z''$ kao funkcije $\log f$ ili $\log |Z|$ i φ kao funkcija $\log f$).

Kako se mjereni sustav utočnjava s modelnim sustavom, potrebno je pronaći realni ekvivalentni strujni krug. U elektrokemijskim sustavima se često opažaju procesi koji nemaju realnu ekvivalentnu električnu komponentu. Zbog toga se uvodi pojam elementa konstantne faze (eng. *constant phase element* - CPE), često nazivan i element Q (simbol na **slici 12**).

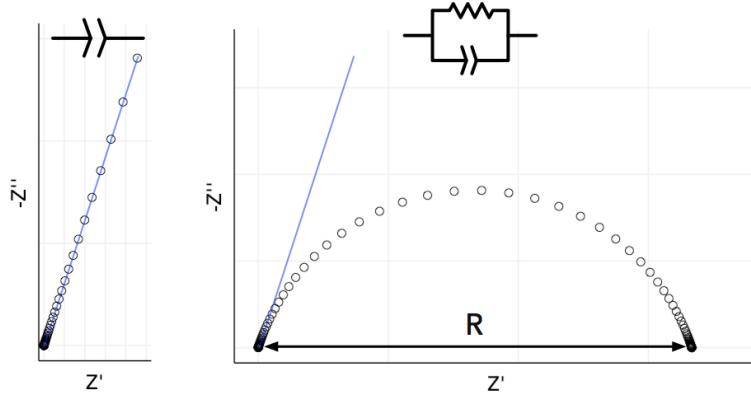


Slika 12. Simbol za element Q u strujnom krugu [52].

Ovaj element strujnog kruga koristi se u realnim elektrokemijskim sustavima zbog pojava kao što su hrapave površine ili raspodjela reakcijskih brzina. Efektivni kapacitet i realni otpor se smanjuju povećanjem frekvencije. Impedancija elementa Q u strujnom krugu može se definirati **jednadžbom 56**:

$$Z_Q = \frac{1}{Q_0 \omega^n}, \quad (56)$$

gdje je Q_0 konstanta faze ($Q_0 = -90 \cdot n^\circ$), a n je broj između 0 i 1. Vrijednost $n = 1$ opisuje idealni kondenzator dok slučaj za $n = 0$ opisuje čisti otpornik [53]. Nyquistov prikaz paralelnog strujnog kruga $R-Q$ prikazan je **slikom 13**.



Slika 13. Nyquistov graf za Q (lijevo) i $R-Q$ (desno) strujne krugove [52].

Nyquistov graf za element Q je ravna linija s fazom od $-90 \cdot n^\circ$. Kada se otpor spoji u paralelu sa elementom Q , moguće je izračunati stvarni kapacitet izvodom iz izraza (**jednadžbe 57 i 58**):

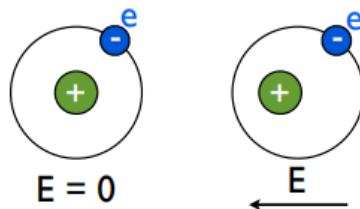
$$RQ_0 = \tau^n = (RC)^n \quad (57)$$

$$C = \frac{(RQ)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (58)$$

Druga jednadžba vrijedi jedino dok fazni kut ne odstupa daleko od -90° ($n > 0.75$).

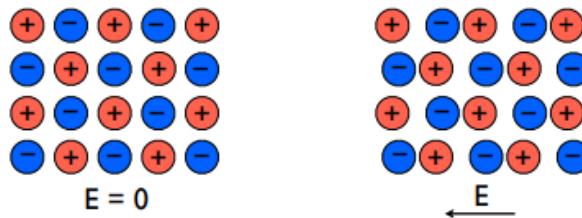
2.4.6. Podrijetlo polarizacije

Postoji nekoliko tipova električne polarizacije kao što su elektronska polarizacija, ionska polarizacija, orijentacijska polarizacija i polarizacija prostornog naboja. Elektronska polarizacija je uvijek prisutna u nekom materijalu. Ako se prati jednostavni Bohrov model atoma, primjenjeno električno polje malo pomjera putanju elektrona kao što je prikazano **slikom 14**. Ova pojava stvara dipol ekvivalentan polarizaciji. Učinak elektronske polarizacije je jako mali i brzo se odvija [42].



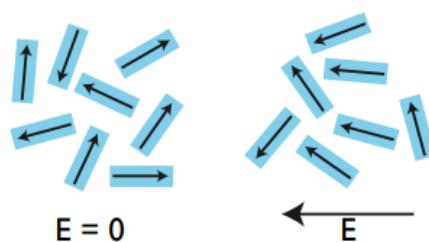
Slika 14. Elektronska polarizacija [42].

Kod ionske polarizacije primjenom električnog polja na ionski spoj, ioni se pomjere iz svojih ravnotežnih položaja te spoj postaje polariziran (**slika 15**). Ova vrsta polarizacije je ovisna o jakosti ionskih veza, nabojima i masama iona [42].



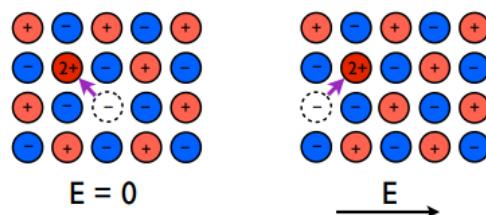
Slika 15. Ionska polarizacija [42].

Orijentacijska polarizacija se može odvijati na dva načina: u tekućinama koje sadrže permanentni dipolni moment (polarni dielektrici) te mehanizmom ionskog skoka (*eng. ion hopping polarization*). Permanentni dipoli u tekućini će se posložiti u smjeru primjenjenog električnog polja (**slika 16**). Ako se primjeni električno polje male frekvencije, dipoli će imati vremena orijentirati se u smjeru primjenjenog polja, stoga bi polarizacija trebala biti velika. Što je veća frekvencija primjenjenog polja, polarizacija može biti manja jer se dipoli ne stignu orijentirati u smjeru polja [42].



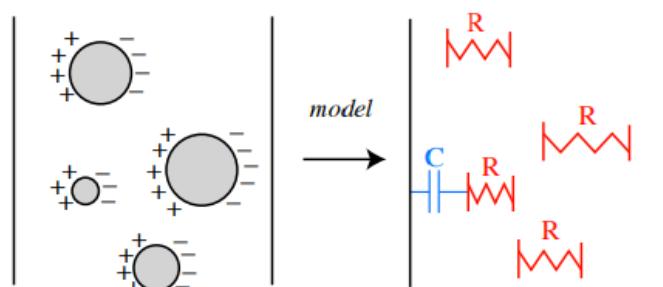
Slika 16. Polarizacija električnih dipola u tekućini [42].

Dipoli u ionskoj krutini mogu se preokrenuti prilikom primjene električnog polja. Na primjer, neka ionska krutina A^+B^- može posjedovati malu količinu $C^{2+}B_2^-$ kao nečistoću. Ako postoje A^+ vakancije, one se mogu udružiti sa C^{2+} kako bi se ukupni naboј poništio, te bi ovaj par imao dipolni moment. Primjenom električnog polja, ovaj se dipol može zakrenuti tako da vakancija „preskoči“ na neki drugi položaj (*eng. site-to-site change*) kao što je prikazano **slikom 17**. Polarizacija u ovom slučaju očekivano može ovisiti i o temperaturi i o frekvenciji vanjskog električnog polja [42].



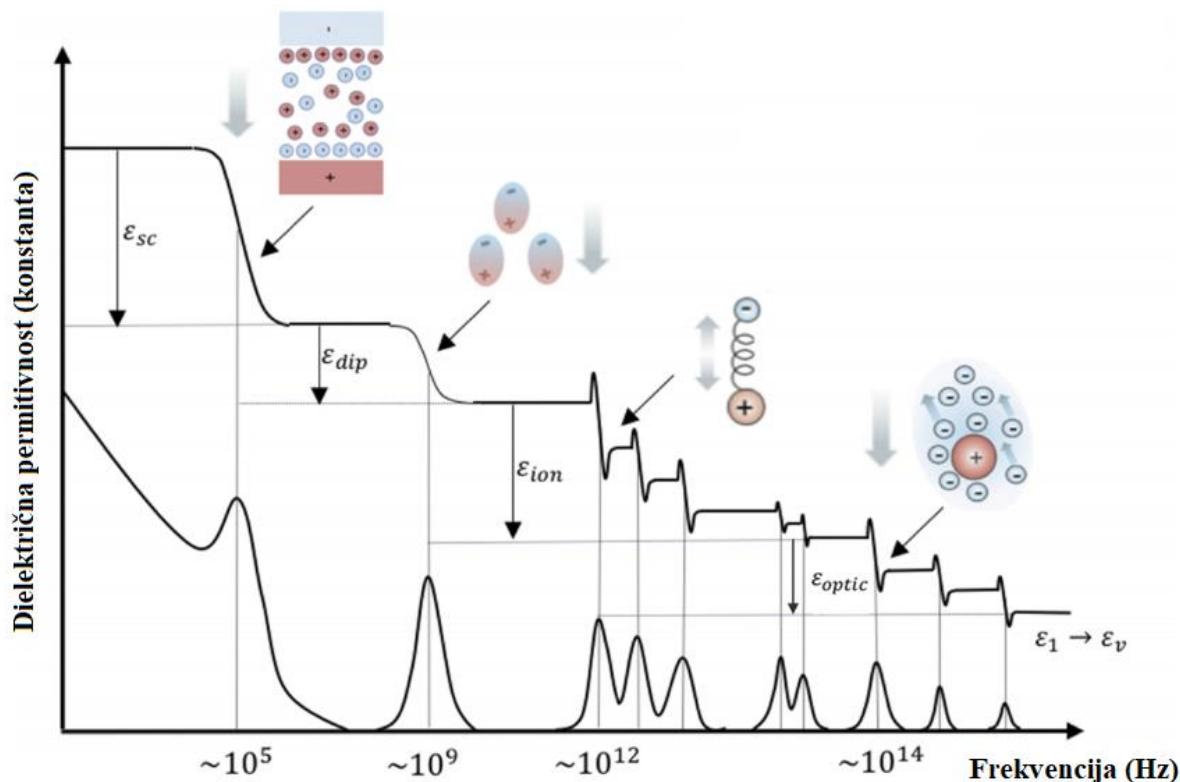
Slika 17. Polarizacija mehanizmom ionskog „skoka“ [42].

Polarizacija prostornog naboja (*eng. space charge polarization*) se odvija u višefaznoj krutini gdje jedna faza ima puno veći električni otpor, pa se naboј akumulira na granicama faza. Materijal se ponaša kao skup otpornika i kondenzatora na maloj skali, a ukupni učinak je taj da je krutina polarizirana (**slika 18**). Ovisnost ovakve polarizacije o frekvenciji je složena jer ovisi o rasponu vrijednosti efektivnih kapaciteta i otpora. Efektivni kapaciteti i otpori malih otpornika i kondenzatora ovise o veličini kristalnog zrna i otpornosti različitih faza koja je temperaturno ovisna. Ovakva vrsta polarizacije se može opaziti u nekim poluvodičima [42].



Slika 16. Shema polarizacije prostornog naboja [42].

Vanjsko električno polje će nastojati izobličiti/pomjeriti osnovno stanje gustoće naboja dielektričnog materijala s kojim je u interakciji što je shematski prikazano **slikom 19**.



Slika 19. Shematski prikaz ovisnosti dielektrične permitivnosti o frekvenciji uz opis različitih fizikalnih procesa koji su pokazatelji polarizacije. Gornja krivulja predstavlja realnu, a donja imaginarnu komponentu dielektrične permitivnosti [54].

Ako je pomicanje uzrokovano električnim poljem bilo takvo da središte pozitivnog naboja više ne odgovara središtu negativnog naboja, inducirano je polarizacijsko polje \mathbf{P} , odnosno materijal postaje polariziran. S obzirom da postoje različiti fizikalni procesi koji su pokazatelji da se neki materijal polarizirao (dielektrični mehanizmi), doprinos svih ovih mehanizama relativnoj dielektričnoj permitivnosti je aditivan (**jednadžba 59**) [54]:

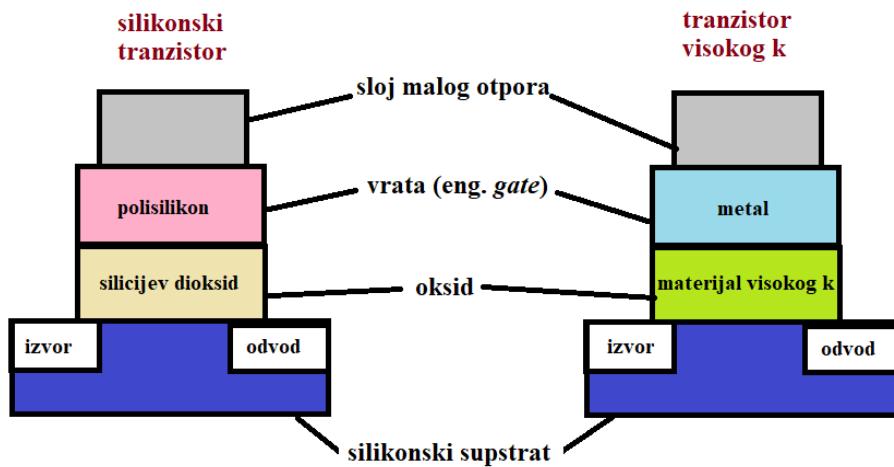
$$\epsilon_r = \epsilon_{\text{optic}} + \epsilon_{\text{ion}} + \epsilon_{\text{dip}} + \epsilon_{\text{sc}} \quad (59)$$

Optički dielektrični odziv (opisan sa ϵ_{optic}) javlja se zbog odgovora elektronske gustoće. Ionski dielektrični odziv (opisan sa ϵ_{ion}) javlja se zbog vibracija rešetke (fonona) i proporcionalan je polarnosti kemijskih veza i mekoći vibracija. Orientacijska komponenta

(opisana sa ε_{dip}) postoji zbog sporije orijentacije dipolnih vrsta u električnom polju. Još postoji doprinos prostornog naboja (*eng. space charge contribution*, opisan sa ε_{sc}) koji je rezultat preraspodjele slobodnih naboja (ionskih i elektronskih) na makroskopim udaljenostima u materijalu [54].

2.4.7. Svojstva dielektričnih materijala

Vrijednost dielektrične konstante može rasti, opadati ili biti konstantna u ovisnosti o frekvenciji vanjskog električnog polja, no najčešće je obrnuto proporcionalna. Ukoliko je vrijednost dielektrične konstante vrlo velika ($>10^3$), takvi se materijali nazivaju kolosalnim dielektricima (*eng. colossal dielectrics*). Za materijale koji posjeduju stalni dipolni moment, postoji značajna varijacija u vrijednosti dielektrične konstante promjenom temperature. Ovo se događa zbog učinka topline na orijentacijsku polarizaciju, no to ne znači da će se vrijednost dielektrične konstante povećavati kontinuirano smanjenjem temperature. Postoji nekoliko diskontinuiteta u vrijednosti dielektrične konstante koje se događaju promjenom temperature. Dielektrična konstanta se iznenada mijenja na granicama faza tijekom zagrijavanja ili hlađenja, a ta promjena ovisi o strukturama tih dviju faza. Faktor dielektričnog gubitka obično ima isti trend kao i dielektrična konstanta. Cilj je postići da se dobije materijal s velikom vrijednošću dielektrične konstante, a malom vrijednošću dielektričnog gubitka [55–58]. Pojam „dielektrika visokog κ (ili k)“ (*eng. high- κ dielectric*) koristi se za materijale s velikom vrijednošću dielektrične konstante, a to je dielektrična konstanta veća od one za silicijev dioksid ($\varepsilon_r = 3,7 - 3,9$ pri 1 kHz i sobnoj temperaturi) [59]. Ovakvi se materijali koriste u proizvodnji poluvodiča gdje mijenjaju naširoko korišteni silicijev dioksid. Velika vrijednost dielektrične konstante proporcionalna je vrijednosti električnog kapaciteta, odnosno sposobnosti materijala da pohrani naboj [25]. Mala vrijednost dielektričnog gubitka znači manje rasipanje naboja tj. veću iskoristivost dielektrika za pohranu naboja. Zbog toga se ovakvi materijali često koriste u tranzistorima kao komponenta između vodiča i vrata tranzistora (*eng. gate dielectric*) umjesto silicijevog dioksida [60] što je prikazano **slikom 20**.



Slika 20. Razlika između silikonskog tranzistora i tranzistora visokog k [61].

Mnogi materijali visokog k proizvode se kao kompoziti s polimerima kao što su polivinil alkohol (PVA) ili poliviniliden fluorid (PVDF) kako bi se dodatno povećala vrijednost dielektrične konstante, a smanjila vrijednost dielektričnog gubitka [62] te su se ovakvi kompoziti pokazali uspješnima u različitim primjenama [63–68].

Perovskiti se često koriste u elektroničke svrhe, od kondenzatora do električnih rezonatora u mobilnim telefonima. Dielektrična svojstva jednostavnih perovskita rijetko su idealna za bilo kakvu konkretnu primjenu. Zbog toga se najčešće u postojećem jednostavnom perovskitu radi djelomična supstitucija na bilo kojem od položaja A ili B. Na taj se način modificiraju svojstva materijala u željenom smjeru. Modificirana svojstava ovise o mnogo čimbenika, a koncentracija dopanta može značajno utjecati na već postojeća svojstva kao što su relativna dielektrična konstanta i dielektrični gubitak ($\tan \delta$) [47].

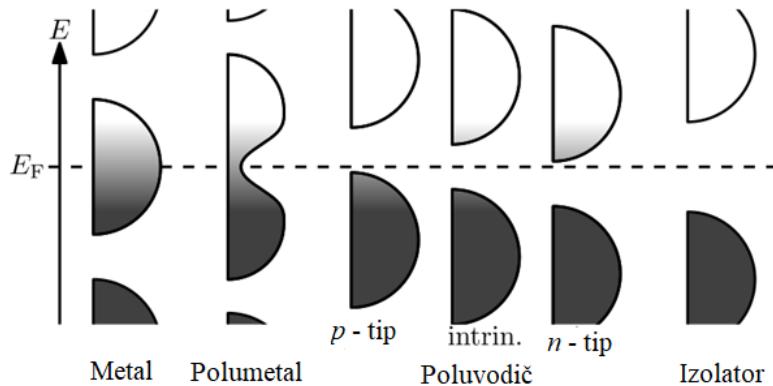
Primjer za to je upravo supstitucija Sr^{2+} sa Eu^{3+} . Supstitucija 1 % Sr^{2+} sa Eu^{3+} daje fazni sastav $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Sn}_{0,92}^{4+}\text{Sn}_{0,08}^{2+}\text{O}_{2,925}$, a supstitucija 3 % Sr^{2+} daje fazni sastav $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{Sn}_{0,76}^{4+}\text{Sn}_{0,24}^{2+}\text{O}_{2,735}$. Iako je razlika u koncentraciji dopanta tek 2 %, postoje značajne razlike u dielektričnim svojstvima, pogotovo pri povišenima temperaturama [47].

Mjerena dielektrična svojstva znatno ovise o mikrostrukturi materijala. Od posebne važnosti su veličina kristalnog zrna, poroznost, šupljine, defekti i prisutne nečistoće. Točkasti defekti i pokretni nosioci naboja unutar kristalnih zrna te fizikalno-kemijska svojstva granica između kristalnih zrna utjecat će na mjerena svojstva polikristalne krutine. Zbog toga, sintetske metode moraju biti pažljivo odabrane i kontrolirane [47]. Različiti su autori pokazali kako se

smanjenjem veličine kristalita smanjuje i vrijednost dielektrične konstante u nekom materijalu [52, 69–71].

2.4.8. Vrste poluvodiča

Električna struja je usmjerenog gibanja naboja pomoću nosioca naboja. U metalima i poluvodičima nosioci naboja su elektroni. Prema teoriji vrpcu, elektroni u atomu ili kristalu mogu zauzimati točno određene (kvantizirane) energijske nivo. Energije između tih nivoa su zabranjene. Kad velik broj dozvoljenih nivoa ima energije čije su vrijednosti bliske, kombinacija takvih nivoa naziva se energijskom vrpcom. Neki materijal može imati nekoliko takvih energijskih vrpcu ovisno o atomskim brojevima elemenata koji ga grade i njihovo rasподjeli u kristalnoj rešetki. Elektroni u nekom materijalu žele dostići minimum energije tako što se smještaju u niskoenergijske nivo. Zbog toga Paulijevo načelo isključenja diktira popunjavanje elektrona počevši od dna. Karakterističan energijski nivo do kojeg se elektroni mogu popuniti naziva se Fermijev nivo. Položaj Fermijevog nivoa je vrlo bitan za električnu vodljivost jer se samo elektroni blizu ili iznad Fermijevog nivoa mogu gibati kroz veći dio strukture materijala budući da mogu prelaziti između djelomično popunjenih stanja u tom području. Nasuprot tome, niskoenergijska stanja koja se nalaze niže od Fermijevog nivoa su uvijek potpuno popunjena određenim brojem elektrona, a visokoenergijska stanja iznad Fermijevog nivoa su uvijek prazna [72]. U poluvodičima postoji razlika u energijskim nivoima u obliku energijskog procijepa. Postoje poluvodiči n- i p- tipa, što ovisi o položaju Fermijevog nivoa (**slika 21**). Ako je Fermijev nivo energijski bliže vodljivoj vrpci, govori se o poluvodiču n-tipa. Ako je on energijski bliže valentnoj vrpci, govori se o poluvodiču p-tipa. Ukoliko se Fermijev nivo nalazi točno između valentne i vodljive vrpce, radi se o intrinzičnom (nedopiranom) poluvodiču.



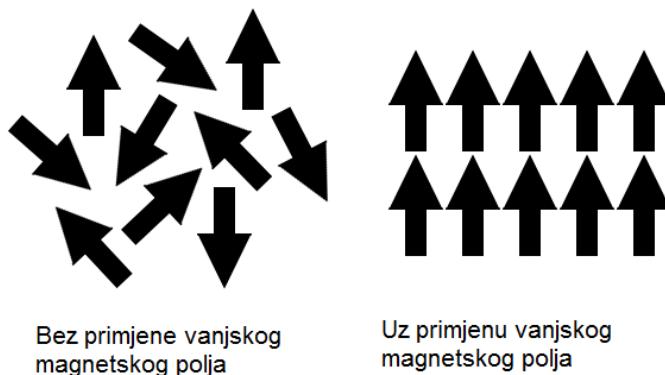
Slika 21. Popunjavanje elektronskih stanja u različitim tipovima materijala u ravnoteži. Sjena prati Fermi-Dirac raspodjelu elektrona (crno – sva stanja su popunjena, a bijelo – nijedno energijsko stanje nije popunjeno) [73].

Kakav tip poluvodiča će nastati ovisi o vrsti dopiranja. Dopiranje se vrši kako bi se izazvali defekti u nekom materijalu koji će biti ključni za način gibanja elektrona. U ekstrinzičnim (dopiranim) poluvodičima, atomi dopanta povećavaju koncentraciju nosilaca naboja donirajući elektrone vodljivoj vrpci (donorski dopanti) ili stvarajući šupljine u valentnoj vrpci (akceptorски dopanti). Šupljina je položaj gdje nedostaje elektron, a može se ponašati slično kao elektron. Kod oba tipa povećanje koncentracije dopanata smanjuje otpor provođenju struje. Stoga, veoma dopirani poluvodiči ponašaju se poput vodiča (metala). Na vrlo visokim temperaturama, doprinos termički generiranih nosilaca dominira nad doprinosom od atoma dopanata pa se otpor smanjuje eksponencijalno povećanjem temperature [74].

2.5. Magnetska svojstva

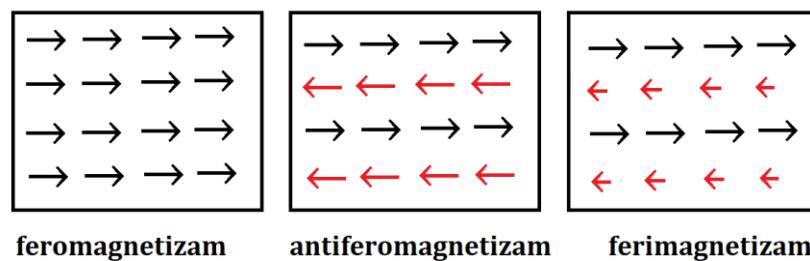
2.5.1. Uređenje magnetskih spinova

Ukoliko neki element u svojoj strukturi ne posjeduje nespareni elektron, taj je element dijamagnetičan što znači da ne posjeduje magnetsko ponašanje. Magnetska svojstva nekog spoja mogu se proučavati ukoliko taj spoj sadrži element s nesparenim elektronima. Prije primjene vanjskog magnetskog polja, orbitalni i magnetski spinovi su nasumično orijentirani. Djelovanjem vanjskog magnetskog polja, oni postaju orijentirani ili u smjeru tog polja ili suprotne orijentacije [75]. Uređenje magnetskih spinova prije i nakon primjene vanjskog magnetskog polja prikazano je **slikom 22**.



Slika 22. Uređenje spinskih magnetskih momenata kod spojeva s nesparenim elektronima bez primjene magnetskog polja (lijevo) i nakon primjene vanjskog magnetskog polja (desno).

Odgovor materijala na primjenjeno vanjsko magnetsko polje naziva se magnetizacija, a postoji nekoliko vrsta magnetizacija u ovisnosti o tome kako su magnetski spinovi posloženi nakon prestanka djelovanja primjenjenog vanjskog magnetskog polja (**slika 23**).

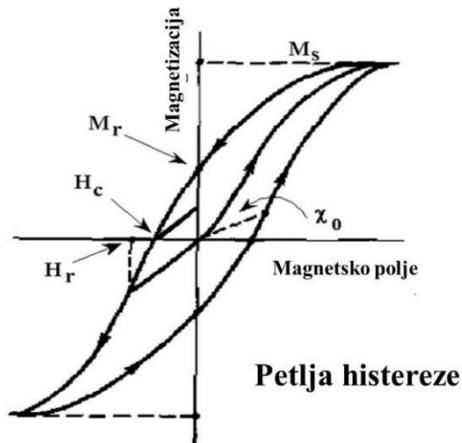


Slika 23. Uređenost spinskih magnetskih momenata nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja.

Kod paramagnetskih spojeva, nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja, magnetski se momenti ponovno vrate u neuređeni oblik. Kod ostalih feroičnih tipova magnetizma, nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja magnetski momenti i dalje ostaju uređeni. Kod feromagnetskog uređenja magnetski se momenti orijentiraju paralelno u smjeru vanjskog magnetskog polja. Kod ferimagnetskog i antiferomagnetskog ponašanja ta su uređenja paralelna i antiparalelna s razlikom što je kod antiferomagnetskog uređenja jednak iznos u oba smjera, pa ukupna magnetizacija iznosi $\mathbf{M} = 0$ [76].

2.5.2. Krivulja histereze

Kod fero-i ferimagnetskog uređenja magnetizacija je iskazana krivuljom histereze (**slika 24**). Postoji nekoliko točaka koje se mogu pročitati iz krivulje histereze.



Slika 24. Petlja histereze kod feromagnetskog i ferimagnetskog sustava sa označenim značajnim točkama [77].

Remanencija ili remanentna magnetizacija (M_r) je magnetizacija koja zaostaje u materijalu nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja (kad je $H = 0$). Remanentna koercitivnost (H_r) je vrijednost vanjskog magnetskog polja koja se mora primijeniti da bi magnetizacija iznosila $M = 0$. Koercitivnost ili koercitivno polje (H_c) je mjera sposobnosti materijala da zadrži magnetizaciju nakon prestanka djelovanja vanjskog magnetskog polja, a magnetska susceptibilnost (χ_m) mjera koja pokazuje koliko se neki materijal može magnetizirati u primjenjenom vanjskom magnetskem polju. Početna susceptibilnost (χ_0) je magnetizacija nastala primjenom malih vrijednosti magnetskog polja (50–100 μT).

2.5.3. Magnetska susceptibilnost

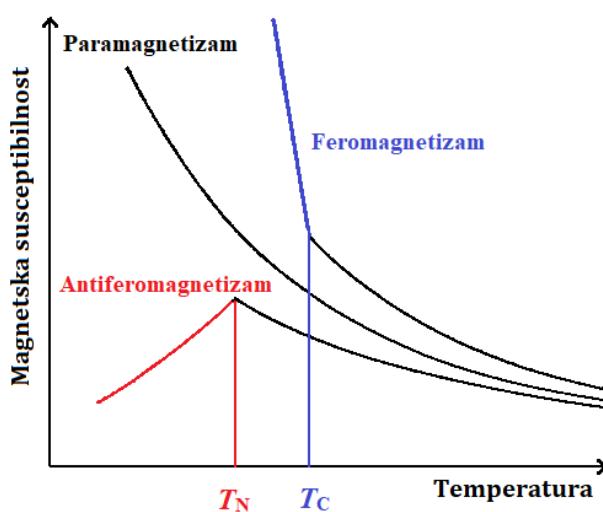
Odnos magnetske susceptibilnosti i magnetizacije materijala te primjenjenog vanjskog magnetskog polja dan je **jednadžbom 60** i **tablicom 1**.

$$\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H} \quad (60)$$

Tablica 1. Veza između magnetske susceptibilnosti, temperature i vanjskog magnetskog polja kod različitih tipova magnetizma [19].

Magnetsko svojstvo	χ	Promjena s povišenjem temperature	Ovisnost o magnetskom polju
Dijamagnetsko	$\approx -10^{-6}$	–	Ne
Paramagnetsko	0 do 10^{-6}	Smanjuje se	Ne
Feromagnetsko	10^{-2} do 10^6	Smanjuje se	Da
Antiferomagnetsko	0 do 10^{-2}	Povećava se	(Da)

Kod dijamagneta je magnetska susceptibilnost konstantna i neovisna o polju i temperaturi. Kod paramagneta je ona mala, neovisna o primjenjenom polju, a smanjuje se povišenjem temperature. Kod feromagneta se također smanjuje povišenjem temperature te je ovisna o primjenjenom polju sve do kritične temperature (Curieova temperatura – T_C) pri kojoj prelazi u paramagnetsko stanje. Antiferomagneti prate drukčiji trend: magnetska susceptibilnost se povećava sve do kritične temperature (Néelova temperatura – T_N) pri kojoj također prelaze u paramagnetsko stanje. Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi mjeri se tijekom hlađenja blizu 0 K bez primjene vanjskog magnetskog polja (*eng. zero-field cooled* – ZFC) i uz primjenu nekog vanjskog magnetskog polja (*eng. field cooled* – FC). Na ZFC-krivulji mogu se očitati temperature prijelaza. Primjeri ZFC-krivulja za različite magnetske sustave prikazani su na **slici 25**.



Slika 25. ZFC-krivulje ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi za različite magnetske sustave.

Osim mjerena magnetizacije i susceptibilnosti, mjeri se i efektivni magnetski moment (μ_{eff}) koji je mjera intenziteta magnetizacije nekog materijala.

2.5.4. Paramagnetsko područje

Paramagnetski materijali prate Curiev zakon [75] što znači da im je magnetizacija direktno proporcionalna primjenjenom magnetskom polju pri visokim temperaturama i malim vrijednostima primjenjenog polja. Za neku stalnu vrijednost magnetskog polja, magnetska susceptibilnost je obrnuto proporcionalna temperaturi prema **jednadžbi 61**:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (61)$$

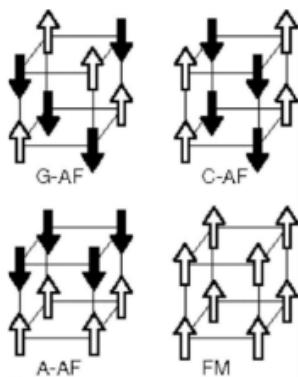
gdje C predstavlja Curievu konstantu specifičnu za svaki materijal. Curie-Weissov zakon opisuje magnetsku susceptibilnost feromagneta u paramagnetskom području iznad Curieve temperature (**jednadžba 62**):

$$\chi = \frac{C}{T - \vartheta} \quad (62)$$

Curieva se konstanta računa iz nagiba pravca dobivenog iz ovisnosti inverzne susceptibilnosti o temperaturi. Curie-Weissova temperatura (ϑ) se dobije iz presjeka pravca sa osi apscisa.

2.5.5. Tipovi antiferomagnetizma kod perovskita

Perovskitne strukture, kao što je ona oksida SrMnO_3 , pokazuju nekoliko tipova antiferomagnetskog uređenja (**slika 26**) [78]. Magnetska uređenja u perovskitima ABO_3 ovise o interakcijama između dvaju magnetski aktivnih kationa premoštenih nemagnetskim (O^{2-}) ionima (B–O–B). Ovakva vrsta sprezanja, najčešće antiferomagnetska, naziva se superizmjena (*eng. superexchange*) ili Kramers-Andersonova izmjena [79]. Interakcije se mogu odvijati unutar definirane ravnine (intraplanarne) i između različitih ravnina (interplanarne) [80]. Magnetske konfiguracije s obzirom na interakcije među inter- i intraplanarnim ravninama prikazane su na **slici 26**.

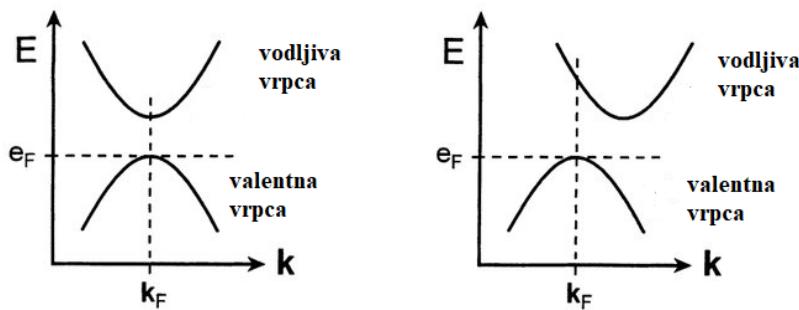


Slika 26. Magnetske konfiguracije s obzirom na interakcije među interplanarnim i intraplanarnim ravninama u perovskitu SrMnO₃ [78].

U antiferomagnetskom (AF) uređenju G-tipa i intra- i interplanarne interakcije su antiferomagnetske, C-tip ima antiferomagnetske intraplanarne interakcije dok su interplanarne interakcije feromagnetske, a A-tip ima feromagnetske intraplanarne i antiferomagnetske interplanarne interakcije. Ukoliko su obje vrste interakcija feromagnetske, rezultat će biti feromagnetsko (F) uređenje, kao što je prikazano na **slici 26** [78].

2.6. Optički energijski procijep

Energijski procijep (*eng. band gap*) je barijera između valentne i vodljive vrpce u poluvodičima i izolatorima. Kod vodiča vrijednost energijskog procijepa jednaka je nuli te elektroni relativno lagano prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu. Ukoliko je vrijednost energijskog procijepa iznad 6 eV, spoj je izolator. Materijal se smatra poluvodičem kada vrijednost energijskog procijepa nije veća od 6 eV [81]. Energijski procijep može biti direktn ili indirektan (**slika 27**).



Slika 27. Shematski prikaz direktnog (lijevo) i indirektnog (desno) energijskog procijepa [82].

Širina vrpce na slici 27 opisuje se kristalnim momentom (valni vektor \mathbf{k}) u Brillouinovoj zoni. Ako su vektori \mathbf{k} valentne i vodljive vrpce jednaki, radi se o direktnom energijskom procijepu. Drugim riječima, minimum valentne i maksimum vodljive vrpce se direktno poklapaju. Ukoliko su vektori \mathbf{k} različiti, radi se o indirektnom energijskom procijepu [82].

Tauc i suradnici istraživali su optička i elektronska svojstva amorfognog germanija te su na temelju dobivenih rezultata predložili metodu za određivanje energijskog procijepa iz grafičkog prikaza optičke apsorbancije kao funkcije energije [83]. Pokazali su kako optička apsorbacija ovisi o razlici između energije fotona i energijskog procijepa prema jednadžbi 63:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g), \quad (63)$$

gdje je α optički apsorpcijski koeficijent, h Planckova konstanta ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js), ν frekvencija fotona, E_g energijski procijep, a B konstanta proporcionalnosti. Vrijednost eksponenta n označava prirodu elektronskog prijelaza, što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Priroda elektronskog prijelaza u ovisnosti o vrijednosti eksponenta n iz jednadžbe 63.

Vrijednost n Priroda elektronskog prijelaza

$\frac{1}{2}$	direktni dozvoljeni prijelaz
$\frac{3}{2}$	direktni zabranjeni prijelaz
2	indirektni dozvoljeni prijelaz
3	indirektni zabranjeni prijelaz

Uobičajeno je da apsorpcijskim procesima dominiraju dozvoljeni energijski prijelazi, te se stoga samo oni uzimaju u obzir. Osnovna procedura Taucove analize je dobivanje podataka optičke apsorbancije. Grafičkim prikazom $(ahv)^{1/n}$ kao funkcije energije ($E = hv$) može se odrediti vrijednost direktnog ($n = \frac{1}{2}$) i indirektnog ($n = 2$) energijskog procijepa. Optički apsorpcijski koeficijent α računa se iz vrijednosti apsorbancije (A) prema **jednadžbi 64** [84]:

$$\alpha = 2,303 \cdot A \quad (64)$$

Međutim, ukoliko se radi o prahovima, apsorbancija se ne može direktno mjeriti već se mjeri reflektancija. Spektar reflektancije (R) se može prevesti u spektar apsorbancije Kubelka-Munkovom funkcijom [$F(R)$] [85] prema **jednadžbi 65**:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (65)$$

Stoga se za određivanje vrijednosti energijskog procijepa iz spektra reflektancije **jednadžba 63** može preoblikovati u **jednadžbu 66**:

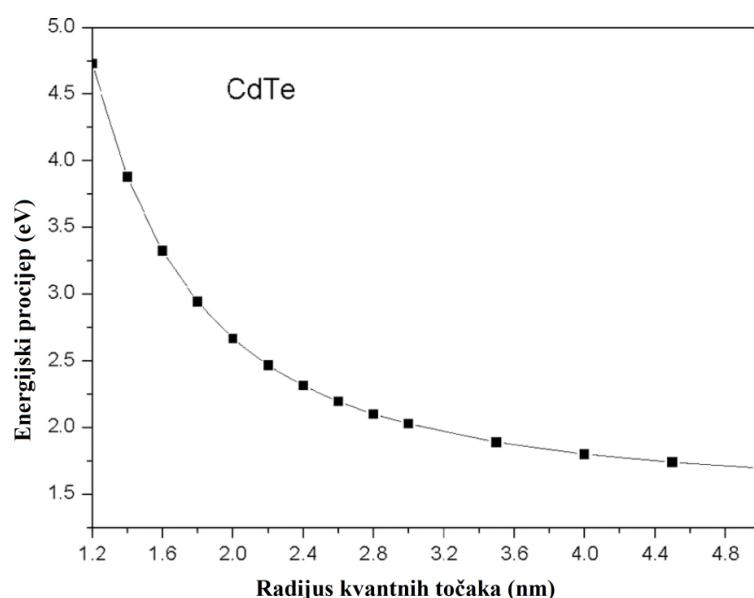
$$(F(R)hv)^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g) \quad (66)$$

Kada se nacrtava Taucov prikaz, dobije se vrijednost energijskog procijepa iz tangente na apsorpcijski rub spektra. Apsorpcijski rub je prvi oštri diskontinuitet u apsorpcijskom spektru istraživanog sustava. Neki materijali imaju veliku energiju vezanja ekscitona (vezani par elektron-šupljina), ali ne i dovoljno energije da taj par razdvoji. U tom je slučaju potrebno razlikovati optički i elektronski (transportni) energijski procijep. Optički energijski procijep tada predstavlja energijski prag za apsorpciju fotona, a elektronski energijski procijep prag za stvaranje elektron-šupljina parova koji nisu međusobno vezani. Tada optički energijski procijep obično ima manju vrijednost (energiju) nego elektronski. No, u većini anorganskih poluvodiča energija vezanja ekscitona je mala zbog čega je razlika između optičkog i elektronskog procijepa zanemarivo mala [86]. Poluvodičima se vodljivost povećava povišenjem temperature dok se pri niskim temperaturama ponašaju kao izolatori. Osim vodljivosti, poluvodiči se od izolatora razlikuju i u vrijednosti električne otpornosti. Otpornost je obrnuto proporcionalna vodljivosti zbog čega izolatori posjeduju jako veliku vrijednost

otpornosti pri sobnoj temperaturi ($> 10^5 \Omega \text{ m}$) dok je poluvodičima otpornost manja od toga [73].

2.7. Učinak kvantnog ograničavanja

Osim promjene kemijskog sastava, na svojstva nekog spoja utječe i smanjenje veličine čestica. U tom slučaju površina materijala građenog od tog spoja dolazi više do izražaja kao i defekti na površini. Ovakve se promjene događaju kada se smanji veličina čestica na nanoskalu. Modifikacija svojstava koja nastaje zbog smanjenja veličine čestica događa se zbog tzv. učinka kvantnog ograničavanja (*eng. quantum confinement effect*). Ovo se događa kad se veličina kristalita nekog spoja smanji ispod 500 nm barem u jednoj dimenziji [87]. Učinci kvantnog ograničavanja opisuju elektrone u smislu energijskih nivoa, valentnih vrpcu, vodljivih vrpcu i energijskih procijepa. Učinak kvantnog ograničavanja se može opaziti kad je veličina čestica premala da bi se mogla usporediti s valnom duljinom elektrona. Ovi učinci ovise o pojedinom materijalu [88]. Ovisnost radijusa čestica o vrijednosti energijskog procijepa prikazana je na primjeru kvantnih točaka CdTe (**slika 28**). Kvantne točke se najčešće uzimaju za primjer preko kojeg se pojašjava utjecaj veličine čestica na svojstva jer je kod njih ta razlika vrlo jasno vidljiva.



Slika 28. Ovisnost energijskog procijepa o radijusu kvantnih točaka CdTe [89].

Kako veličina čestica postaje manja, također postaje kvantiziranija te se u području od 1,2 do 1,6 nm vidi velika razlika u vrijednostima optičkog energijskog procijepa. Što su čestice veće, ta je razlika manja. Također, budući da se radi o energijskom procijepu, promjena njegove vrijednosti također bi imala utjecaj na električnu i termalnu vodljivost [90]. Osim toga, promjene se javljaju i kod magnetskih svojstava gdje različita veličina čestica može dovesti do promjene u magnetskim osnovnim stanjima [91].

2.8. Pregled dosadašnjih istraživanja

Trostruki perovskiti tipa $A_3Fe_2(W/Te)O_9$ ($A = Sr, Ba$) su dobro poznati i strukturno okarakterizirani [92–102]. Dosad poznate sinteze su se odvijale reakcijama u čvrstom stanju (*eng. solid state synthesis*), a nanokristalni oblik istraživan je samo za $Ba_3Fe_2TeO_9$ [103].

Dvostruki perovskiti tipa $A_2Ni(Te/W)O_6$ također su istraživani [103–129] u svom “bulk” obliku te su sintetizirani reakcijama u čvrstom stanju iz oksida i karbonata odgovarajućih metala kao polaznih prekursora. Poznato je da su jedino perovskiti Sr_2NiWO_6 [129] i Ba_2NiTeO_6 [103] pripravljeni sol-gel metodom. Trostruki perovskiti u kojima se umjesto iona Fe nalazi ion Co, $A_3Co_2(W/Te)O_9$ ($A = Sr, Ba$), jednom su sintetizirani reakcijama u čvrstom stanju [130]. Zanimljivo je kako su sustavi tipa $Sr_3Fe_2(Te/W)O_9$ prvo okarakterizirani kao kubični [131–133], no kasnije je naprednjim tehnikama pokazano kako je simetrija u ovim spojevima precijenjena te kako oni kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu. Istraživanim je spojevima određeno magnetsko osnovno stanje, no većinom bez detaljnijih pojašnjenja. Električna su svojstva samo spomenuta u dva rada za trostrukе perovskite željeza, najčešće bez detaljnijeg uvida u ponašanje materijala prilikom primjene vanjskog električnog polja. Također, nisu poznate vrijednosti energijskog procijepa ni za jedan spoj, osim za $(Sr/Ba)_2NiWO_6$ [125, 129]. Za Sr_2NiWO_6 nije pojašnjeno o kakvom se energijskom procijepu radi budući da nije računat Taucovom metodom, nego direktno iz UV/Vis-spektra [129]. Za spojeve tips $Sr_3Fe_2(W/Te)O_9$ predloženo je postojanje više različitih kristalnih struktura pri sobnoj temperaturi, što najvjerojatnije ovisi o načinu priprave ovih spojeva. Ivanov i suradnici [92] su na osnovu rezultata neutronske difrakcije samo pretpostavili kako će ovaj spoj imati antiferoelektrično ponašanje, dok su ga Pavlenko i suradnici predviđeli kao relaksorski feroelektrik [94]. Zbog nedostatka informacija o ovim spojevima, potrebno ih je sustavno istražiti te razjasniti odnos između strukture i svojstava. U **tablici 3** navedena su

najbitnija svojstva do sada istraženih dvostrukih i trostrukih volframatsnih i teluratnih perovskita.

Tablica 3. Literaturni pregled kristalnih struktura i svojstava istraživanih dvostrukih i trostrukih perovskita pri sobnoj temperaturi.

SPOJ	KRISTALNA STRUKTURA	MAGNETSKA SVOJSTVA	ELEKTRIČNA SVOJSTVA	ENERGIJSKI PROCIJEP
Sr₃Fe₂WO₉	Kubična ($Pm-3m$ [132], $Fm-3m$ [133]), Tetragonska ($I4/m$) [92, 94–98]	Ferimagnetizam [92, 94–98, 132, 133]	Antiferoelektricitet [92], relaksorski feroelektricitet [94]	–
Ba₃Fe₂WO₉	Heksagonska ($P6_3/mmc$) [93, 94]	Ferimagnetizam [93, 94]	Paraelektricitet [94]	–
Sr₃Fe₂TeO₉	Kubična ($Pm-3m$ [103, 131], Tetragonska ($I4/m$) [96, 97, 100, 102, 104])	Feromagnetizam [96, 103], ferimagnetizam [131]	Feroelektricitet [102]	–
Ba₃Fe₂TeO₉	Heksagonska ($P6_3/mmc$) [100, 101, 103]	Slabi feromagnetizam, antiferomagnetizam na niskim temperaturama [100, 101, 103]	–	–
Sr₃Co₂WO₉	Kubična ($Fm-3m$ [130])	Ferimagnetizam [130]	–	–
Sr₂NiWO₆	Tetragonska ($I4/m$) [104–115, 129]	Antiferomagnetizam [104–115, 129]	–	2.38 eV [129]
Ba₂NiWO₆	Kubična ($Fm-3m$ [121–125])	Antiferomagnetizam [121–125]	–	Indirektni, 3.32 eV [125]
Sr₂NiTeO₆	Monoklinska ($C12/m1$) [107, 110, 116–120]	Antiferomagnetizam [107, 110, 116–120]	–	–
Ba₂NiTeO₆	Trigonska ($R-3m$) [103, 126–128]	Antiferomagnetizam [93, 119–121]	–	–

Kako se faktor tolerancije koristi kao geometrijski uvjet za predviđanje nastanka perovskitne strukture, njegove su vrijednosti izračunate za dane sintetizirane spojeve (**tablica 4**). Na osnovu vrijednosti faktora tolerancije moguće je predvidjeti stabilnost kristalne strukture tj.

nivo odstupanja od idealne kubične strukture. Tako je kubična faza najvjerojatnija u rasponu $0,9 \leq t \leq 1$, dok su heksagonska i tetragonska faza vjerovatne ako je $t > 1$. Rompska i romboedarska faza su vjerovatne ako je $t < 0,9$ [134, 135].

Tablica 4. Vrijednosti faktora tolerancije za volframatne i teluratne perovskite koji sadrže katione željezove trijade.

SPOJ	Faktor tolerancije	Predviđena kristalna struktura	Kristalna struktura u literaturi
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	0,9964	Kubična	Kubična ($Pm-3m$) [103, 131], Tetragonska ($I4/m$) [96, 97, 100, 102, 104]
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	0,9964	Kubična	Kubična ($Pm-3m$ [132], $Fm-3m$ [133]), Tetragonska ($I4/m$) [92, 94–98]
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	1,0083	Tetragonska/heksagonska	Kubična ($Fm-3m$) [130]
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	0,9889	Kubična	Monoklinska ($C12/m1$) [107, 110, 116–120]
Sr_2NiWO_6	0,9889	Kubična	Tetragonska ($I4/m$) [104–115, 129]
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	1,0571	Tetragonska/heksagonska	Heksagonska ($P6_3/mmc$) [100, 101, 103]
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	1,0571	Tetragonska/heksagonska	Heksagonska ($P6_3/mmc$) [93, 94]
$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	1,0491	Tetragonska/heksagonska	Trigonska ($R-3m$) [103, 126–128]
Ba_2NiWO_6	1,0491	Tetragonska/heksagonska	Kubična ($Fm-3m$) [121–125]

Teluratni i analogni volframatni perovskiti imaju istu vrijednost faktora tolerancije što proizlazi iz sličnosti u vrijednostima ionskih radijusa iona Te^{6+} ($r = 0,56 \text{ \AA}$) i W^{6+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) u oktaedarskoj koordinaciji [136]. Sve su vrijednosti približne 1 što znači da je s geometrijske točke gledišta zadovoljen uvjet za dobivanje perovskitne strukture ovakvih kombinacija. No, u stvarnosti je predviđena struktura drukčija od stvarne kristalne strukture opisane u literaturi na temelju eksperimentalnih istraživanja. Faktor tolerancije ne uzima u obzir same kationske vrste i njihovu elektronsku strukturu koja je odgovorna za stvaranje A–O, odnosno B–O veza. Dvostruki i trostruki perovskiti navedeni u **tablici 4** sastoje se od magnetski neaktivnih kationa W^{6+} (d^0) i Te^{6+} (d^{10}) te magnetski aktivnih kationa željezove trijade Fe^{3+} (d^5), Co^{3+} (d^6) i Ni^{2+} (d^8) koji se izmjenjuju na oktaedarskim položajima (B) u ABO_3 strukturi perovskita. Između ove dvije vrste kationa postoji velika razlika u naboju. Naboj kationa i njegov koordinacijski broj u kristalnoj strukturi pokazatelj su jačine veze. Paulingova jednadžba [137] povezuje ova dva parametra i predstavlja procjenu jačine veze (**jednadžba 67**):

$$S_p = \frac{V_c}{N_c}, \quad (67)$$

gdje S_p predstavlja jačinu veze, V_c naboј kationa, a N_c koordinacijski broj kationa. Iz ove se jednadžbe može zaključiti da je veza jača što je naboј kationa veći, a u većini slučajeva jača veza je kraća [138]. Stoga, veze B–O različitih kationskih vrsta neće biti jednake duljine, a samim time će imati utjecaj na samu kristalnu strukturu. Paulingova jednadžba, kao i sam faktor tolerancije nisu dovoljni kriteriji po kojima bi se moglo predvidjeti duljine veza i kristalne strukture. Veliku ulogu u nastanku i duljini veza B–O u oktaedru BO_6 igra i popunjenošт orbitala d , elektronegativnost, oksofilnost i slično [139]. Prema svemu navedenom može se zaključiti kako je predviđanje kristalne strukture dvostrukih i trostrukih perovskita puno je složenije nego kod jednostavnih perovskita upravo zbog prisutnog većeg broja ionskih vrsta. Osim toga, smanjenje veličine kristalita utječe na povećanje strukturne neuređenosti, a time i na različita svojstva nekog spoja što su proučavali različiti autori [140–143].

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Sinteza se provodila u laboratorijskoj čaši od 250 mL i na magnetskoj miješalici DLAB MS-H-S. Za pripravu otopine limunske kiseline ($w = 10\%$) korišten je monohidrat limunske kiseline, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (T.T.T., Hrvatska) i ultračista voda MiliQ ($18,2 \text{ M} \Omega \text{ cm}^{-1}$) pripravljena sustavom za pročišćavanje TKA GenPure. Kationi i kemikalije koje su korištene kao prekursori za pripravu spojeva određene kemijske formule dane su **tablicom 5**. Za podešavanje vrijednosti pH korištena je koncentrirana otopina amonijaka ($w = 25\%$; Gram-Mol, Hrvatska) i pH-metar Hanna pH 211. Za sušenje uzoraka korišten je sušionik Instrumentaria ST-01/02. Za kalcinaciju uzoraka korištena je mufolna peć Nabertherm LT5/11/B410.

Tablica 5. Prekursori korišteni za sintezu dvostrukih i trostrukih perovskita.

Položaj	Kation	Prekursor	Proizvođač
A	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar, Njemačka
	Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sigma Aldrich, Njemačka
B'	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics, SAD
	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VWR Chemicals, SAD
	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich, Njemačka
B''	Te^{6+}	$(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$	Alfa Aesar, Njemačka
	W^{6+}	$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$	Sigma Aldrich, Njemačka

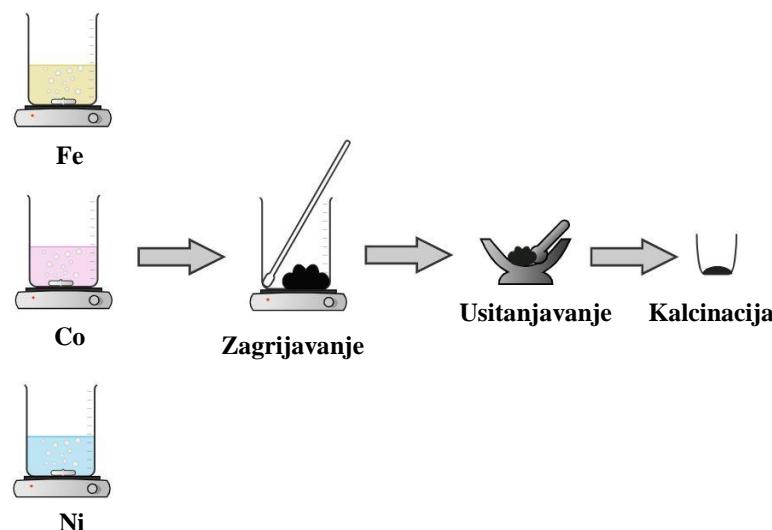
Prekursori su miješani u različitim omjerima kako bi se dobio pojedini kemijski sastav dvostrukog ili trostrukog perovskita. Prvi korak kalcinacije bio je pri $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (8 h, brzina zagrijavanja $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), dok je drugi korak kalcinacije bio različit za pojedine spojeve s obzirom na temperaturu i vrijeme zagrijavanja, no brzina zagrijavanja bila je ista. Količine prekursora koji sadrže određene katione potrebne za sintezu ciljanih spojeva te temperature i vremena drugog koraka kalcinacije prikazani su **tablicom 6**.

Tablica 6. Kratice sintezitiranih spojeva i omjeri korištenih prekursora.

SPOJ	SKRAĆENICA	Količina A (mmol)	Količina B' (mmol)	Količina B'' (mmol)	Temperatura 2. kalcinacije (°C)	Vrijeme 2. kalcinacije (h)
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	SFTO	3	2	1	950	12
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	SFWO	3	2	1/12	1000	12
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	SCWO	3	2	1/12	950	20
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	SNTO	2	1	1	950	12
Sr_2NiWO_6	SNWO	2	1	1/12	1000	12
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BFTO	3	2	1	950	12
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	BFWO	3	2	1/12	1000	12
$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	BNTO	2	1	1	950	12
Ba_2NiWO_6	BNWO	2	1	1/12	1000	12

3.2. Modificirana sol-gel sinteza

U otopinu limunske kiseline ($w = 10\%$) dodane su stehiometrijske količine metalnih soli, odgovarajućom kombinacijom spojeva, kao što je prikazano u **tablici 6**. Otopine su poprimile određene boje ovisno o tome koje su katione prijelaznih metala sadržavale (Fe, Co ili Ni). Nakon otapanja metalnih soli, pH-vrijednost je podešena na 5 uz pomoć koncentrirane otopine amonijaka. Zatim su se dobivene otopine uparavale uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici do pojave crne viskozne smjese. Dobivena smjesa je sušena u sušioniku pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok nije bila potpuno suha. Nakon toga, smjesa je usitnjena tučkom u tarioniku, a priređeni prah je kalciniran u dva koraka prema **tablici 6**. Sol-gel sinteza se odvijala prema shemi prikazanoj na **slici 29**.



Slika 29. Shematski prikaz sintetske metode dobivanja ciljanih spojeva dvostrukih i trostrukih perovskita.

3.3. Instrumentalne metode i uređaji

Ispitivanje mehanizma dobivanja istraživanih spojeva vršilo se pomoću cikličke voltametrije (CV), UV/Vis spektroskopije, termogravimetrijske analize i temperaturno ovisne (*in situ*) rentgenske difrakcije u prahu (*eng. powder X-ray diffraction – PXRD*).

Ciklička voltametrija je služila za utvrđivanje oksidacije Co^{2+} (iz nitratne soli) u Co^{3+} tijekom sinteze. Budući da nije dostupan nijedan prekursor kobaltove soli topljiv u vodi u kojem je kobaltov kation u oksidacijskom stanju +III, nego samo u +II, cilj je bio istražiti oksidaciju kationa Co^{2+} u Co^{3+} tijekom sinteze kako bi se u konačnim spojevima kobaltov kation nalazio u oksidacijskom stanju +III. Eksperiment je proveden na potencijostatu/galvanostatu PalmSens (PalmsSens BV, Utrecht, Nizozemska). Korišten je troelektrodi sustav s elektrodom od staklastog ugljika (geometrijska površina $0,071 \text{ cm}^2$) kao radnom elektrodom, Ag/AgCl (unutrašnji elektrolit 3 M otopina natrijevog klorida, NaCl) kao referentnom elektrodom i platinskom žicom kao protuelektrodom. Radna elektroda je polirana s $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0,05 \mu\text{m}$, ALS, Japan) prije svakog mjerjenja. Brzina polarizacije elektrode bila je 100 mVs^{-1} . Standardne otopine korištene za ovo mjerjenje su pripravljene iz prekursora korištenih u sintezi: otopine amonijevog volframata, stroncijevog(II) nitrata, kobaltovog(II) nitrata heksahidrata i amonijaka ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) pripravljene su koristeći ultračistu

MiliQ vodu dobivenu pomoću sustava za pročišćavanje TKA GenPure. U ove otopine je dodana 0.1 M otopina inertnog elektrolita kalijevog nitrata, KNO_3 . Interakcija Co^{2+} s amonijakom proučavana je promjenom omjera $\text{Co}^{2+} : \text{NH}_3$ u vodenoj otopini (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6 i 1:8). Za kontroliranje uređaja i obradu podataka korišten je računalni program PSTrace 4.2.

UV/Vis spektroskopijom je utvrđeno kompleksiranje kationa željezove trijade s limunskom kiselinom ($w = 10\%$) prilikom dodatka koncentrirane otopine amonijaka ($w = 25\%$). UV/Vis-spektri su snimljeni na UV-1900 UV/Vis spektrofotometru u kvarcnim kivetama od 2 mL.

Termogravimetrijska analiza provodila se na simultanom TGA/DSC uređaju (*eng. thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry*) Mettler Toledo System 1 na uzorcima dobivenim nakon 1. koraka kalcinacije pri $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Svaki uzorak (oko 20 mg) postavljen je u posudicu od aluminijeva oksida (Al_2O_3 , 70 μL) i zagrijavan dinamički brzinom zagrijavanja $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 950 ili $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eksperimenti su kontrolirani pomoću računalnog programa STARe Software 10.0 [144].

In situ PXRD tehnikom je praćen nastanak konačnog spoja tijekom zagrijavanja smjese dobivene sintezom. Difraktogrami su prikupljeni na Panalytical Empyrean difraktometru koristeći monokromatizirano $\text{CuK}\alpha$ rentgensko zračenje ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) i Ni filter kako bi se uklonilo $\text{CuK}\beta$ zračenje. Zagrijavanje uzorka provodilo se na nosaču uzorka (Anton Paar XRD) u temperturnom rasponu između $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom zagrijavanja $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Difraktogrami su prikupljani u vremenu od 30 min nakon svakih $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Strukturalna i morfološka analiza sintetiziranih spojeva provedena je rentgenskom difrakcijom u prahu (PXRD) i Ramanovom spektroskopijom. Kemijski sastav im je utvrđen rentgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (*eng. X-ray photoelectron spectroscopy – XPS*) ili energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (*eng. energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX*). Morfologija i lokalna kristaliničnost je proučavana pomoću pretražne (*eng. scanning electron microscopy – SEM*), transmisijske (*eng. transmission electron microscopy – TEM*) elektronske mikroskopije, transmisijske elektronske mikroskopije visoke razlučivosti (*eng. high resolution transmission electron microscopy – HRTEM*), te elektronske difrakcije na odabranoj površini (*eng. selected area electron diffraction – SAED*)

Kako bi se utvrdila struktura i mikrostruktura konačno dobivenih spojeva, provedena je rentgenska difrakcija u prahu pri sobnoj temperaturi na Panalytical X'Pert PRO difraktometru koristeći monokromatizirano $\text{CuK}\alpha$ zračenje (40 kV, 40 mA) u rasponu od $10 - 100^\circ$ ili $20 - 90^\circ$, korak snimanja 0,02 i fiksno vrijeme snimanja od 10 s po koraku. Za Rietveldovo utočnjavanje korišten je računalni program Fullprof [145]. Prilikom utočnjavanja korištena je modificirana profilna funkcija Thomson-Cox-Hastings pseudo Voigt. Pretpostavljeno je da je proširenje linija dekonvoluiranog profila rezultat individualnih doprinosa proširenju difrakcijskih linija uzrokovanih malim veličinama kristalita i mikrodeformacijom kristalne rešetke. Prema tome, dozvoljeno je variranje vrijednosti Y i U poluširine (*eng. half-width*), dok je drugi parametar X ($V = W = 0$) bio konstantan pri vrijednosti određenoj korištenjem LaB_6 kao kristalnog standarda. Kvantitativna analiza kristalnih faza (u wt %) izračunat je prema proceduri Hilla i Howarda [146]. Kvaliteta Rietveldovog utočnjavanja izražena je vrijednostima sljedećih faktora: profilnog faktora R_p , težinskog profilnog faktora R_{wp} , očekivanog težinskog profilnog faktora R_e , Braggovog faktora R_B i faktora GoF (*eng. goodnes-of-fit*). Za vizualni prikaz kristalne strukture spojeva korišten je računalni program VESTA 3 [24].

Nepolarizirana Ramanova spektroskopija provedena je pri sobnoj temperaturi na mikroskopu Reinshaw inVia Raman u geometriji povratnog raspršenja i HeNe laserom (633 nm). Korištena snaga lasera bila je 2 mW.

XPS-mjerenja provedena su na uređaju PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics GmBh) uređaju. Spektri su kalibrirani na energiju vezanja od 284.8 eV za C 1s signal koji potječe od ugljika iz njegovih spojeva prisutnih u zraku. Za obradu podataka korišten je računalni program CasaXPS V2.3.17.

TEM-slike su snimljene pomoću instrumenta FEI Tecnai G2 20 X Twin pri akcelerirajućem naponu od 200 kV. Koloidna disperzija praškastih spojeva u izopropanolu je dokapana na rešetkaste nosače od bakra presvučenog amorfnim ugljikom.

Prije snimanja SEM-slika praškasti uzorci su naneseni u vrlo maloj količini na ljepljivu podlogu te su nakon toga metodom rasprašivanja (*eng. sputter coating*) presvučene slojem platine. SEM-slike su dobivene mikroskopom M/S FEI Nova NanoSEM 450 na koji je vezan EDX detektor pomoću kojega je kvantitativno određen kemijski sastav istraživanih spojeva.

Nakon utvrđivanja fazne čistoće sintetiziranih spojeva, provedena su dielektrična i magnetska mjerena, te su im utvrđene vrijednosti optičkih energijskih procijepa (*eng. band gap*).

Magnetska svojstva su istraživana koristeći magnetometar Quantum Design MPMS-XL-5 (San Diego, CA, SAD) na praškastom uzorku. Praškasti uzorak je postavljen u polimernu polietilensku (PE) kapsulu koja je služila kao nosač. Mjerena je magnetska susceptibilnost bez i uz primjenu vanjskog magnetskog polja u ovisnosti o temperaturi. Također je mjerena magnetizacija pri različitim temperaturama prilikom primjene vanjskog magnetskog polja. Mjereni podaci su korigirani za doprinos nosača uzorka (polietilenska kapsula) i za temperaturno neovisni Larmorov dijamagnetizam jezgre elektrona dobiven iz Pascalovih tablica [147].

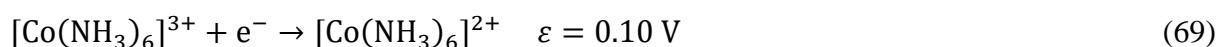
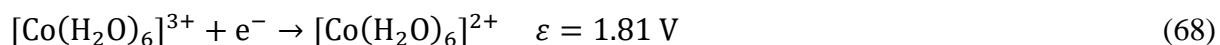
Za mjerjenje dielektričnih svojstava bilo je potrebno prah transformirati u keramički oblik kako bi se mogao smjestiti između dvije elektrode. Prah je sprešan pomoću hidraulične preše u oblik pastile te je pastila postavljena u otopinu polivinil alkohola (PVA, $w = 5\%$) i ostavljena da stoji 4 h. Nakon toga, pastila je kalcinirana na $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (brzina zagrijavanja $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Dobivena pastila je bila odgovarajućeg oblika za dielektrična mjerena koja su provedena mjeranjem otpora i kapaciteta na fazno osjetljivom uređaju (Hioki IMIM3570, Japan). Mjerena su vršena pri različitim rasponima frekvencija električnog polja i pri različitim temperaturama.

UV/Vis spektroskopijom u čvrstom stanju snimljeni su refleksijski spektri praškastih spojeva. Vrijednosti postotka refleksije koje su se nalazile na osi y su Kubelka-Munkovom funkcijom prevedene u vrijednosti apsorbancije. Nakon toga su podaci apsorbancije (os y) i valne duljine (os x) obrađene Taucovom metodom kako bi se dobio graf iz kojega je bilo potrebno procijeniti energije indirektnog i direktnog procijepa između valentne i vodljive vrpce.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ispitivanje mehanizma sinteze

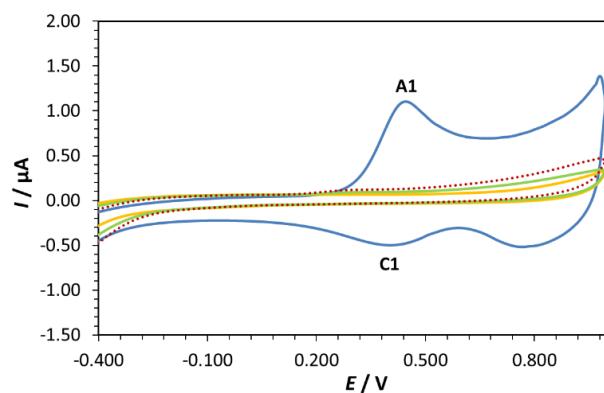
Kod dvostrukih perovskita $A_2B(W/Te)O_6$ gdje je $A = Sr^{2+}$ ili Ba^{2+} , a volfram ili telurij se nalaze oksidacijskom stanju +VI, kation prijelaznog metala B bi se trebao nalaziti u oksidacijskom stanju +II kako bi nastao električki neutralan spoj. Kod trostrukih perovskita $A_3B_2(W/Te)O_9$ kation B bi se trebao nalaziti u oksidacijskom stanju +III. Stoga, kod dvostrukih perovskita bi se na položaju B uz W^{6+} ili Te^{6+} mogli koristiti ioni Ni^{2+} ili Co^{2+} koji su u tim oksidacijskim stanjima stabilni u obliku soli, dok je u oksidacijskom stanju +III stabilan kation Fe^{3+} . Međutim, kod kobaltovih kationa priča je malo složenija. U vodenoj otopini Co^{2+} stvara oktaedarski heksaakovakobalt(II) $([Co(H_2O)_6]^{2+})$ [138]. Prilikom dodatka određene količine N-donorskog liganda, kao što je NH_3 , dolazi do supstitucije liganada te nastaje heksaaminkobalt(II) $([Co(NH_3)_6]^{2+})$ [138]. No, za razliku od ostalih kationa, kobaltov kation je nestabilan u ovakovom obliku te dolazi do oksidacije, te nastaje kation heksaaminkobalt(III) $([Co(NH_3)_6]^{3+})$ [138]. Kemijske reakcije redukcije i odgovarajuće vrijednosti standardnih reduksijskih potencijala dane su **jednadžbama 68 i 69**.



Kation Co^{3+} oksidira vodu u elementarni kisik, a reducira se u Co^{2+} zbog čega nije stabilan kao heksaakovakobalt(III) kompleksni kation u vodenoj otopini, no moguće ga je stabilizirati dodatkom nekog N-donorskog liganda. Iz **jednadžbe 68** je vidljivo kako je standardni reduksijski potencijal nastanka heksaakovakobalta(II) velik što ukazuje na njegovu stabilnost u vodenoj otopini i veliku tendenciju redukcije heksaakovakobalta(III). Nasuprot tome, redukcija heksaaminkobalata(III) u heksaaminkobalt(II) (**jednadžba 69**) je manje vjerojatna na što upućuje mala vrijednost standardnog reduksijskog potencijala [138].

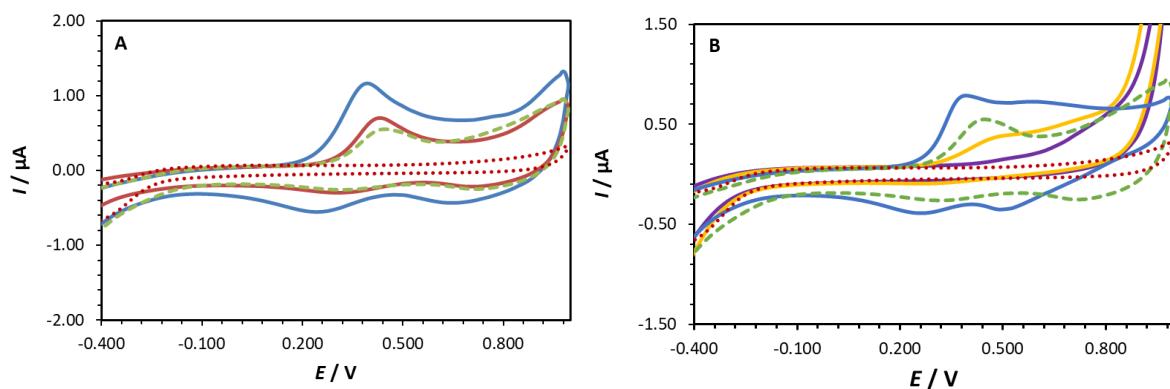
Kako bi se ove tvrdnje eksperimentalno dokazale, provedena je ciklička voltametrija na primjeru reakcijske smjese za sintezu trostrukog perovskita $Sr_3Co_2WO_9$. Elektrokemijska

svojstva prekursora (stroncijev nitrat, kobaltov nitrat heksahidrat i amonijev volframat) su prikazana **slikom 30**.



Slika 30. Ciklički voltamogrami slijepe probe (0.1 M vodena otopina KNO_3) (•••), $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ (—), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (—) i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (—) ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $I_c = 0.1 \text{ M KNO}_3$). Brzina polarizacije elektrode: 100 mV/s .

Kation Co^{2+} iz kobaltovog(II) nitrata heksahidrata jedina je elektroaktivna vrsta jer posjeduje oksido-reduksijske strujne vrhove dok ih ostali kationi iz prekursora ne posjeduju (**slika 30**). Na voltamogramu otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata može se vidjeti jedan oksidacijski strujni vrh (A1) i jedan reduksijski strujni vrh (C1) koji odgovaraju oksidaciji Co^{2+} u Co^{3+} i redukciji Co^{3+} u Co^{2+} . Nastavno na to, voltametrijski je proučavana interakcija Co^{2+} s amonijakom kao ligandom (**slika 31**) u omjerima $\text{Co}^{2+} : \text{NH}_3 = 1:1, 1:2, 1:4, 1:6$ i $1:8$.



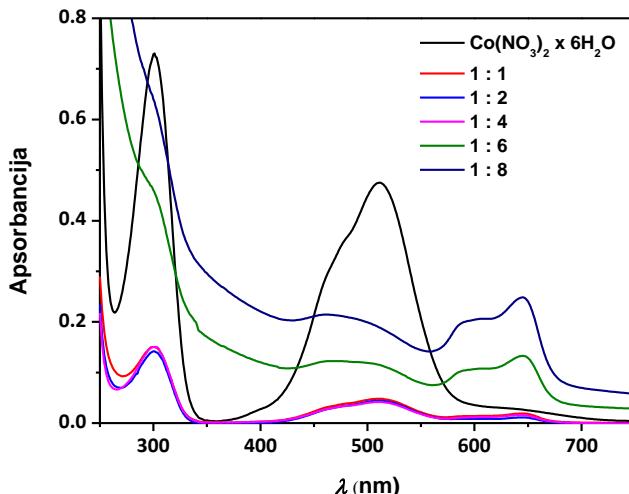
Slika 31. Ciklički voltamogrami slijepe probe (0.1 M vodena topina KNO_3) (•••), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (—) ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $I_c = 0.1 \text{ M KNO}_3$) i: A) Co^{2+} s dodatkom koncentrirane otopine amonijaka u omjerima $1:1$ (—) i $1:2$ (—), B) Co^{2+} s dodatkom koncentrirane otopine amonijaka u omjerima $1:4$ (—), $1:6$ (—) i $1:8$ (—) dobiveni pomoću radne elektrode od staklastog ugljika (referentna elektroda Ag/AgCl).

Ako se pogledaju voltamogrami omjera 1:1, 1:2 i 1:4 (**slika 31**), može se primijetiti kako se intenziteti strujnih vrhova povećavaju i polako pomiču prema manjim vrijednostima oksidacijskih ($E_{p.a}$) i redukcijskih ($E_{p.c}$) potencijala u usporedbi s otopinom bez amonijaka, i to kako se udio amonijaka povećava. Ova bi se pojava mogla objasniti interakcijom amonijaka sa kationom Co^{2+} , odnosno supstitucijom liganda H_2O s ligandom NH_3 pri čemu nastaju različite kombinacije kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ gdje je $x = 1, 2 \text{ i } 4$. Kod omjera 1:6 postoji samo oksidacijski strujni vrh pri većim vrijednostima potencijala što upućuje na potpunu supstituciju vode kao liganda amonijakom kao N -donorskim ligandom pri čemu nastaje $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ koji oksidira u stabilnije oksidacijsko stanje $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Kod omjera 1:8, gdje je dodan suvišak amonijaka, nisu vidljivi ni oksidacijski ni redukcijski strujni vrhovi što potvrđuje stabilnost kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Vrijednosti oksidacijskih i redukcijskih potencijala dane su **tablicom 7**.

Tablica 7. Vrijednosti oksidacijskih i redukcijskih potencijala za otopine kobaltovog(II) nitrata bez dodatka amonijaka i s dodatkom amonijaka.

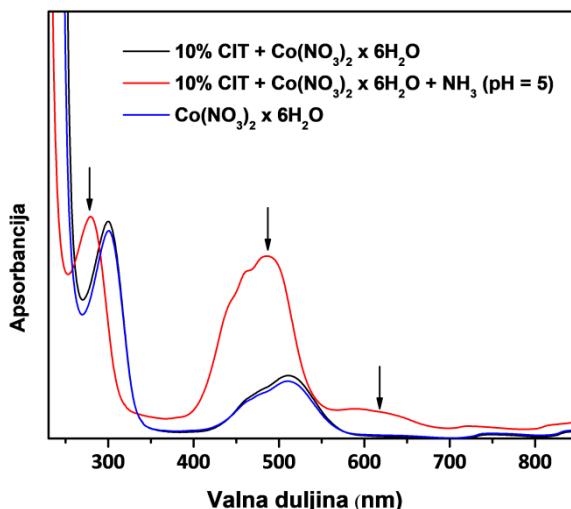
$\text{Co}^{2+} : \text{NH}_3$	$E_{p.a}$ (V)	$E_{p.c}$ (V)
1:1	0,44	0,40
1:2	0,39	0,26
1:4	0,35	0,23
1:6	0,47	–
1:8	–	–

Osim oksido-redukcijskog mehanizma kobalta u interakciji s amonijakom, proučavana je i interakcija kationa prijelaznih metala s limunskom kiselinom UV/Vis spektroskopijom budući da su otopine ovih kationa obojene. UV/Vis-spektri su prikazani **slikama 32–35**.



Slika 32. Apsorpcijski UV/Vis-spektar vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$) bez dodatka amonijaka (crno) i s dodatkom koncentrirane otopine amonijaka u različitim omjerima $\text{Co} : \text{NH}_3$.

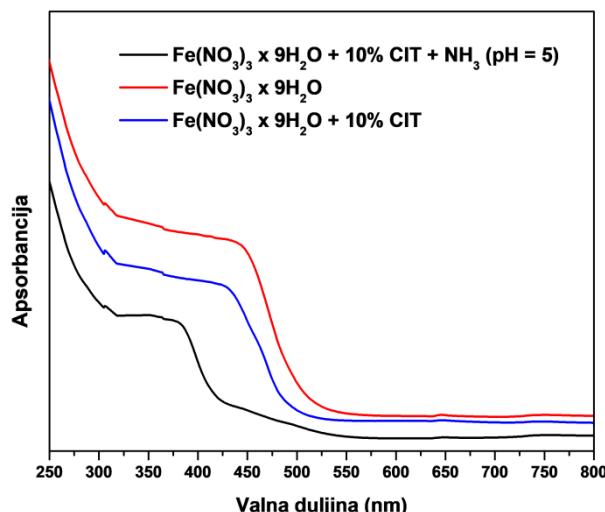
Spektar vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata bez dodatka amonijaka ima dva široka maksimuma apsorbancije pri 301 nm i 511 nm što se može opisati metal-ligand prijenosom naboja (eng. *metal-to-ligand charge transfer* – MLCT) za kompleks $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Spektri kobaltovog(II) nitrata uz dodatak amonijaka u omjerima 1:1, 1:2 i 1:4 pokazuju iste maksimume apsorbancije (veze Co–O), no javlja se i maksimum pri 650 nm koji odgovara vezama Co–N i potvrđuje supstituciju liganda H_2O s ligandom NH_3 u prethodno nastalom oktaedarskom kompleksu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Također, intenziteti maksimuma su vidno smanjeni u odnosu na otopinu bez dodatka amonijaka (hipokromatski učinak). Kod omjera 1:6 maksimumi pri 301 i 511 nm više nisu tako vidljivi, a maksimum pri 650 nm postaje izraženiji što se više amonijaka nalazi u otopini (hiperkromatski učinak).



Slika 33. Apsorpcijski UV/Vis-spektar vodene otopine kobaltovog(II) nitrata heksahidrata, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ (plavo), kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline (crno) i kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline uz dodatak koncentrirane otopine amonijaka, pH = 5 (crveno).

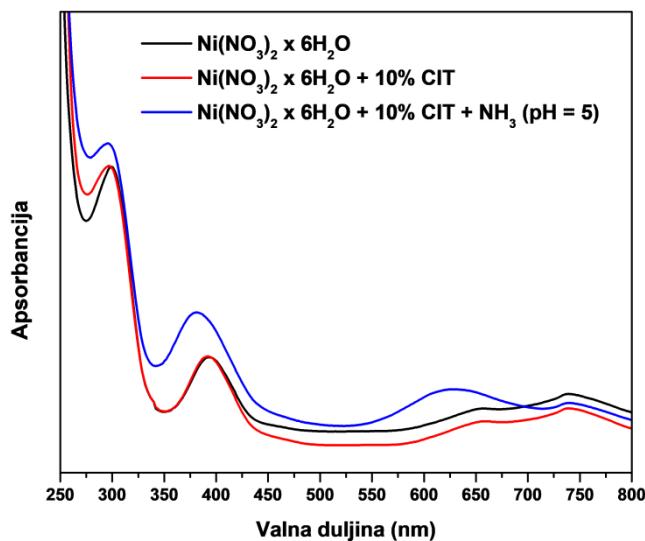
Otapanjem kobaltovog(II) nitrata heksahidrata u 10%-tnoj otopini limunske kiseline nema značajnijih promjena u vrijednostima absorbancije. No, dodatkom koncentrirane otopine amonijaka, događa se „plavi“, odnosno hipsokromatski pomak pri 279 nm i 485 nm (Co–O interakcije) u odnosu na otopinu čistog kobaltovog(II) nitrata heksahidrata. Ova pojava je jasan pokazatelj kompleksacije limunske kiseline s kobaltovim ionima zbog deprotoniranja limunske kiseline. Također, pojavljuje se maksimum apsorbancije pri 620 nm koji je isto hipsokromatski pomaknut u odnosu na spektre kompleksa kobalta s amonijakom bez limunske kiseline prikazane prethodno na **slici 30**.

Interakcija kationa Ni $^{2+}$ i Fe $^{3+}$ s amonijakom nije proučavana voltametrijski jer nije došlo do oksido-reduksijske reakcije u konačnom spoju u odnosu na početne prekursore. No, UV/Vis spektroskopijom je proučavano stvaranje kompleksa ovih kationa s limunskom kiselinom u uvjetima tijekom sinteze (**slike 34 i 35**).



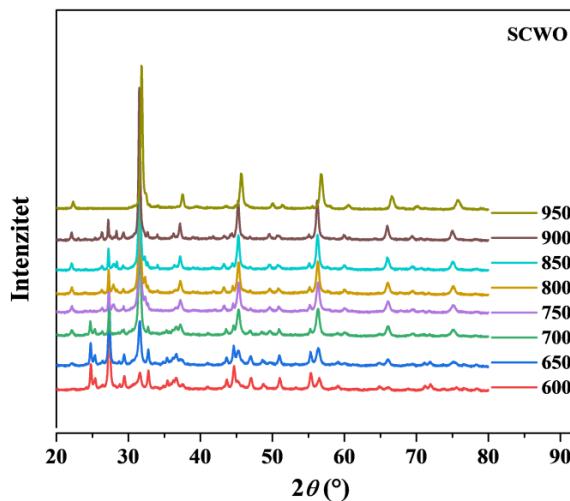
Slika 34. Apsorpcijski UV/Vis-spektar vodene otopine željezovog(III) nitrata nonahidrata, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ (crveno), željezovog(III) nitrata nonahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline (plavo) i željezovog(III) nitrata nonahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline uz dodatak koncentrirane otopine amonijaka, pH = 5 (crno).

Interakcijom željezovog(III) nitrata nonahidrata s limunskom kiselom dodatkom koncentrirane otopine amonijaka događa se hipsokromatski pomak maksimuma sa 435 nm na 380 nm što je pokazatelj nastajanja kompleksa željeza i limunske kiseline. Sam dodatak limunske kiseline ne mijenja položaj maksimuma. Oblik apsorpcijske krivulje ukazuje na nastanak mononuklearnog kelatnog kompleksa [150, 151]. Nastajanje kelatnih citratnih kompleksa tijekom sol-gel sinteze je uobičajeno za ovu vrstu. Nastali kelatno vezani metalni citrati međusobno su povezani slabim van der Waalsovim međumolekulskim silama [18]. Kod kompleksiranja Fe³⁺ s citratnim anionom nije uočen maksimum oko 620 nm što bi ukazalo na to da nema interakcije Fe³⁺ s amonijakom kao neutralnim ligandom.



Slika 35. Apsorpcijski UV/Vis-spektar vodene otopine niklovog(II) nitrata heksahidrata množinske koncentracije $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} (crno), niklovog(II) nitrata heksahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline (crveno) i niklovog(II) nitrata heksahidrata u 10%-tnoj vodenoj otopini limunske kiseline uz dodatak koncentrirane otopine amonijaka, $\text{pH} = 5$ (plavo).

Spektar niklovog(II) nitrata sa i bez dodatka limunske kiseline i/ili amonijaka je sličan onome prikazanom na **slici 33**. Ovdje se također događa hipsokromatski pomak dva maksimuma: sa 300 na 290 nm, te sa 395 na 380 nm. Javlja se i maksimum pri 620 nm kao i kod kompleksa s kobaltom što upućuje na postojanje veza Ni–N. Položaji navedenih maksimuma ukazuju na kompleksiranje Ni^{2+} kationa s citratnim anionom, ali i amonijakom kao neutralnim ligandom. Dobiveni rezultati upućuju na nastanak kompleksa limunske kiseline s metalnim kationima u vodenoj otopini pri $\text{pH} = 5$. Prilikom zagrijavanja vodene otopine prekursora pri danim uvjetima, otapalo (voda) isparava i nastaje smjesa poput kserogela. Prema literaturi [18], kserogel se sastoji od slabo međusobno povezanih citratnih kompleksa. Ovakva se smjesa prvo suši u sušniku te se nakon toga postavlja na prvi korak kalcinacije ($2\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom 5 h) kako bi se uklonila organska matrica. Temperaturno ovisnom rentgenskom difrakcijom u prahu praćene su reakcije nastanka dvostrukih i trostrukih perovskita *in situ* nakon prvog koraka kalcinacije pri $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Difraktogrami spojeva SCWO ($\text{Sr} + \text{Co} + \text{W} + \text{O}$), SFTO ($\text{Sr} + \text{Fe} + \text{Te} + \text{O}$) i BFTO ($\text{Ba} + \text{Fe} + \text{Te} + \text{O}$) u ovisnosti o temperaturi prikazani su **slikama 36–38**. Fazni sastavi pojedinih smjesa određeni su kvalitativno pomoću računalnog programa Highscore Plus, a kvantitativno Rietveldovom metodom pomoću računalnog programa Fullprof [145] i prikazani su **tablicama 8–10**.



Slika 36. Temperaturno ovisni difraktogrami praha SCWO prikupljeni tijekom *in situ* zagrijavanja na temperaturama od 600 do 900 °C. Difraktogram označen sa 950 °C je difraktogram konačnog spoja $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ nastalog nakon zagrijavanja na 950 °C, a prikupljen je na sobnoj temperaturi.

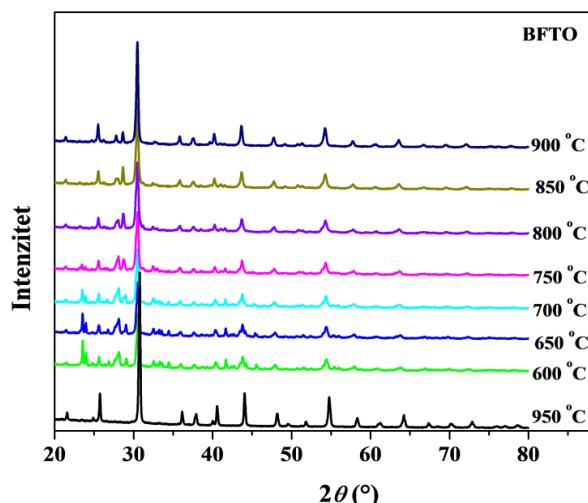
Difraktogrami na slici 36 prikazuju fazne promjene tijekom nastanka $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$. Ako se pogleda samo slika 36, pri 600 °C se nalazi puno maksimuma što upućuje na to da se ovaj spoj sastoji od više faza. Kako se uzorak zagrijava *in situ*, polako se mijenja fazni sastav te napoljetku nastaje ciljani fazno čisti spoj. Odvija se pomak Braggovih maksimuma prema nižim kutovima 2θ što je viša temperatura pri kojoj je određeni difraktogram snimljen. Ova se pojava događa zbog termalne ekspanzije jediničnih celija prisutnih faza što se može očitati i iz porasta vrijednosti parametara kristalne rešetke utočnjениh Rietveldovom metodom (tablice D1–D7, poglavljje Dodatak).

Tablica 8. Fazni sastavi dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem *in situ* rentgenskih difraktograma na prahu uzorka SCWO od 600 do 900 °C.

Faza (wt.%)	SrWO_4	SrCO_3	Co_3O_4	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	$\text{SrCoO}_{2.5}$	WO_2
Temp. (°C)						
600	33,6	32,9	22,4	11,1	—	—
650	24,9	25,4	16,9	31,9	—	0,9
700	6,9	15,7	13,7	62,9	—	0,8
750	6,2	—	8,9	71,2	12,9	0,8
800	5,5	—	8,4	70,7	14,6	0,8
850	4,9	—	5,9	74,1	14,0	1,1
900	5,5	—	5,9	80,4	6,4	1,8

Prvi očekivani korak nakon raspada metalnih citrata zagrijavanjem u atmosferi zraka bio bi nastanak različitih kombinacija metalnih oksida. To se i događa prilikom nastanka SCWO budući da nastaju binarni (Co_3O_4 i WO_2) i ternarni (SrWO_4 i $\text{SrCoO}_{2.5}$) oksidi, no osim njih prisutan je ciljani spoj $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ u malom postotku (11 wt. %). Također nastaje stroncijev karbonat (SrCO_3), najvjerojatnije kao produkt raspada stroncijevog citrata. Stroncijev karbonat se raspada između 700 °C i 750 °C budući da pri 750 °C ova faza nije uočena na odgovarajućem difraktogramu. Nakon raspada stroncijevog karbonata, pojavljuje se $\text{SrCoO}_{2.5}$ čiji se postotak tijekom zagrijavanja prvo malo poveća pa smanjuje, najvjerojatnije u korist nastanka složenijeg oksida kao što je i sam ciljani spoj. Dolazi do redukcije manjeg dijela Co^{3+} u Co^{2+} prilikom nastanka spinela Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). Također, došlo je i do redukcije W^{6+} u W^{4+} i nastanka volframovog(IV) oksida, WO_2 . Ovo je neuobičajena pojava budući da se uzorak zagrijava u oksidirajućoj atmosferi. Moguće objašnjenje ove pojave je da prilikom raspada limunske kiseline i nitrata nastaju hlapljivi produkti s odgovarajućom reduksijskom moći. Nakon isparavanja spomenutih hlapljivih produkata, dalnjim zagrijavanjem smjese u oksidirajućoj atmosferi vjerojatno dolazi do reoksidacije Co^{2+} u Co^{3+} i W^{4+} u W^{6+} . Iako je konačni spoj okarakteriziran kao fazno čist, u kojem su kationi kobalta i volframa prisutni samo u oksidacijskom stanju +III, odnosno +VI, moguće je da postoje primjese u malom postotku ispod granice detekcije (oko 1 wt.%) difraktometra. Zbog toga je bilo potrebno provesti dodatne analize.

Temperaturno ovisni difraktogrami prikazani na **slici 37** također prikazuju postupni nastanak ciljanog spoja $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$. Položaji Braggovih maksimuma (2θ) pomicu se također prema nižim vrijednostima povećanjem temperature što je odraz termalne ekspanzije. To je potvrđeno i Rietveldovim utočnjavanjem parametara kristalnih rešetki faza prisutnih u uzorku (**tablice D8–D14**, poglavljje Dodatak).



Slika 37. Temperaturno ovisni difraktogrami praha BFTO prikupljeni tijekom zagrijavanja *in situ* od 600 do 900 °C. Difraktogram označen sa 950 °C je difraktogram konačnog fazno čistog spoja Ba₃Fe₂TeO₉ nastalog nakon zagrijavanja na 950 °C, a prikupljen je pri sobnoj temperaturi.

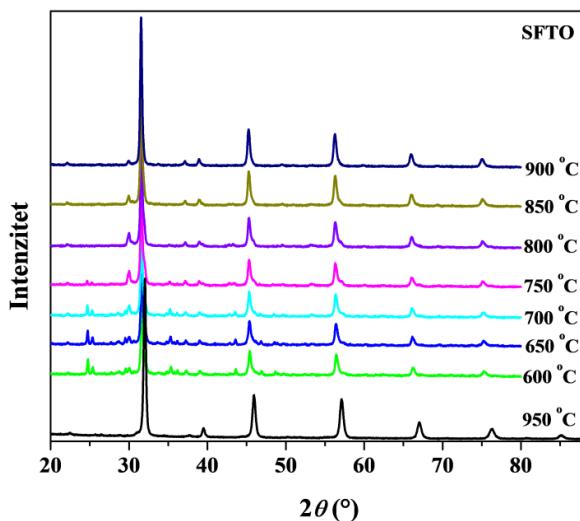
Tablica 9. Fazni sastavi dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem *in situ* rentgenskih difraktograma na prahu uzorka BFTO od 600 do 900 °C.

Faza (wt.%)	BaFe ₂ O ₄	BaCO ₃	Ba ₃ TeO ₆	Ba ₃ Fe ₂ TeO ₉
Temp. (°C)				
600	44,4	18,8	3,4	33,4
650	48,2	14,1	3,9	33,8
700	44,3	10,3	6,5	38,9
750	35,0	5,3	9,8	49,9
800	27,1	3,4	10,7	58,8
850	21,9	–	10,7	67,4
900	14,5	–	6,6	78,9

Željeni spoj, Ba₃Fe₂TeO₉, nakon kalcinacije pri 600 °C prisutan je u puno većem postotku (33 wt.%) nego što je to bio prethodno analizirani Sr₃Co₂WO₉. U smjesi su prisutni termarni oksidi (BaFe₂O₄ i Ba₃TeO₆) i barijev karbonat, BaCO₃. Barijev karbonat najvjerojatnije nastaje kao nusprodukt raspada barijeva citrata te se raspada između 800 °C i 850 °C, što je za oko 100 °C viša temperatura nego kod raspada stroncijevog karbonata.

Prilikom nastajanja ciljanog trostrukog perovskita Sr₃Fe₂TeO₉, vidljiv je manji broj Braggovih maksimuma praćenjem *in situ* difraktograma pri različitim temperaturama nego što je to slučaj kod SCWO i BFTO. Također je vidljiv pomak Braggovih maksimuma prema

nižim vrijednostima. Ova je pojava pokazatelj termalne ekspanzije, a ona se još može uočiti u porastu vrijednosti parametara kristalne rešetke (**tablice D15–D21**, poglavlje Dodatak).



Slika 38. Temperaturno ovisni difraktogrami praha SFTO prikupljeni tijekom zagrijavanja *in situ* od 600 do 900 °C. Difraktogram označen sa 950 °C je difraktogram konačnog spoja $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ nastalog nakon zagrijavanja na 950 °C, a prikupljen je pri sobnoj temperaturi.

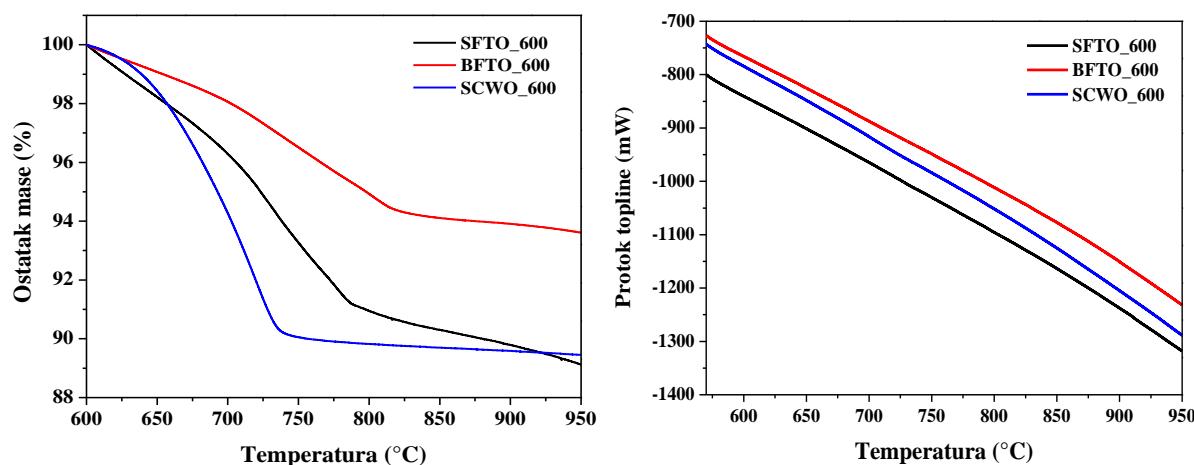
Tablica 10. Fazni sastavi dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem *in situ* rentgenskih difraktograma na prahu uzorka SFTO od 600 do 900 °C.

Faza (wt.%)	SrO	SrCO_3	Fe_3O_4	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$
Temp. (°C)				
600	2,9	16,0	13,5	67,7
650	2,6	14,2	14,0	69,2
700	1,9	10,9	15,7	71,5
750	—	3,8	15,0	81,2
800	—	—	13,3	86,7
850	—	—	9,5	90,5
900	—	—	5,5	94,5

Analizom faznog sastava uočeno je kako ciljani spoj čak i nakon kalcinacije pri 600 °C nastaje u velikom postotku (68 wt. %). Osim željenog spoja, očekivano su prisutni i oksidi (SrO i Fe_3O_4) te stroncijev karbonat kao i kod SCWO. Stroncijev oksid nestaje između 700 °C i 750 °C, najvjerojatnije u korist ciljanog spoja. Stroncijev karbonat raspada se u raponu između 750 °C i 800 °C, što je viša temperatura nego kod raspada tijekom nastanka SCWO. I

u ovom slučaju dolazi do redukcije Fe^{3+} u Fe^{2+} te nastaje spinel Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$), a u konačnici najvjerojatnije do ponovne oksidacije Fe^{2+} u Fe^{3+} kao i kod BFTO.

Kao komplementarna tehnika temperaturno ovisnoj rentgenskoj difrakciji na prahu korištena je termogravimetrijska analiza (TGA) sa simultano mjerom razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Praćene su promjene koje se događaju zagrijavanjem, a rezultati su prikazani grafički **slikom 39**. Analizirani su spojevi pripojeni prvom kalcinacijom (600°C), a prikazani su u temperaturnom rasponu od 550 °C do 950 °C.



Slika 39. TGA krivulja (lijevo) i DSC krivulja (desno) praćene u ovisnosti o temperaturi $550 – 950$ °C SFTO, BFTO i SCWO nakon prvog koraka kalcinacije.

TGA-krivulja prikazuje gubitak mase tijekom zagrijavanja. Najveći gubitak mase odvija se u jednom koraku koji započinje oko 650 °C i završava oko 740 °C. Promjena mase iznosi oko 11% . *In situ* PXRD pokazao je kako je od 650 °C do 700 °C postotak SrCO_3 u SCWO pao s $25,4$ wt% na $15,7$ wt%. Stoga, promjena mase na TGA-krivulji odgovara raspadu SrCO_3 .

Kod uzorka SFTO gubitak mase je gotovo linearan do 790 °C i iznosi oko 12% . Budući da je analiza rezultata *in situ* PXRD pokazala raspad SrCO_3 sa 16 wt% do $3,8$ wt% od 600 °C do 750 °C, i u ovom slučaju se gubitak mase može objasniti raspadom SrCO_3 .

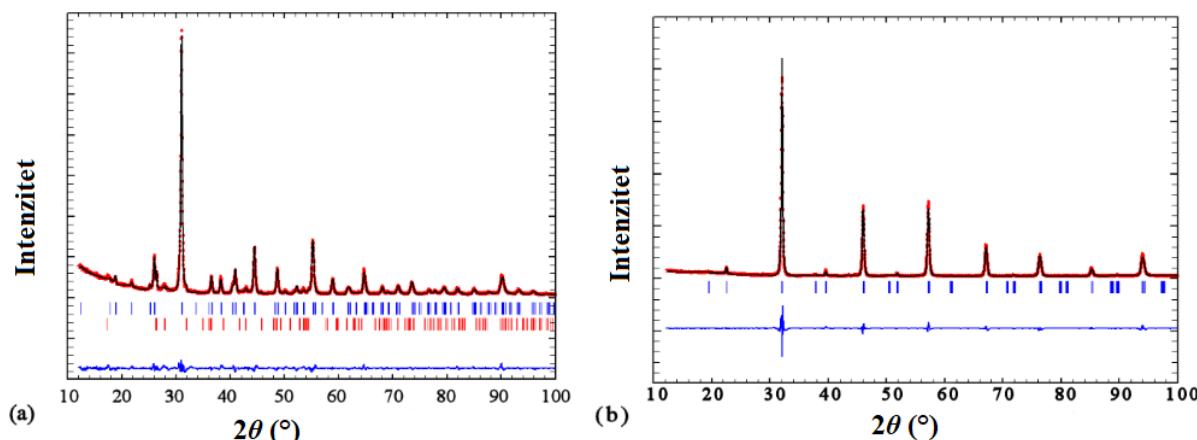
TGA-krivulja spoja BFTO također pokazuje gotovo linearni gubitak mase (oko 8%) od 600°C do 820 °C. Prema rezultatima *in situ* PXRD-a, ovaj bi gubitak mase trebao odgovarati gubitku karbonatnog iona iz BaCO_3 koji više nije bio prisutan na 850 °C.

DSC-krivulje svih ispitivanih spojeva ne pokazuju endotermne niti egzotermne reakcije tijekom zagrijavanja. Rezultat toga može biti nedovoljna osjetljivost uređaja budući da je *in situ* XRD pokazao jasne fazne promjene.

4.2. Strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih spojeva

4.2.1. Rentgenska difrakcija u prahu

Strukturno je u ovom poglavlju opisano 5 izabranih spojeva (SCWO, SFWO, BFWO, BNTO, BNWO) priređenih drugom kalcinacijom (950 ili 1000 °C), dok su rezultati utočnjavanja ostalih spojeva zbog preglednosti ovog rada dani u poglavlju Dodaci. Prvo je provedena rentgenska difrakcija u prahu kako bi se utvrdio fazni sastav spojeva. Rezultati Rietveldove analize dani su u **tablicama 11–23**, a utočnjeni difraktogrami prikazani su na **slikama 40, 42 i 44**.



Slika 40. Difraktogrami praha smjese $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ i BaWO_4 (lijevo) i $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (desno) prikupljeni pri sobnoj temperaturi i utočnjeni Rietveldovom metodom: eksperimentalno (crveno), računato (crno), razlika (plavo).

Većina Braggovih maksimuma za BFWO su uspješno pridruženi 6H-tipu perovskitne strukture u prostornoj grupi $P6_3/mmc$, dok je nekoliko manjih maksimuma identificirano kao primjesa BaWO_4 koji kristalizira u prostornoj grupi $I4_1/a$. Ovo upućuje da korištenjem citratne sintetske rute i dalje postoje manje primjese (2,5 wt.% BaWO_4) uz ciljani spoj, slično kao što se događa i primjenom sinteza u čvrstom stanju [93, 94]. Međutim, SFWO se pokazao

kao fazno čist spoj, barem unutar granice detekcije difraktometra. Kristalna struktura i mikrostrukturne značajke određene su Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma snimljenih pri sobnoj temperaturi (**tablica 11**).

Tablica 11. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ i $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ prikupljenih pri sobnoj temperaturi. Brojevi u zagradi predstavljaju odstupanje u obliku standardne devijacije.

Kemijska formula	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	BaWO_4
Prostorna grupa	$I4/m$ (87)	$P6_3/mmc$ (194)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	702,38	851,51	385,16
Z	2	2	4
Kristalni sustav	Tetragonski	Heksagonski	Tetragonski
Parametri kristalne rešetke (\AA)	$a = 5,5724(1)$ $c = 7,9022(2)$	$a = 5,7578(2)$ $c = 14,1107(5)$	$a = 5,6124(6)$ $c = 12,780(2)$
Volumen jedinične čelije (\AA^3)	245,38(1)	405,13(2)	402,54(9)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,269	6,981	6,355
Raspon prikupljenih podataka	$10 - 100^\circ$		
Broj utočnjениh parametara	79		95
Prosječna veličina kristalita (nm)	36,0(2)	25,6(1)	37,3(1)
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	13,91(1)	17,68(3)	20,24(3)
Fazni sastav (wt %)	100	97,2(5)	2,8(1)
R_B (%)	2,49	2,70	10,1
R_p, R_{wp}, R_e (%)	12,0; 12,2; 4,83		13,1; 13,7; 6,76
GoF	2,5		2,03

Rietveldov graf za BFWO prikazan **slikom 40a**, zajedno s dobivenim vrijednostima R -faktora ($R_p = 13,1$, $R_{wp} = 13,7$, $R_e = 6,76$, $GoF = 2,03$) pokazuje vrlo dobro slaganje između eksperimentalnih i računatih intenziteta. Prostorna grupa $P6_3/mmc$ dozvoljava dva kristalografski različita oktaedarska položaja ($2a$ i $4f$) unutar strukture trostrukog perovskita što omogućuje uređenost između kationa Fe^{3+} i W^{6+} u strukturi. U dostupnoj literaturi, razmotreno je nekoliko modela uređenja kationa Fe^{3+} i W^{6+} u podrešetki B: $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ na položajima $2a$ i $4f$. Općenito, sadržaj jedinične čelije BFWO može se opisati općom formulom iskazanom **jednadžbom 70** [93]:

$$\text{Ba}_6[\text{Fe}_{2-\lambda}\text{W}_\lambda]^{2a}[\text{Fe}_{2+\lambda}\text{W}_{2-\lambda}]^{4f}\text{O}_{18}, \quad 0 < \lambda < 2, \quad (70)$$

gdje je λ parametar uređenja koji mjeri stupanj neuređenosti zauzeća (*eng. occupational disorder*) na oktaedarskim položajima (Wyckoffova položajna simetrija $2a$ i $4f$). U ovom istraživanju pretpostavljeno je općenito uređenje u kojem su oba položaja djelomično zauzeta s Fe, a djelomično s W. Njihova raspodjela je utočnjena s ograničenjima tako da položaji budu potpuno zauzeti, a Fe:W omjer bude konstantno 2:1. XRD metoda omogućuje razlikovanje postotka zaposjednuća određenog kistalografskog mjesta kationima Fe^{3+} i W^{6+} zbog velike razlike u njihovim koeficijentima raspršenja rentgenskog zračenja, gdje je koeficijent $A1(Fe^{3+}) = 11,1764$, a $A1(W^{6+}) = 29,0818$. Međutim, treba biti vrlo oprezan u XRD analizi lakih elemenata kao što je kisik u ovom slučaju budući da su kisikovi koeficijenti raspršenja vrlo mali. Zbog toga zauzeća kisika nisu utočnjena. Rezultati dobiveni utočnjavanjem zauzeća kristalografskih položaja u BFWO prikazani su **tablicom 12**.

Tablica 12. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $Ba_3Fe_2WO_9$. Utočnjene vrijednosti zauzeća su izražene kao omjer m/M : multiplicitet položaja/multiplicitet općeg položaja.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	Zauzeće
Ba1	2b	0	0	1/4	0.40(2)	0.08333
Ba2	4f	1/3	2/3	0.0945(2)	0.40(2)	0.16667
Fe1	4f	1/3	2/3	0.8457(1)	1.32(5)	0.0954(5)
W1	4f	1/3	2/3	0.8457(1)	1.32(5)	0.0712(5)
Fe2	2a	0	0	0	0.75(6)	0.0712(5)
W2	2a	0	0	0	0.75(6)	0.0121(5)
O1	6h	0.516(2)	0.033(1)	1/4	1.51(3)	0.25000
O2	4e	0	0	0.245(1)	1.9(1)	0.25

Rietveldovim utočnjavanjem dobivena je vrijednost $\lambda = 0,289(1)$ što upućuje na to da su položaji $2a$ zauzeti s 14,5 % W^{6+} i 85,5 % Fe^{3+} , dok su položaji $4f$ zauzeti s 42,8 % W^{6+} i 57,2 % Fe^{3+} . Ovo otkriće jasno pokazuje nasumičnu raspodjelu kationa Fe^{3+} i W^{6+} između ova dva položaja B, tj. odsutnost kationskog uređenja. Budući da je ionski radijus oktaedarski koordiniranih iona Fe^{3+} (0,645 Å u visokospinskom stanju) i W^{6+} (0,60 Å) [136] vrlo sličan, vrlo je vjerojatno da kombinacija ovih kationa prioritetno čini neuređenu strukturu. Odabранe izračunate duljine veza, kutovi i suma valencije veza (*eng. bond valence sum*) prikazani su **tablicom 13**.

Tablica 13. Odabrane duljine i kutovi veza za $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$.

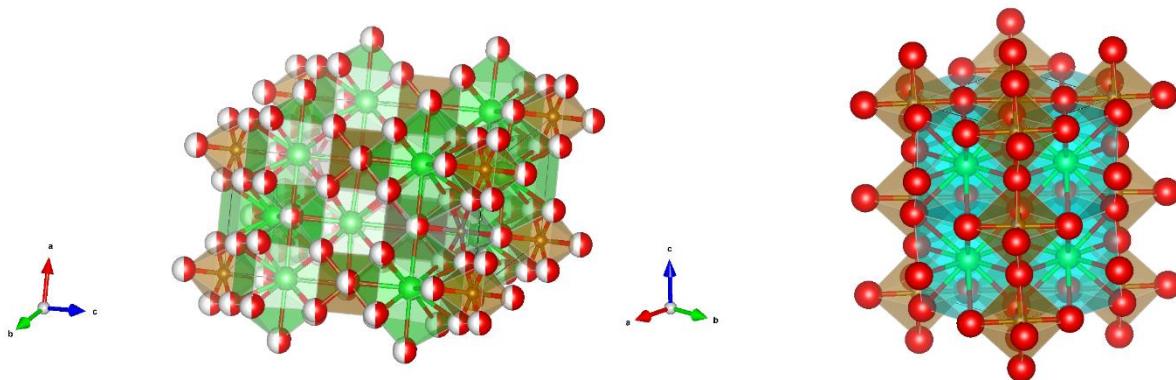
Vrsta veze	Broj veza jednake duljine	Duljina veze (\AA)
Ba1–O	×3	2,881(1)
	×3	2,886(2)
	×6	2,958(8)
Ba2 – O	×3	2,855(4)
	×6	2,888(5)
	×3	2,931(9)
Fe1/W1–O	×3	1,934(7)
	×3	2,016(8)
Fe2/W2–O	×6	2,040(6)
Fe1–Fe1	×4	2,701(3)
Vrsta kuta	Kut veze ($^\circ$)	
Fe1–O1–Fe1	84,1(2)	
Fe2–O2–Fe1	179,7(3)	
Kation	$\delta (\times 10^{-4})$	ΣS_{ij}
Ba1	1,469	2,163(2)
Ba2	0,941	2,342(1)
Fe1	3,821	3,366(3)
Fe2	0,000	2,808(2)
W1	3,821	5,159(4)
W2	0,000	5,304(3)

Kationi Ba^{2+} koordinirani su s 12 kisikovih aniona. Prosječna duljina veza Ba–O iznosi 2,920 \AA , što je karakteristično za guste slagaline. Oktaedri Fe1/W1–O₆ sa susjednim Fe1/W1–O₆ dijele zajedničku plohu u uređenju poput dimera koji su razdvojeni Fe–Fe slojevima kroz dijeljenu plohu. Ovakve dimerne jedinice povezane su sa oktaedrima Fe2/W2–O₆ preko vrhova zatvarajući kut Fe2–O–Fe1 od 179,7(3) $^\circ$. Oktaedri Fe2/W2–O₆ su ograničeni simetrijom prostorne grupe i imaju šest jednakih veza Fe/W–O (2,040(6) \AA), a oktaedri Fe1/W1–O₆ posjeduju tri kraće veze (1,934(7) \AA) i tri dulje veze (2,016(8) \AA). Ako se usporede oktaedri, Fe2/W2–O₆ je uvećan u odnosu na Fe1/W1–O₆ što je posljedica veličine ionskog radijusa Fe³⁺ koji je nešto veći u usporedbi s radijusom W⁶⁺ u istoj koordinaciji, pri čemu u zauzeću položaja 4f dominiraju ioni Fe³⁺ (**slika 41**).

Kako bi se provjerila valjanost predložene utočnjene kristalne strukture, izračunate su sume valencije veza što je povezano s odgovarajućim duljinama veza. Prema pravilu sume valencije

veza, valencija kationa jednaka je sumi valencija veza oko tog kationa. Ovo vrijedi za nedistorzirane strukture, a bilo kakvo odstupanje od ovog pravila upućuje na postojanje kovalentnog doprinosa u vezama. Računalni program Fullprof [145] automatski računa valencije kationa iz individualnih kation-anion udaljenosti. Izračunate valencije za Fe1 [3,366(3)] i Fe2 [2,808(2)] neznatno se razlikuju od očekivane valencije +III za željezov kation. Ovi rezultati pokazuju da je u ovom trostrukom perovskitu nedovoljno kationa Fe2 (2a) vezano, dok je kationa Fe1 (4f) previše vezano s kisikovim anionom.

Prilikom utočnjavanja je generirana i .cif datoteka (*eng. crystallographic information file*) pomoću koje su vizualizirane strukture ovih spojeva (**slika 41**) unutar računalnog programa VESTA [147], a prethodno su opisane u tekstu.



Slika 41. Struktura heksagonskog $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (lijevo) i tetragonskog $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (desno).

Što se tiče analognog spoja sa stroncijem, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, u literaturi postoje određena neslaganja vezano za njegovu strukturu pri sobnoj temperaturi. Predloženo je nekoliko strukturnih uređenja: jednostavna kubična struktura (prostorna grupa $Pm-3m$) bez kristalografskog uređenja [132], elpasolitna kubična struktura ($Fm-3m$) s djelomičnim kristalografskim uređenjem među kationima Fe^{3+} i W^{6+} [133] i tetragonska struktura ($I4/m$) sa sličnim djelomičnim kationskim ($\text{Fe}^{3+}/\text{W}^{6+}$) uređenjem [92]. Prema tome, provedena je Rietveldova analiza sa svim navedenim strukturnim modelima. Utočnjavanje kubičnog strukturnog modela $Fm-3m$ dalo je loše rezultate, no ostala dva modela dala su podjednako dobre rezultate zbog čega je bilo potrebno provesti dodatne analize kako bi se utvrdilo koji točno model odgovara spoju SFWO sintetiziranom u ovom istraživanju. Ramanovom spektroskopijom je utvrđeno

kako ovaj spoj kristalizira u tetragonskom kristalnom sustavu što će u nastavku biti objašnjeno prilikom analize rezultata Ramanove spektroskopije. Zauzeća kristalografskih položaja u tetragonskom SFWO prikazana su **tablicom 14**.

Tablica 14. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (\AA^2)	Zauzeće
Sr1	4d	0	1/2	1/4	1,85(7)	0,25
Fe1	2a	0	0	0	0,90(7)	0,0902(6)
W1	2a	0	0	0	0,90(7)	0,0347(6)
Fe2	2b	0	0	1/2	0,90(7)	0,0763(6)
W2	2b	0	0	1/2	0,90(7)	0,0486(6)
O1	8h	0,272(1)	0,229(1)	0	1,9(1)	0,5
O2	4e	0	0	0,245(1)	1,9(1)	0,25

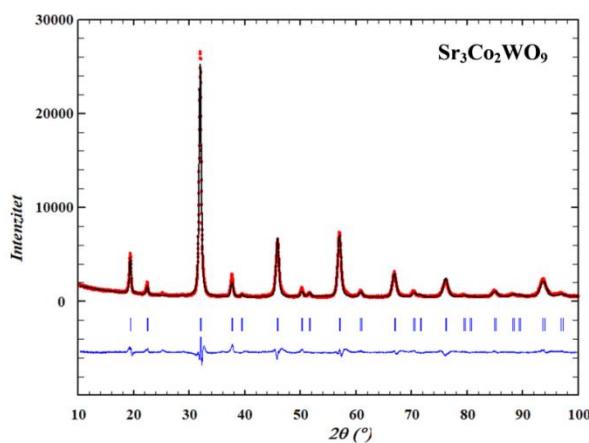
U strukturi $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ postoje dva neekvivalentna oktaedarska položaja (2a i 2b) na kojima se nasumično izmjenjuju Fe^{3+} (72 % na položaju 2a i 61% na položaju 2b) i W^{6+} (28 % na položaju 2a i 39 % na položaju 2b). Stoga se kationska neuređenost može prikazati formulom $\text{Sr}_2[\text{Fe}_{0.72}\text{W}_{0.28}]^{2a}[\text{Fe}_{0.61}\text{W}_{0.39}]^{2b}\text{O}_6$, a kristalografski se formula ovog spoja može zapisati kao $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_6$. Odabrane duljine, distorzija i suma valencije veza sažete su u **tablici 15**. Struktura SFWO može se opisati kao trodimenzionalna mreža $(\text{Fe}, \text{W})\text{O}_6$ oktaedara koji dijele vrhove sa kationima Sr^{2+} koji popunjavaju šupljine među oktaedrima koordinirani s 12 kisikovih aniona. Prosječna duljina veze $\text{Sr}-\text{O}$ je 2,789 Å. Oktaedri na položaju 2b su izduženi u smjeru osi c: Fe/W–O udaljenost u ravnini ab (ekvatorijalna udaljenost) iznosi 1,973(6) Å, a vršna Fe/W–O udaljenost (paralelna sa osi c) iznosi 2,006(5) Å. S druge strane, oktaedri 2a su kontrahirani u smjeru osi c s ekvatorijalnim udaljenostima od 1,987(6) Å i vršnim udaljenostima od 1,931(5) Å. Ovi zaključci odgovaraju rezultatima do kojih su došli Ivanov i suradnici [92]. Suma valencije veza dobivene Rietveldovim utočnjavanjem odgovaraju nominalnim vrijednostima za prisutne katione.

Provedena je mikrostrukturna analiza na uzorcima BFWO i SFWO. Prosječna veličina kristalita BFWO iznosi 26 nm, dok je kod SFWO nešto veća te iznosi 36 nm. Ovo su iznenadjuće male vrijednosti s obzirom da su tijekom sinteze ovi spojevi kalcinirani u konačnom koraku čak do 1000 °C.

Tablica 15. Odabrane duljine veza za $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$.

Vrsta veze	Broj veza jednake duljine	Duljina veze (\AA)
Sr–O	×4	2,671(4)
	×4	2,7905(1)
	×4	2,908(5)
Fe1/W1–O	×2	1,931(5)
	×4	1,987(6)
Fe2/W2–O	×2	2,006(5)
	×4	1,973(6)
Kation	$\delta (\times 10^{-4})$	ΣS_{ij}
Sr	11,992	2,019(6)
Fe1	1,817	3,416(2)
Fe2	0,631	3,268(2)
W1	1,817	5,236(3)
W2	0,631	5,909(3)

Rietveldova analiza provedena je i na difraktogramu SCWO prikupljenom pri sobnoj temperaturi. Rezultati nisu pokazali postojanje nijednog drugog spoja u uzorku, osim ciljanog $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, barem unutar granice detekcije difraktometra. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja sažeti su **tablicom 16**. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ kristalizira u kubičnoj centrosimetričnoj prostornoj grupi $Fm\text{--}3m$ s parametrom kristalne rešetke $a = 7.9073(6) \text{ \AA}$.

**Slika 42.** Difraktogram praha $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ prikupljen pri sobnoj temperaturi i utočnjjen Rietveldovom metodom: eksperimentalno (crveno), računato (crno), razlika (plavo).

Rezultati Rietveldovog utočnjavanja sažeti su u **tablici 16**. Spoj $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ kristalizira u kubičnoj centrosimetričnoj prostornoj grupi $Fm\text{-}3m$ s parametrom kristalne rešetke $a = 7,9073(6)$ Å.

Tablica 16. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ prikupljenog na sobnoj temperaturi.

Kemijska formula	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$
Prostorna grupa	$Fm\text{-}3m$
Molekulska masa (g/mol)	708,56
Z	8
Kristalni sustav	Kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 7,9073(6)$
Volumen jedinične čelije (\AA^3)	494,40(2)
Računata gustoća (g/ cm^3)	6,318(6)
Raspon prikupljenih podataka	10 – 100°
Broj utočnjениh parametara	15
Prosječna veličina kristalita (nm)	23
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	45,377
R_B (%)	4,37
R_p, R_{wp}, R_e (%)	14,1; 14,8; 5,18
<i>GoF</i>	2,9

Kemijski sastav jedinične čelije je 8,00 Sr + 4,00 Co1 + 1,33 Co2 + 2,66 W + 24,00 O što podijeljeno s najmanjom vrijednošću (2,66) daje empirijsku formulu $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$. Zauzeća određenih kristalografskih položaja unutar strukture ovog spoja utočnjene Rietveldovom metodom sažete su u **tablici 17**.

Tablica 17. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$.

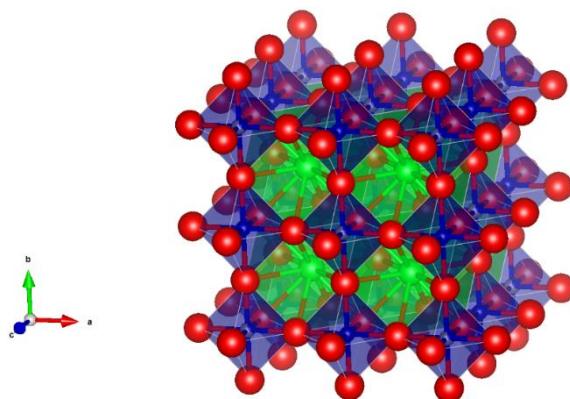
Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (\AA^2)	Zauzeće
Sr1	8c	1/4	1/4	1/4	3,12(4)	0,04167
Co1	4b	1/2	1/2	1/2	2,38(8)	0,02084
Co2	4a	0	0	0	0,73(3)	0,00694
W1	4a	0	0	0	0,73(3)	0,01388
O1	24e	0,242(2)	0	0	4,4(1)	0,12500

Iz podataka o faktorima zauzeća kristalografskih položaja vidljivo je da su kationi W^{6+} uređeni na položaju $4b$ dok se kationi Co^{3+} nasumično izmjenjuju na položajima $4a$ ($1/3 = 33\%$) i $4b$ (100%) i čine neuređeni dio strukture. Osim zauzeća položaja, utočnjene su međuatomske udaljenosti te su sažete u **tablici 18**.

Tablica 18. Odabrane duljine veza za $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$.

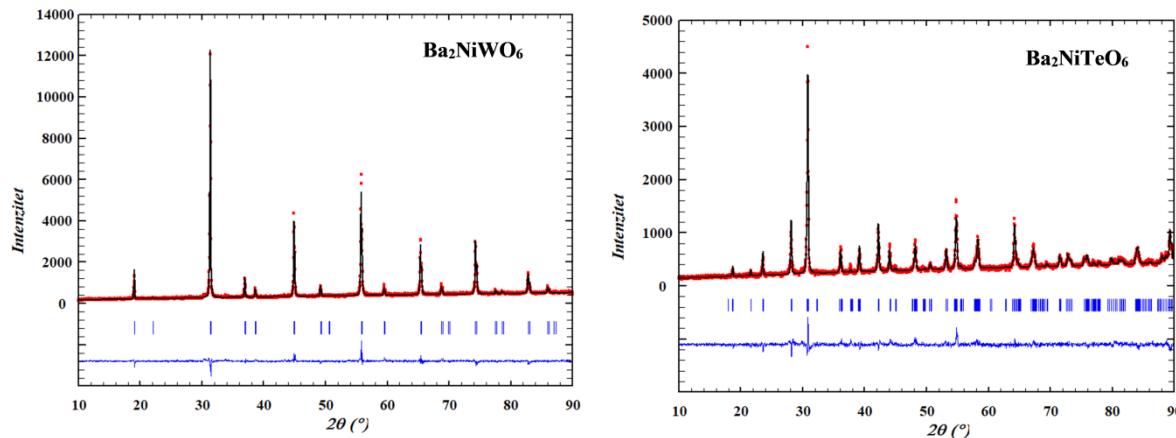
Veza	Broj veza jednake duljine	Duljina veze (Å)
Sr–O	$\times 12$	2,7964(4)
Co1–O	$\times 6$	2,0432(6)
Co2/W1–O	$\times 6$	1,9104(6)

Veze metal-kisik imaju jednake duljine unutar sve tri koordinirane kristalografske vrste što je i očekivano budući da se kisikov anion nalazi samo na jednom položaju. Stoga, oktaedri na oba položaja (Co1–O i Co2/W1/O) su potpuno pravilni bez elongacija i kontrakcija. No, oktaedri oko položaja $4b$ (Co1–O) su nešto veći u odnosu na veze Co2/W–O (1,9104(6) Å) u oktaedrima oko položaja $4a$ zbog malo duljih veza (2,0432(6) Å). Ova pojava najvjerojatnije proizlazi iz razlike u vrijednostima ionskih radijusa Co^{3+} (0,61 Å u visokospinskom stanju) i W^{6+} (0,60 Å) [136] s obzirom da se na položaju $4a$ izmjenjuju W^{6+} i Co^{3+} , a na položaju $4b$ se nalazi samo Co^{3+} . Međutim, prema literaturi [35–39], kobalt se vrlo rijetko nalazi u visokospinskom stanju u oktaedarskoj koordinaciji. No kako je ionski radius Co^{3+} u niskospinskom stanju još manji (0,545 Å) [136], ovaj bi oktaedar bio manji. Elpasolitna struktura SCWO spoja prikazana je vizualno **slikom 43**.



Slika 43. Kristalna struktura $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$.

Rietveldovom analizom difraktograma praha dvostrukih perovskita Ba_2NiWO_6 (BNWO) i $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (BNTO) potvrđeno je postojanje samo jedne faze u svakom uzorku, kao što je to bio slučaj kod SFWO ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$) i SCWO ($\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$).



Slika 44. Rentgenski difraktogrami praha Ba_2NiWO_6 (lijevo) i $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (desno) prikupljeni na sobnoj temperaturi i utočnjeni Rietveldovom metodom: eksperimentalno (crveno), računato (crno), razlika (plavo).

Braggovi refleksi eksperimentalnih rentgenskih difraktograma praha potpuno se slažu s računatim difraktogramima pretpostavljenih strukturnih modela Rietveldovom metodom. Analiza proširenja difrakcijskih linija otkrila je da BNWO pokazuje veću kristaliničnost (prosječna veličina kristalita 88 nm) u usporedbi s BNTO (58 nm). U oba slučaja se pokazalo da je stupanj mikrodeformacije zanemariv, tj. parametar U je zadržao svoju instrumentalnu vrijednost. Prosječna veličina kristalita za BNTO je nešto veća u usporedbi s vrijednošću prethodno objavljenom za nanokristalni oblik ovog spoja koji je bio pripravljen sličnom sintetskom metodom [103]. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem sažeti su u tablici 19. BNTO kristalizira u centrosimetričnoj romboedarskoj prostornoj grupi $R\text{-}3m$ s parametrima kristalne rešetke $a = 5.7976(2)$, $c = 28.604(1)$ Å ($\gamma = 120^\circ$) za trigonski postavljenu jediničnu čeliju. Perovskit BNWO, za razliku od BNTO, kristalizira u kubičnoj centrosimetričnoj prostornoj grupi $Fm\text{-}3m$ s parametrom kristalne rešetke $a = 8.0679(2)$ Å. Male GoF -vrijednosti pokazatelj su dobrog utočnjavanja.

Tablica 19. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha Ba_2NiWO_6 i $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ prikupljenih na sobnoj temperaturi.

Kemijska formula	Ba_2NiWO_6	$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$
Prostorna grupa	$Fm\bar{3}m$ (225)	$R\bar{3}m$ (166)
Molekulsa masa (g/mol)	613,18	556,94
Z	4	6
Kristalni sustav	Kubični	Trigonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 8,0679(2)$ $c = 28,604(1)$	$a = 5,7976(2)$ $c = 28,604(1)$
Volumen jedinične celije (\AA^3)	525,14(2)	832,65(6)
Računata gustoća (g/cm ³)	7,76	6,67
Raspon prikupljenih podataka	10 – 90°	
Broj utočnjениh parametara	16	25
Prosječna veličina kristalita (nm)	88	58
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	–	–
R_B (%)	8,51	6,59
R_p , R_{wp} , R_e (%)	20,4; 15,6; 10,1	26,4; 17,8; 12,7
GoF	1,5	1,4

Zauzeća i koordinate kristalografskih položaja za BNTO dani su u **tablici 20**.

Tablica 20. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (Å ²)	Zauzeće
Ba1	6c	0	0	0,1267(3)	0,8(2)	0,16667
Ba2	6c	0	0	0,2845(3)	0,8(2)	0,16667
Ni	6c	0	0	0,4048(2)	1,5(4)	0,16667
Te1	3a	0	0	0	1,7(1)	0,08334
Te2	3b	0	0	0,5	1,7(1)	0,08334
O1	18h	0,1534(6)	-0,1534(6)	0,4591(2)	1,9(2)	0,50000
O2	18h	0,1773(6)	-0,1773(6)	0,6273(3)	1,9(2)	0,50000

Za BNTO, zauzeća Te i Ni su utočnjena prepostavljajući linearna ograničenja zauzeća položaja: $g(\text{Te}_{\text{Ni}}) = 1 - g(\text{Ni})$, $g(\text{Te}) = 1 - g(\text{Te}_{\text{Ni}})$, $g(\text{Ni}_{\text{Te}}) = 1 - g(\text{Te})$, gdje je $g(B)$ zauzeće B iona na odgovarajućem položaju, dok Te_{Ni} i Ni_{Te} označavaju kationsku neuređenost na 6c, odnosno položajima 3a/3b (eng. *antisite disorder*). Rezultat ovakvog ograničenja bio je da $g(\text{Te}_{\text{Ni}}) =$

$g(Ni_{Te}) = 0.1191$ ili $11.92(5)\%$ Ni/Te iona zauzimaju položaje jedan drugome. Drugim riječima, dio kationa Ni^{2+} zauzima položaje Te^{6+} , a dio kationa Te^{6+} zauzima položaje Ni^{2+} . Odabrane duljine veza za BNTO prikazane su u **tablici 21**.

Tablica 21. Odabrane duljine veza Ba_2NiTeO_6 .

Veza	Broj veza jednake duljine	Duljina veze (\AA)
Sr-O	×6	2,902(3)
	×3	2,931(9)
	×3	2,951(11)
	×3	2,850(7)
	×6	2,913(3)
	×3	3,088(9)
Ni-O	×6	2,190(6)
Te-O	×6	1,930(6)
	×6	1,933(4)

Trigonski BNTO sastoji se od trimera Ni_2TeO_{12} koji dijele plohu, a trimerne jedinice su međusobno povezane pravilnim TeO_6 oktaedrima, slično kao što je prethodno opisano za nanokristalni oblik ovog spoja [103].

Zauzeća i koordinate položaja za kubični BNWO dana su u **tablici 22**.

Tablica 22. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi Ba_2NiWO_6 .

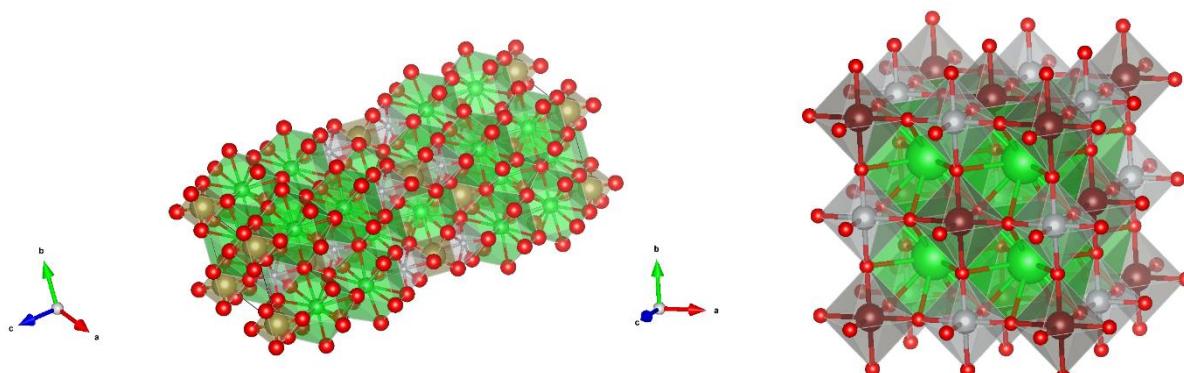
Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	Zauzeće
Ba	8c	1/4	1/4	1/4	1,2(1)	0,04167
Ni	4b	1/2	1/2	1/2	1,2(2)	0,02083
W	4a	0	0	0	1,0(1)	0,02083
O1	24e	0	0	0,257(1)	1,3(3)	0,12500

Kod BNWO postoji samo jedan položaj za W^{6+} (4a) i jedan položaj za Ni^{2+} (4b). Provedena su utočnjavanja s ograničenjima kao i za BNTO te je rezultat kationskog neuređenja $5.4(2)\%$ W_{Ni} (Ni_W). Utočnjavanje zauzeća položaja kisika nije pokazalo nikakvo odstupanje od potpunog zauzeća u granicama standardne devijacije. Odabrane duljine veza za BNWO prikazane su u **tablici 23**.

Tablica 23. Odabrane duljine veza Ba₂NiWO₆.

Veza	Broj veza jednake duljine	Duljina veze (Å)
BaO	×12	2,853(3)
Ni–O	×2	1,956(11)
	×4	1,957(5)
W–O	×2	2,077(11)
	×4	2,078(5)

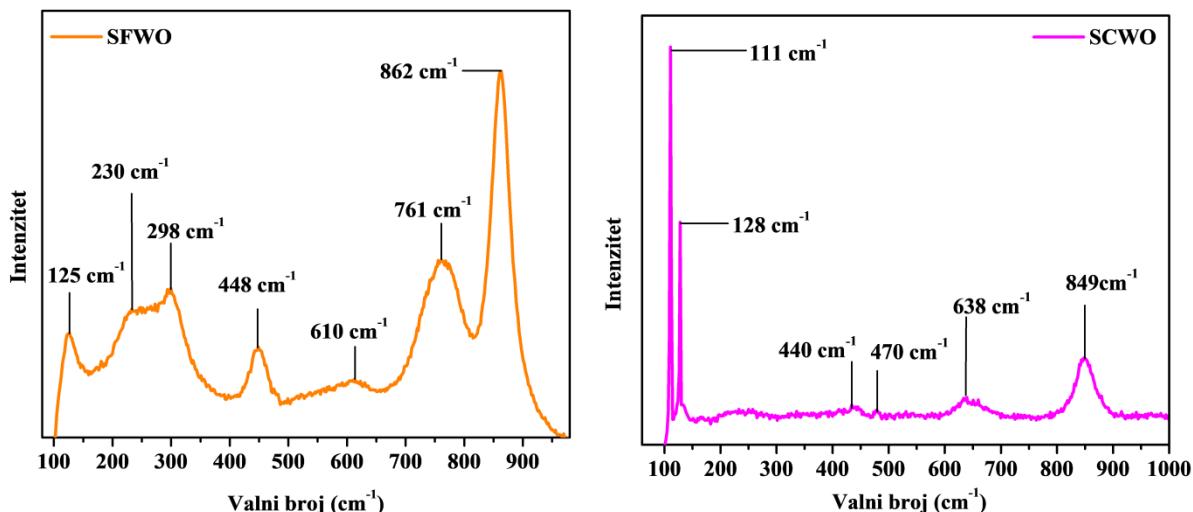
BNWO se sastoji od pravilnih kuboktaedara BaO₁₂. No, oktaedri NiO₆ su neznatno kontrahirani u smjeru osi *c* s ekvatorijalnim i vršnim duljinama veza od 1,957(5) Å, odnosno 1,956(11) Å. Isti je slučaj i sa oktaedrima WO₆ kojima su ekvatorijalne duljine veza 2,078(5) Å, a vršne duljine veza 2,077(11) Å. Opisane strukture BNTO i BNWO vizualno su prikazane na **slici 45**.

**Slika 45.** Strukture Ba₂NiTeO₆ (lijevo) i Ba₂NiWO₆ (desno).

Rezultati Rietveldovog utočnjavanja Sr₂NiTeO₆ (SNTO, monoklinski, *C12/m1*), Sr₂NiWO₆ (SNWO, tetragonski, *I4/m*), Sr₃Fe₂TeO₉ (SFTO, tetragonski, *I4/m*) i Ba₃Fe₂TeO₉ (BFTO, heksagonski *P6₃/mmc*) kristalografski su slični rezultatima prethodno opisanih spojeva. SFTO i SNWO imaju sličnu strukturu kao SFWO budući da kristaliziraju u istom kristalnom sustavu. Monoklinska struktura SNTO nastaje malim distorzijama kubične jedinične celije (distorzirani poliedar SrO₁₂), dok je BFTO očekivano vrlo sličan već opisanom heksagonskom BFWO. Rezultati Rietveldove analize ovih spojeva su radi preglednosti dani u **tablicama D22–D31**, a difraktogrami praha i strukture spojeva na **slikama D1–D4** u poglavlju Dodatak.

4.2.2. Ramanova spektroskopija

Osim rentgenske difrakcije na prahu, provedena je Ramanova spektroskopska analiza pripredjenih čistih produkata. Spektri pojedinih spojeva prikazani su na **slikama 46–49**, a asignacija maksimuma Ramanovih spektara dana je u **tablici 24**.

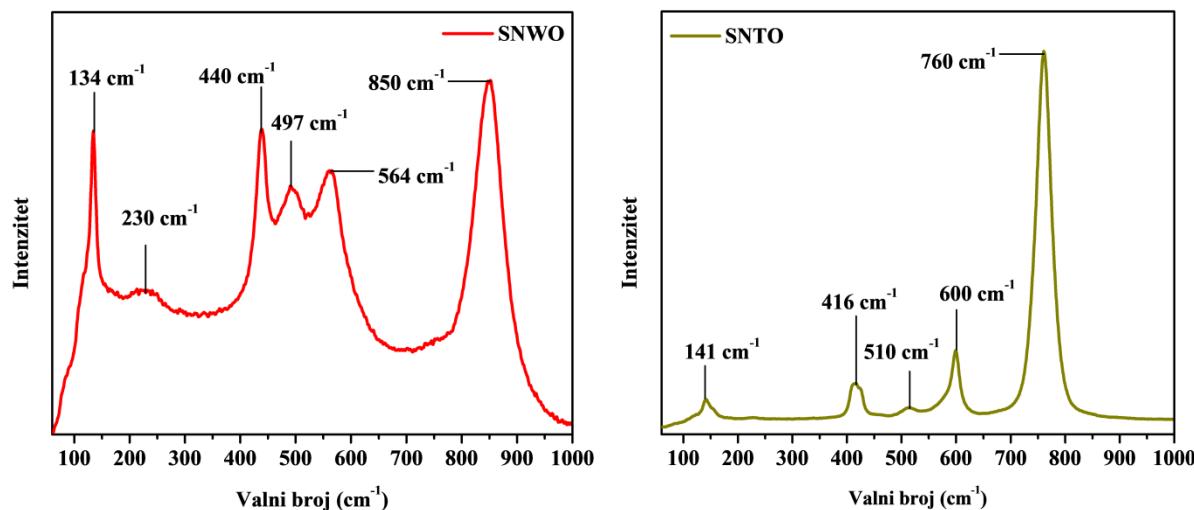


Slika 46. Ramanovi spektri $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (lijevo) i $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ (desno).

Ramanova spektroskopija služi za detaljnije ispitivanje istezanja veza i mogućeg učinka fononskog ograničavanja (eng. *phonon confinement effect*) koji se nerijetko javlja u nanokristalnim materijalima. Na Ramanovim spektrima perovskita mogu se opaziti modovi vibracije rešetke (translacijski – T i libracijski – L) i unutarnje vibracije oktaedara. Maksimumi u rasponu $100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ pripadaju translacijskim (T) vibracijama kristalne rešetke [150]. Maksimumi vibracijskog moda L najčešće se javljaju u rasponu između 200 i 300 cm^{-1} . Maksimumi koji se pojavljaju između $350 - 450 \text{ cm}^{-1}$ (mod v_5) opisuju savijanje metal-kisik veze u oktaedrima [98, 151]. Maksimumi koji predstavljaju v_2 mod nalaze se u rasponu $470 - 650 \text{ cm}^{-1}$ i opisuju asimetrično istezanje [151]. Maksimumi s najvećom vrijednosti valnog broja u spektru pripisuju se simetričnom istezanju oktaedra WO_6 (mod v_1) [151].

Tetragonski SFWO ima $3\text{A}_g + 3\text{B}_g + 3\text{E}_g$ (ukupno 9) optički aktivnih Ramanovih modova prvog reda [152]. Kod SFWO translacijski mod je prikazan maksimumom pri 125 cm^{-1} , a libracijski s dva maksimuma pri 230 cm^{-1} i 298 cm^{-1} . Također je vidljiv mod savijanja veze metal-kisik ($v_5 = 448 \text{ cm}^{-1}$) i mod asimetričnog istezanja ($v_2 = 610 \text{ cm}^{-1}$). Simetrično istezanje

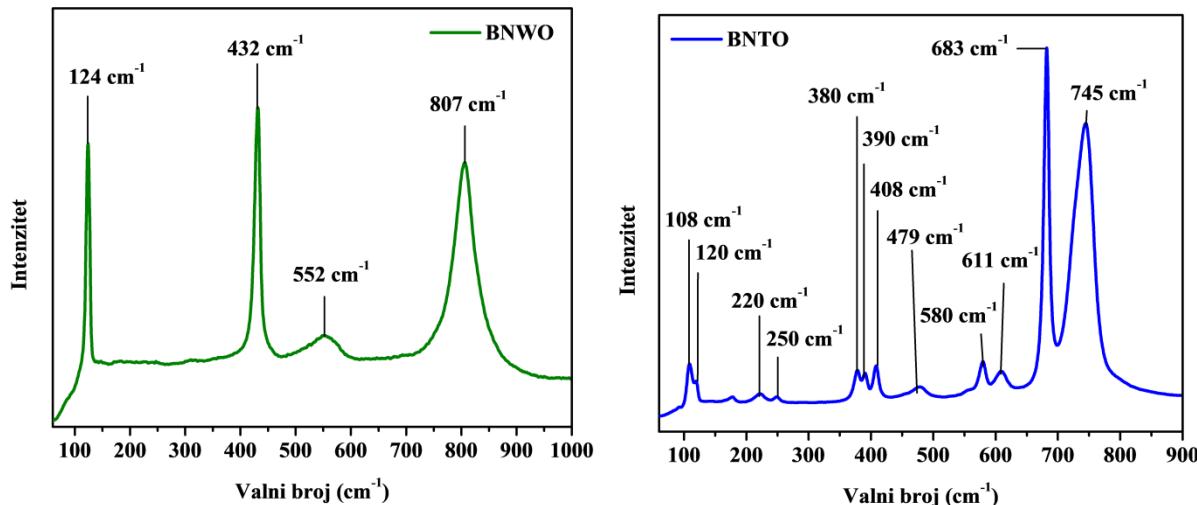
oktaedra BO_6 nalazi se pri 761 cm^{-1} i 862 cm^{-1} te je jasan pokazatelj strukturne neuređenosti budući da se na oba oktaedarska položaja nasumično izmjenjuju Fe^{3+} i W^{6+} u različitim omjerima. Trostruki perovskit SCWO prema literaturi [152] ima 4 aktivna optička Ramanova moda prvog reda: $\Gamma = v_1(\text{A}_{1g}) + v_2(\text{E}_g) + v_5(\text{F}_{2g}) + T(\text{F}_{2g})$ gdje su v_1 , v_2 , i v_5 unutarnji vibracijski modovi oktaedra, a T je mod rešetke [151]. Dva moda su jasno vidljiva na spektru prikazanom **slikom 46**. Maksimum pri najvećoj vrijednosti valnog broja (849 cm^{-1}) pripada $(\text{Co}/\text{W})\text{O}_6$ simetričnom istezanju oktaedra. Ovaj položaj je sličan kao i kod SFWO (pri 862 cm^{-1}), no malo pomaknut prema nižim vrijednostima što se može objasniti smanjenjem duljina veza u oktaedrima unutar SCWO u odnosu na SFWO. Poluširina ovog maksimuma (*eng. full width at half maximum – FWHM*) može se opisati strukturnom neuređenošću na kristalografskom položaju $4a$ gdje se ioni Co^{3+} i W^{6+} nasumično izmjenjuju. Dva oštra maksimuma pri 111 cm^{-1} i 128 cm^{-1} odgovaraju translacijskom modu kristalne rešetke. Osim ovih jasno vidljivih maksimuma, mogu se uočiti i neki maksimumi vrlo malog intenziteta u području između 400 i 500 cm^{-1} . Ova dva maksimuma mogu se pripisati asimetričnom istezanju ($v_2 = 470 \text{ cm}^{-1}$) i savijanju metal-kisik veze unutar oktaedara ($v_5 = 440 \text{ cm}^{-1}$).



Slika 47. Ramanovi spektri Sr_2NiWO_6 (lijevo) i $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$ (desno).

Prema literaturi [152] i prema prostornoj grupi, Sr_2NiWO_6 ima ukupno 12 ($3\text{A}_g + 3\text{B}_g + 3^1\text{E}_g + 3^2\text{E}_g$) optički aktivnih Ramanovih modova, no samo su četiri prisutna na **slici 47**. Kod SNWO vibracijski mod T opisan je maksimumom pri 134 cm^{-1} . Pri oko 230 cm^{-1} javlja se jedan maksimum vrlo malog intenziteta koji opisuje libracijske (L) vibracije kristalne rešetke. Savijanje metal-kisik veze u oktaedrima kod SNWO uočeno je pri 440 cm^{-1} . Za ovaj spoj se

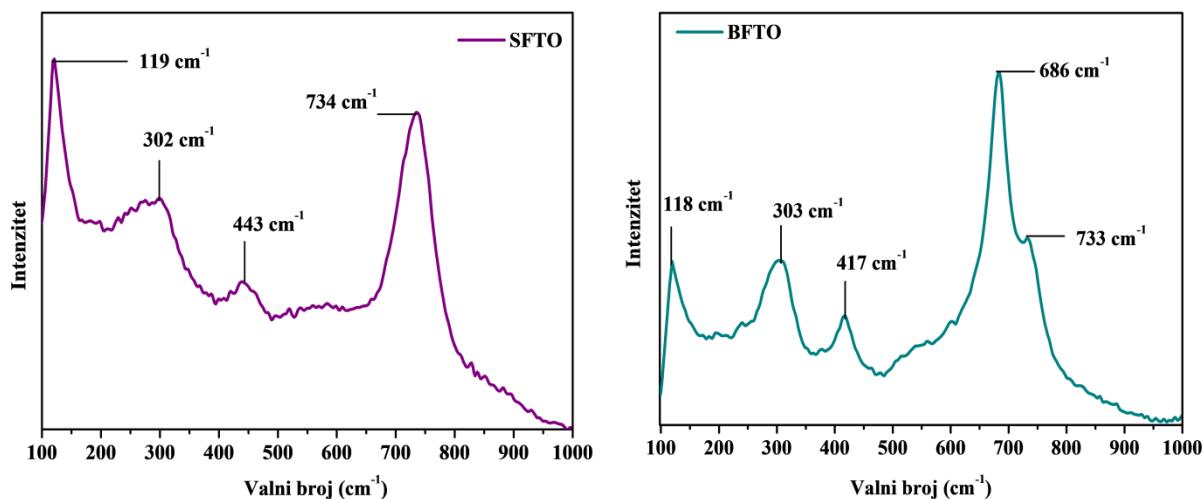
asimetrično istezanje (mod v_2) može opaziti pri 497 cm^{-1} i 564 cm^{-1} , a simetrično istezanje oktaedara WO_6 na 850 cm^{-1} . Također, može se uočiti kako su samo vibracije oktaedra WO_6 prisutne u spektru, no ne i onog NiO_6 . Budući da kation Ni^{2+} ima polupopunjenu d orbitalu, energijski je nepovoljno stvaranje veza $\text{Ni}-\text{O}$ π -tipa. Nasuprot njemu, W^{6+} ima praznu d orbitalu što dozvoljava preklapanje orbitala t_{2g} i naposljetku rezultira povećanjem energije vezanja (konstante sile). Stoga, iako je najkraća veza u ovom spoju ekvatorijalna veza $\text{Ni}-\text{O}$ ($1,873(2)\text{ \AA}$), zbog stvaranja veza $\text{W}-\text{O}$ π -tipa i njihove povećane energije vezanja, dominirat će Ramanovi modovi za oktaedar WO_6 . Također, ako se usporedi ovaj spektar sa spektrom „bulk“ oblika ovog spoja [153, 154], može se uočiti značajan pomak položaja maksimuma prema nižim valnim brojevima (niže energije), oblici maksimuma su proširenji i asimetrični prema strani niže energije. Ove se pojave često opisuju smanjenjem veličine kristalita i učinkom kvantnog ograničavanja [154–156]. SNTO ima ukupno 12 optičkih Ramanovih modova ($7\text{A}_g + 5\text{B}_g$) [152] od čega su na spektru prikazanom **slikom 47** vidljiva samo 4 moda: translacijski (141 cm^{-1}), v_5 (416 cm^{-1}), v_2 (510 i 600 cm^{-1}) i v_1 (760 cm^{-1}). Ayala i suradnici [151] su došli do zaključka da Ramanovi spektri monoklinskih i tetragonskih struktura sliče onima kod kubičnih $Fm\text{-}3m$ perovskita. Sličnost dolazi iz činjenice da su tetragonske i monoklinske strukture rezultat malih distorzija kubične strukture [151].



Slika 48. Ramanovi spektri Ba_2NiWO_6 (lijevo) i $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (desno).

Kubični BNWO prema literaturi ima ukupno 4 optički aktivna Ramanova moda ($A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$). Translacijski mod kristalne rešetke se može opaziti na 134 cm^{-1} , dok se v_5 mod savijanja metal-kisik veze može opaziti na 432 cm^{-1} . Iako je prema literaturi [151] mod v_2

koji opisuje oktaedarsko istezanje odsutan u većini kubičnih perovskita, ovdje se on može uočiti na 552 cm^{-1} . Mod oktaedarskog istezanja (v_1) može se uočiti na 807 cm^{-1} . Asimetrično proširenje maksimuma događa se zbog učinka kvantnog ograničavanja [154–156]. Trigonski BNTO ima ukupno 16 optički aktivnih Ramanovih modova prvog reda ($7\text{ A}_{1g} + 9\text{ E}_g$), a na spektru se mogu uočiti njih šest. Translacijski i libracijski modovi kristalne rešetke iskazani su s po dva maksimuma za svaki mod. Vibracijski mod T javlja se na 108 cm^{-1} i 120 cm^{-1} , a vibracijski mod L na 220 cm^{-1} i 250 cm^{-1} . Savijanje metal kisik veze u oktaedru TeO_6 (mod v_5) može se opaziti u rasponu od $350 – 450\text{ cm}^{-1}$. Modovi $v_1 (>700\text{ cm}^{-1})$, $v_2 (470 – 650\text{ cm}^{-1})$ i $v_3 (580 – 715\text{ cm}^{-1})$ opisuju se oktaedarskim istezanjem BO_6 , odnosno TeO_6 u ovom slučaju [98]. Za ovaj se spoj mod v_1 može uočiti pri 745 cm^{-1} , a mod v_3 pri 683 cm^{-1} . Postoji razlika u proširenju maksimuma slično kao kod prethodno analiziranih trostrukih perovskita SCWO i SFWO, te se na isti način može objasniti neuređenom strukturu na određenim kristalografskim položajima.



Slika 49. Ramanovi spektri $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ (lijevo) i $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ (desno).

Prema literaturi, tetragonski SFTO ima ukupno 9 optički aktivnih Ramanovih modova prvog reda ($3\text{A}_g + 3\text{B}_g + 3\text{E}_g$), kao i SFWO. Na Ramanovom spetu jasno su vidljiva samo četiri moda: translacijski (119 cm^{-1}), libracijski (302 cm^{-1}), v_5 (443 cm^{-1}) i v_1 (734 cm^{-1}). Ovaj je spektar vrlo sličan onome koji su objavili Silva i suradnici [97, 98]. Heksagonski BFTO ima $7\text{A}_{1g} + 12\text{E}_{2g} + 10\text{E}_{1g}$ [152] optički aktivnih Ramanovih modova od kojih je pet vidljivo na spektru. Maksimumi su asimetrično prošireni, što se može pripisati smanjenju veličine kristalita [98, 154–156]. Također, opažena asimetrija u vibracijama istezanja FeO_6 i TeO_6

oktaedara pri 686 cm^{-1} i 733 cm^{-1} rezultat je strukturne neuređenosti na oktaedarskom položaju $4f$.

Uspoređivanjem Ramanovih spektara volframatnih i teluratnih perovskita može se uočiti velika razlika u vrijednosti v_1 vibracije kod Te- i W- spojeva, kao što su opisali Silva i suradnici [98]. Ova se pojava može objasniti slično kao i odsustvo oktaedarskih vibracija NiO_6 u spojevima s niklom. Kation Te^{6+} ima potpuno popunjenu d orbitalu što sprječava nastajanje veza $\text{Te}-\text{O}$ π -tipa, dok u oktaedru WO_6 nastaje veza $\text{W}-\text{O}$ π -tipa zbog prazne d orbitale kationa W^{6+} . Zbog toga veze $\text{W}-\text{O}$ imaju veću energiju vezanja te se posljedično maksimumi ovih veza mogu uočiti pri višim vrijednostima valnih brojeva (energija). Osim toga, mogu se primijetiti određene sličnosti u Ramanovim spektrima tetragonskih (SFWO, SNWO) i monoklinskih (SNTO) spojeva sa spektrima kubičnih (SCWO, BNWO) spojeva.

Tablica 24. Ramanove vrpce i asignacija za sintetizirane spojeve.

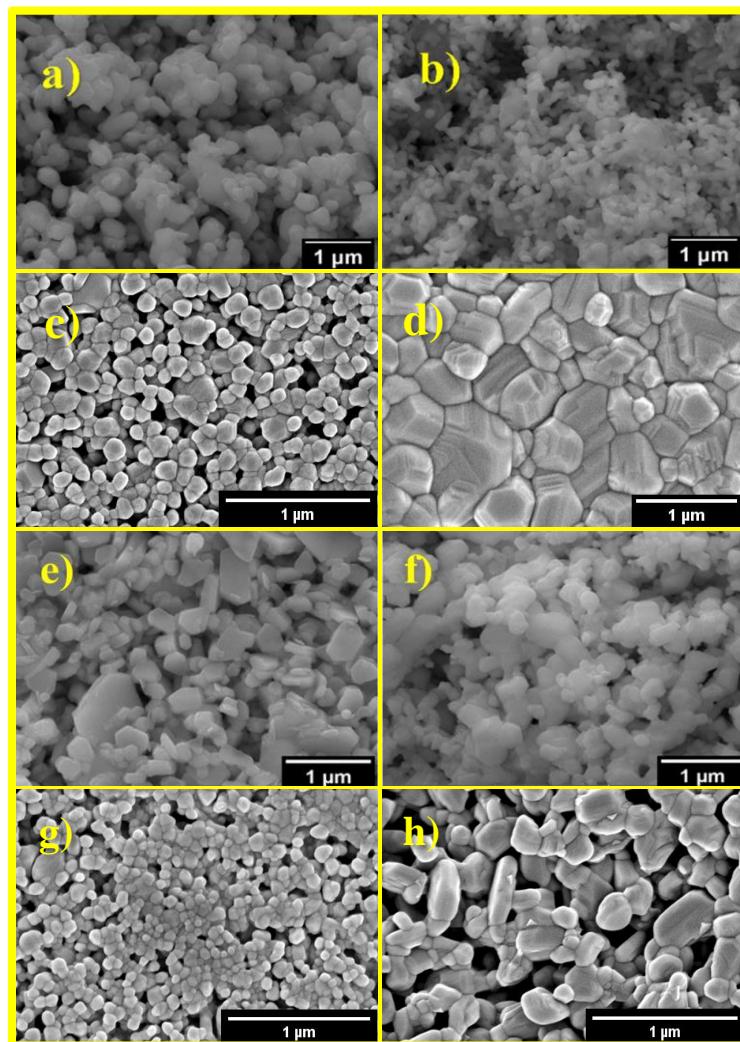
Spoj	Položaj maksimuma (cm^{-1})	Asignacija
Sr_2NiWO_6	134	T-translacijski
	230	L-libracijski
	440	v_5
	497	v_2
	564	
	850	v_1
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	141	T-translacijski
	416	v_5
	510	v_2
	600	
	760	v_1
Ba_2NiWO_6	124	T-translacijski
	432	v_5
	552	v_2
	807	v_1
$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	108	T-translacijski
	120	
	220	L-libracijski
	250	
	380	v_5
	390	

	408	
	479	
	580	v ₂
	611	
	683	v ₃
	745	v ₁
Sr₃Co₂WO₉	111	T-translacijski
	128	
	440	v ₅
	470	
	638	v ₂
	849	v ₁
	125	T-translacijski
Sr₃Fe₂WO₉	230	L-libracijski
	298	
	448	v ₅
	610	v ₂
	761	
	862	v ₁
Sr₃Fe₂TeO₉	119	T-translacijski
	302	L-libracijski
	443	v ₅
	734	v ₁
Ba₃Fe₂TeO₉	118	T-translacijski
	303	L-libracijski
	417	v ₂
	686	
	733	v ₁

4.2.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Osim strukture spojeva priređenih drugom kalcinacijom, istražena je i morfologija pretražnom elektronskom mikroskopijom, transmisijskom elektronskom mikrokopijom, transmisijskom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti, te elektronskom difrakcijom na odabranoj površini. Kemijski sastav spojeva određen je rentgenskom fotoelektronskom spektroskopijom

i energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom. SEM-mikroografi odabranih spojeva (SNTO, SNWO, SFWO, SFTO, BFWO, BNTO, BFWO i BFTO) prikazani su na **slici 50**.



Slika 50. SEM-mikroografi dvostrukih i trostrukih perovskita SNTO (a), SNWO (b), SFWO (c), BFWO (d), BNTO (e), BNWO (f), SFTO (g) i BFTO (h).

Površinska morfologija na SEM-slikama sintetiziranih spojeva može se opisati kao nasumična raspodjela aglomerata nanočestica nepravilnih oblika i različitih veličina. Aglomerati su očekivani s obzirom da su prilikom sinteze spojevi kalcinirani najmanje 12 h pri visokim temperaturama ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ili $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Oblik čestica spojeva je spljošten, poput nepravilnih pločica različitih veličina za različite spojeve. Osim toga, nanočestice spojeva veće su u odnosu na prosječnu veličinu kristalita izračunatu Rietveldovom analizom rentgenskih difraktograma praha, no i dalje u nanorasponu. SEM-slike su analizirane metodom presjeka

linija (*eng. line intercept method*) [157] unutar računalnog programa ImageJ kako bi se odredila prosječna veličina nanočestica. Metoda presjeka linija je geometrijska metoda gdje se prvobitno nacrti nekoliko linija različitih duljina (l) u različitim smjerovima na SEM-mikrografu. Potom se izbroje točke presjeka između dvije čestice (*eng. whole intersections – WI*). Nakon toga se izbroje točke presjeka između tri čestice, tj. trojne točke (*eng. triple points – TP*). Ukupan broj presjeka (P) dobije se prema formuli (**jednadžba 71**):

$$P = \frac{TP}{1.5} + WI \quad (71)$$

Srednji linearни presjek (*eng. mean linear intercept – MLI*) svake linije posebno se računa tako da se duljina linije (l) podijeli s ukupnim brojem presjeka (P) prema **jednadžbi 72**:

$$MLI = \frac{l}{P} \quad (72)$$

Iz dobivenih srednjih linearnih presjeka potom se računa srednja vrijednost koja predstavlja vrijednost prosječne veličine čestica iskazane jedinicom duljine u kojoj je izražena skala na SEM-mikrografu. Vrijednosti prosječnih veličina čestica izračunatih ovom metodom za mikrografe prikazane na **slici 50** i odgovarajuće vrijednosti prosječnih veličina kristalita dobivenih Rietveldovom analizom rentgenskih difraktograma sažete su u **tablici 25**.

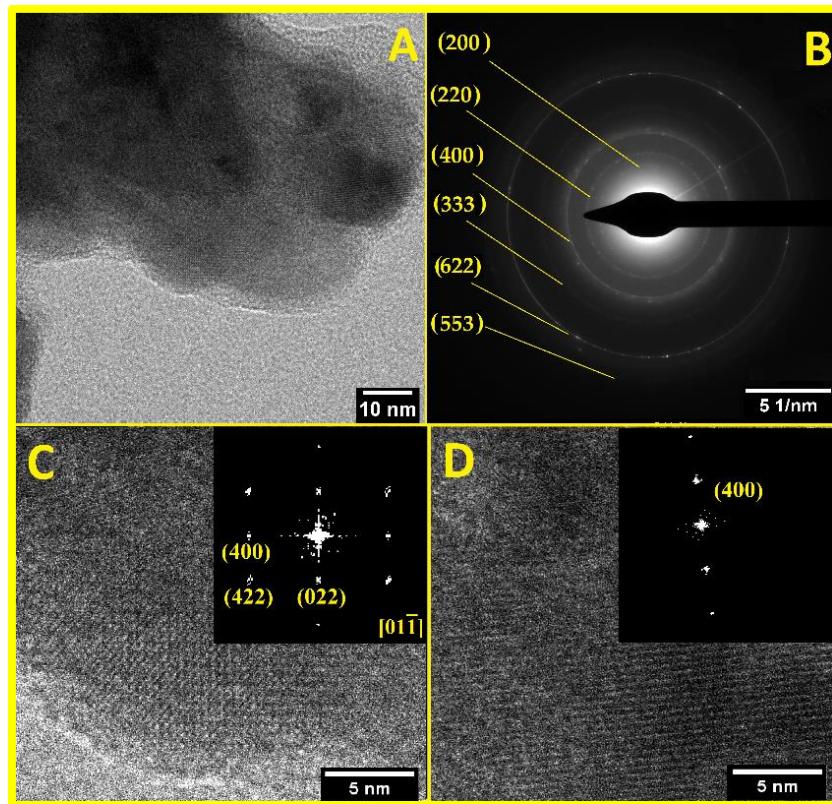
Tablica 25. Vrijednosti prosječne veličine čestica uzoraka SNTO, SNWO, SFWO, BFWO, BNTO i BNWO izračunate iz SEM mikrograфа metodom presjeka linija i prosječne veličine kristalita izračunate Rietveldovom mikrostrukturnom analizom difraktograma praha.

SPOJ	Prosječna veličina čestica (nm)	Prosječna veličina kristalita (nm)
SNTO	96	77
SNWO	65	49
SFWO	51	36
SFTO	49	37
BFWO	80	26
BNTO	73	58
BNWO	101	88
BFTO	77	51

Sve vrijednosti prosječne veličine kristalita su manje od prosječne veličine čestica što upućuje na polikristaliničnost odnosno čestice sintetiziranih spojeva se sastoje od više individualnih kristalita. Također, treba uzeti u obzir da metoda presjeka linija nije potpuno precizna već daje okvirnu ideju o prosječnoj veličini čestica nekog spoja.

4.2.4. *Transmisijska elektronska mikroskopija i elektronska difrakcija na odabranoj površini*

Za podrobnije istraživanje morfologije i lokalne kristaliničnosti sintetiziranih spojeva korištene su preciznije elektronsko mikroskopske metode: TEM/HRTEM te difrakcijska SAED-metoda. Izabrani TEM i HRTEM-mikroografi i komplementarna SAED-slika spoja SCWO, dani su **slikom 51**. SCWO je prilikom sinteze imao najdulje vrijeme drugog koraka kalcinacije (20 h) u odnosu na druge spojeve (12 h), stoga je razumno pretpostaviti kako je u ovom spoju vrlo naglašen utjecaj sinteriranja. To je i potvrđeno jer se na TEM-slici (**slika 51A**) teško uočavaju granice među česticama u aglomeratu. HRTEM-slike jasno prikazuju kristalne ravnine, no kako bi se dobio uvid u lokalnu kristaliničnost, ove su slike obrađene brzim Fourierovim transformacijama (*eng. fast Fourier transform – FFT*) u programu ImageJ. FFT-metoda olakšala je računanje međuravninskih udaljenosti (*eng. interplanar distances*). Umetnuta FFT slika na **slici 51C** prikazuje očitu pravokutnu geometriju recipročnih prostornih točaka (točke difrakcije) što je karakteristično za kubičnu simetriju. Prema pridruženim Millerovim indeksima točaka recipročnog prostora, radi se o jednom kristalitu orijentiranom u smjeru osi zone $[01\bar{1}]$. SAED-difraktogram prikazan na **slici 51B** se sastoji od koncentričnih prstenova pridruženim odgovarajućim obiteljima difraktirajućih kristalnih ravnina kristalnih zrna koji kod nanokristalnih materijala su nasumično raspoređeni u uzorku te superpozicijom difrakcijskih točaka od odgovarajućih ravnina nastaju opaženi prstenovi. [158] Iz polumjera svakog prstena izračuna se međuravninska udaljenost (d) kojoj su pridruženi Millerovi indeksi sukladno rezultatima rentgenske difrakcije u prahu.



Slika 51. TEM-slika (A), SAED difraktogram (B) i HRTEM-slike sa FFT uzorkom u desnim gornjim kutovima (C, D) za spoj SCWO.

4.2.5. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija

S obzirom da prethodno korištene metode analize spojeva ne daju informaciju o kemijskom sastavu spojeva nego samo o strukturi, bilo je potrebno napraviti i kvantitativnu kemijsku analizu. EDX-spektri sintetiziranih spojeva prikazani su **slikama D5–D12** u poglavlju Dodatak. Kvantitativnom analizom EDX spektara određen je kemijski sastav u atomskim postotcima. Ukoliko se svi atomski postotci podijele s najmanjom vrijednošću atomskog postotka elementa za pojedini spoj, dobije se empirijska formula koja odgovara danoj formuli za pojedini spoj. Vrijednosti dobivene kvantitativnom analizom EDX-spektara dane su u **tablici 26**. Nominalne vrijednosti atomskog postotka pojedinog elementa u spojevima izračunate su prema **jednadžbi 73**:

$$\text{at. \%} = \frac{N(\text{određenog atoma u spoju})}{N(\text{ukupno atoma u spoju})} \cdot 100\% \quad (73)$$

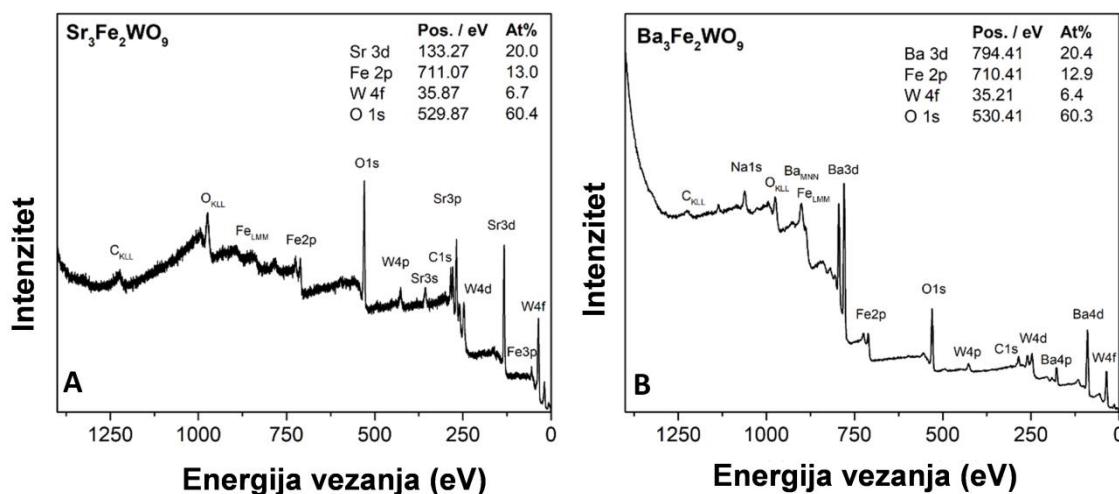
Tablica 26. Rezultati kvantitativne analize kemijskog sastava sintetiziranih spojeva EDX analizom.

Spoj	Elementi	Serija α linija	Energija (eV)[159]	Atomski postotak (at, %)	Nominalni kemijski sastav (at, %)
Ba_2NiWO_6	Ba	L	4,5	22,5	20
	Ni	K	7,5	13,0	10
	W	L	8,4	9,8	10
	O	K	0,5	54,7	60
$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$	Ba	L	4,5	21,8	20
	Ni	K	7,5	10,5	10
	Te	L	3,8	9,5	10
	O	K	0,5	58,2	60
Sr_2NiWO_6	Sr	K	14,1	19,7	20
	Ni	K	7,5	10,8	10
	W	L	8,4	8,3	10
	O	K	0,5	61,2	60
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	Sr	K	14,1	18,1	20
	Ni	K	7,5	9,9	10
	Te	L	3,8	8,6	10
	O	K	0,5	63,4	60
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	Sr	K	14,1	22,3	20
	Fe	K	6,4	15,0	13,3
	W	L	8,4	7,1	6,7
	O	K	0,5	55,6	60
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$	Ba	L	4,5	22,8	20
	Fe	K	6,4	14,5	13,3
	W	L	8,4	7,2	6,7
	O	K	0,5	55,6	60
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	Sr	K	14,1	21,8	20
	Fe	K	6,4	14,9	13,3
	Te	L	3,8	6,8	6,7
	O	K	0,5	56,5	60
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	Ba	L	4,5	23,5	20
	Fe	K	6,4	14,7	13,3
	Te	L	3,8	7,2	6,7
	O	K	0,5	54,7	60

Eksperimentalne vrijednosti vrlo su bliske nominalnim vrijednostima. Odstupanja se mogu pripisati pogreški EDX-analize. Naime, neki od elemenata imaju bliske vrijednosti energija α -linija, a iz EDX-spektara u poglavlju Dodaci se može vidjeti kako su energijski maksimumi široki. Stoga, kod intenziteta koji su bliži pozadini, teško je razlikovati točnu granicu među energijski bliskih elemenata. Također, korišten je EDX-detektor na pretražnom elektronском mikroskopu, a ne na EPMA-mikroanalizatoru (*eng. energy probe microanalyzer*), gdje nije bilo dozvoljeno mijenjati geometriju izvora zračenja i detektora što dodatno smanjuje točnost metode [160].

4.2.6. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

S obzirom da je XPS-metoda preciznija i osjetljivija od EDX-metode, za spojeve kojih je količinski najviše dobiveno snimljeni su i XPS-spektri radi usporedbe. Pomoću XPS-metode može se analizirati i površina uzorka, a u nekim je slučajevima osjetljiva na različita oksidacijska stanja istog elementa, te se njezinom uporabom mogu istražiti potencijalni defekti koji bi se mogli javiti na površini. XPS-spektri uzoraka SFWO i BFWO snimani u širokom području energija vezanja (*eng. wide-scan spectra, survey spectra*) prikazani na **slici 52** potvrđili su rezultate EDX-analize. Kvantitativni kemijski sastavi proizašli iz analiza fitanja odgovarajućih intenzivnih linija elektronskih stanja prisutnih elemenata (Sr 3d, Fe 2p, W 4f, Ba 3d, O 1s) dani su u gornjem desnom kutu **slike 52A i 52B**.

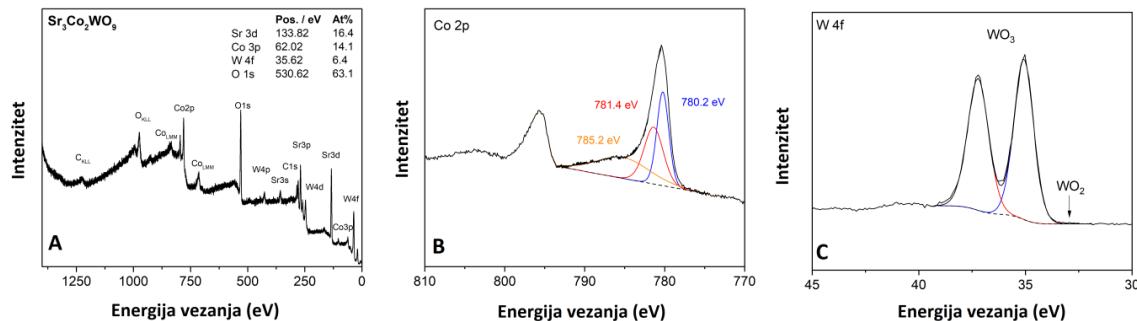


Slika 52. XPS-spektri spojeva Sr₃Fe₂WO₉ (lijevo) i Ba₃Fe₂WO₉ (desno) snimljeni u širokom području energija vezanja.

Odstupanja od nominalnih vrijednosti znatno su manja (< 1 at. %) što ukazuje na veću preciznost ove metode.

Istražujući uzorak SCWO, *in situ* PXRD-analiza (**slika 36, tablica 8**) pokazala je nastanak WO_2 kao intermedijera tijekom kalcinacije što je pokazatelj da dolazi do redukcije W^{6+} u W^{4+} . No, nakon drugog koraka kalcinacije pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ ova faza nije uočena što bi upućivalo na ponovnu oksidaciju W^{4+} u W^{6+} . Ipak, moguće da postoje primjese koje se ne mogu detektirati PXRD-metodom zbog čega je ovaj spoj posebno istražen XPS-metodom. Također, bio je cilj dodatno pokazati da se u ovom spoju kobalt nalazi samo u oksidacijskom stanju +III, tj. da je došlo do potpune oksidacije tijekom sinteze. Na XPS-spektru spoja SCWO snimljenom u širokom području energija vezanja (**slika 53A**) prikazano je da se ovaj spoj sastoji od Sr (16.4 at%), Co (14.4 at%), W (6.4 at%) i O (63.1 at%). Visokorezolucijski spektar snimljen u području koje odgovara Co $2p$ signalu (**slika 53B**) analiziran je metodom Besingera i suradnika [161]. Oni su pokušali objasniti visokorezolucijski XPS-spektar Co $2p$ snimajući referentne okside i hidrokside koji sadrže Co^{2+} i/ili Co^{3+} kako bi kvantitativno utočnjavanjem odredili atomski postotak pojedinog kationa s obzirom na položaje signala za ova dva kationa. Karakteristični jaki signali za Co^{2+} pri energijama vezanja od 785 i 805 eV nisu prisutni u spoju SCWO što potvrđuje postojanje kobalta samo u oksidacijskom stanju +III. Međutim, razlikovanje Co^{2+} i Co^{3+} u spektrima odgovarajućih kobaltovih oksida smatra se relativno teškim zbog pojave satelitskih signala i slično, te se stoga ovakvoj analizi treba pažljivo pristupiti. Osim toga, *in situ* XRD metodom je detektiran oksid WO_2 kao primjesa tijekom nastanka konačnog spoja nakon $650\text{ }^\circ\text{C}$, što bi značilo da je došlo do redukcije W^{6+} u W^{4+} tijekom kalcinacije. Schwertmann i suradnici [162] su imali sličan problem prilikom sinteze dvostrukog perovskita CsTaWO_6 sličnom sol-gel metodom kojeg su riješili dodatkom koncentrirane otopine H_2O_2 ($w = 30\%$) kako bi stabilizirali volframovo najviše oksidacijsko stanje. No, za kalcinaciju su koristili isti raspon temperatura od $600\text{ }^\circ\text{C}$ do $900\text{ }^\circ\text{C}$ koji je isti kao i tijekom *in situ* istraživanja u sklopu ovog rada. Međutim, konačan spoj SCWO je kalciniran pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ što je nešto viša temperatura. Prisutnost W^{4+} nije uočena XRD-analizom konačnog spoja, ali ni XPS-analizom visokorezolucijskog spektra koji odgovara W $4f$ signalu (**slika 53C**) budući da nije uočen nijedan signal koji bi odgovarao ovom oksidacijskom stanju volframa. Prema faznom dijagramu sustava W–O, WO_2 je metastabilna faza koja se spontano

oksidira u više oksidacijsko stanje povišenjem temperature i to objašnjava neuočavanje WO_2 nakon drugog koraka kalcinacije pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ [163].



Slika 53. A) XPS spektar $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ sniman u širokom rasponu energija vezanja; Visokorezolucijski XPS spektri snimljeni u područjima koji odgovaraju: B) $\text{Co}\ 2p$ i C) $\text{W}\ 4f$ signalima.

4.3. Svojstva sintetiziranih spojeva

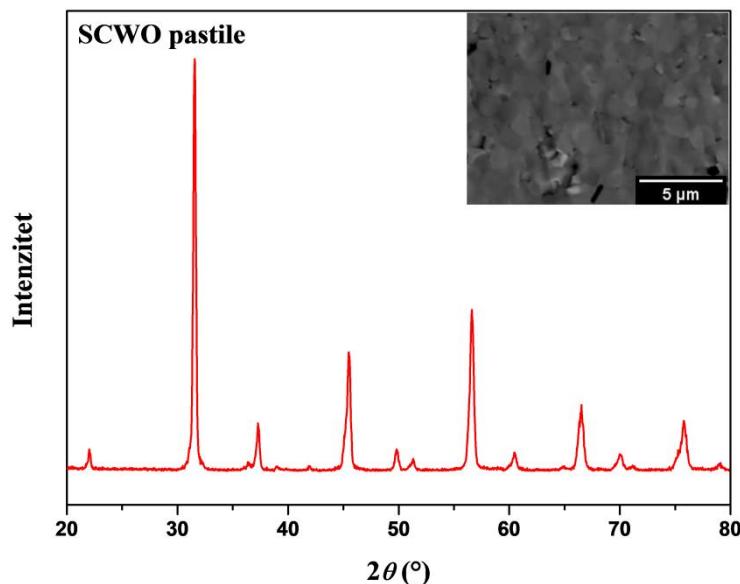
4.3.1. Električna svojstva

Mjerene su vrijednosti dielektrične konstante i dielektričnog gubitka u ovisnosti o frekvenciji i temperaturi. Za većinu priređenih spojeva nije bilo moguće usporediti utjecaj veličine kristalita na dielektrična svojstva budući da ona do sada nisu bila ispitivana za priređene spojeve. S obzirom da je bilo potrebno postaviti uzorak spoja između dvije elektrode, ova mjerena nije bilo moguće izvesti na praškastim oblicima spojeva, nego je bilo potrebno prirediti pastile i sinterirati ih pri visokim temperaturama. Kako se radilo o spojevima vrlo male veličine kristalita (**tablica 25**), postojale su poteškoće u pripravljanju uniformnih pastila. Optimalna pastila se dobije kada je njezina relativna gustoća veća od 90 % teorijske gustoće. Relativna se gustoća (eng. *relative density* – RD) može dobiti iz omjera eksperimentalne gustoće (eng. *experimental density* – ED) i teorijske gustoće (eng. *theoretical density* – TD) prema **jednadžbi 74**:

$$RD = \frac{ED}{TD} \cdot 100\% \quad (74)$$

Teorijska (računata) gustoća se dobije iz podataka dobivenih Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha. Eksperimentalna gustoća sinteriranih pastila računata je Arhimedovom metodom iz volumena i mase pastila [164].

Najboljim se pokazalo sinteriranje pri $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ jer se tada postiže relativna gustoća keramike veća od 90 % teorijske gustoće masivnog spoja (*eng. bulk-like*), a temperatura sinteriranja ne odstupa značajno od konačne temperature kalcinacije. Na primjeru spoja SCWO proučavano je što se točno događa s veličinom kristalita tijekom sinteriranja. Difraktogram i SEM-snimka površine pastile prikazani su na **slici 54**.

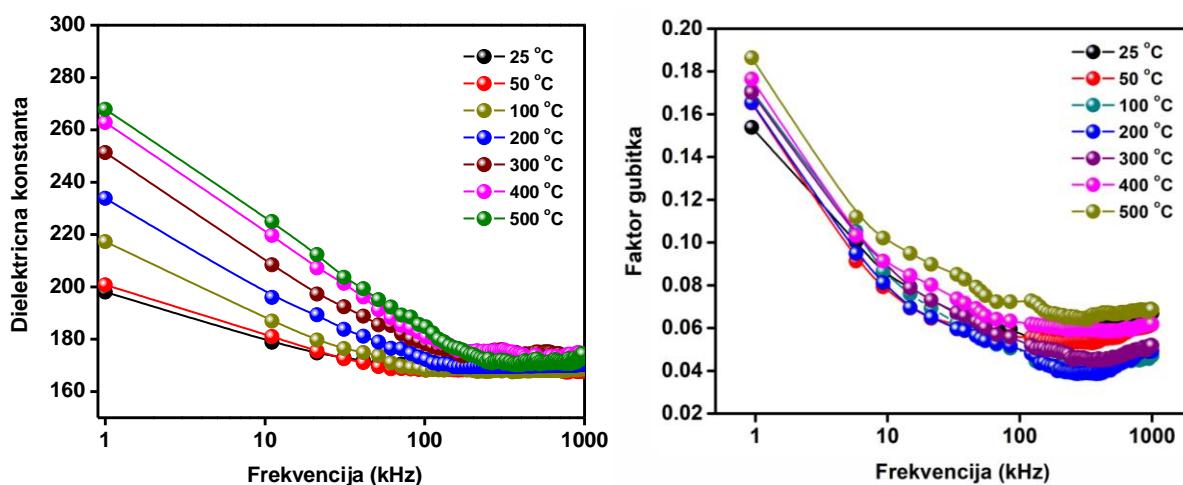


Slika 54 Difraktogram praha pastile uzorka SCWO priređene sinteriranjem pri $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa SEM-slikom (gore desno).

Prema Rietveldovoj analizi rentgenskog difraktograma pastile sinterirane pri $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, dobiveni spoj je i dalje fazno čist, kubične strukture s prostornom grupom $Fm\text{-}3m$. Proučavajući SEM-mikrograf priređene pastile može se uočiti kako pastila ima uniformnu mikrostrukturu s malim udjelom poroznosti, a veličina čestica je submikrometarska ($\sim 0,8\text{ }\mu\text{m}$). Međutim, mikrostrukturnom analizom prosječne veličine kristalita utvrđeno je kako je ona i dalje u nanometarskom rasponu (51 nm), dok je prosječna maksimalna mikrodeformacija za istu pastilu $28,421 \cdot 10^{-4}$. Ako se usporede vrijednosti prosječne veličine kristalita i mikrodeformacije praha i pastila, vidljivo je kako se prosječna veličina kristalita

povećala za faktor 2,2, dok je mikrodeformacija istovremeno dosegla polovicu svoje početne vrijednosti. Ove su promjene rezultat sinteriranja. Za druge spojeve nije provedena ovakva analiza jer su imali veće vrijednosti prosječne veličine kristalita, a sama analiza je vremenski zahtjevna s obzirom da je bilo potrebno pripremiti pastile iz praškastih uzoraka i provesti sinteriranje pri različitim temperaturama. No, unatoč tomu, može se pretpostaviti da se sinteriranjem povećava prosječna veličina kristalita za nekoliko desetaka nanometara.

Slika 55 prikazuje dielektričnu konstantu i faktor dielektričnog gubitka uzorka SCWO u ovisnosti o frekvenciji od 1 kHz do 1 MHz za različite temperature u rasponu od sobne temperature do 500 °C.



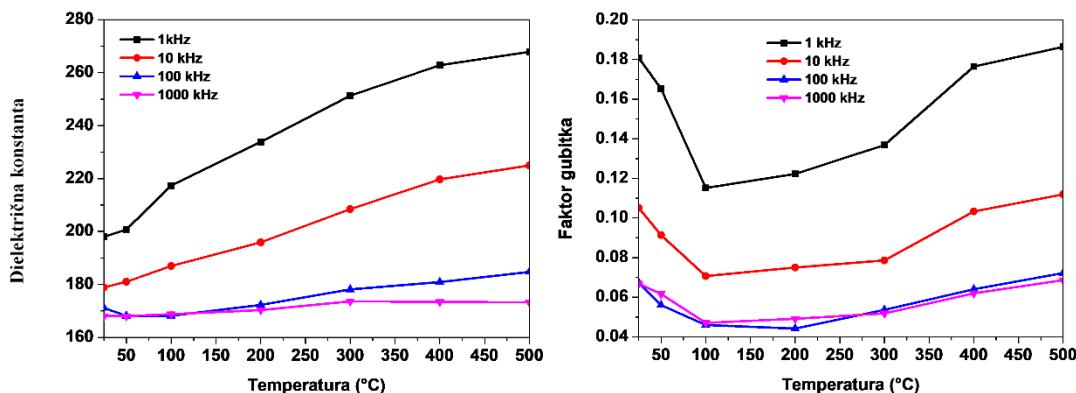
Slika 55. Ovisnost dielektrične konstante (lijevo) i faktora gubitka (desno) o frekvenciji pri različitim temperaturama (25 – 500 °C) spoja SCWO.

Vrijednosti dielektrične konstante smanjuju se povećanjem frekvencije. Ova se pojava može objasniti fenomenološkom Koopsovom teorijom koja se zasniva na Maxwell – Wagnerovom modelu [165]. C.G. Koops je istraživao spinel Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ te je ustanovio kako otpornost i dielektrična permitivnost pokazuju disperziju pod djelovanjem izmjenične električne struje na materijal. Ovu je pojavu objasnio modelom u kojem postoje dobro vodljiva zrna koja su razdvojena slojevima manje vodljivosti [166]. Maxwell-Wagnerov model je matematički opis ovakvog dvoslojnog rasporeda gdje svaki od tih slojeva posjeduje vlastitu vrijednost dielektrične permitivnosti (ϵ_1 i ϵ_2) i vodljivosti (σ_1 i σ_2), a vrijeme relaksacije za ovakav dvoslojni raspored dano je **jednadžbom 75**:

$$\tau = \varepsilon_0 \cdot \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (75)$$

Ovim se modelom opisuje dominantnost dobro vodljivih zrna (*eng. grains*) u visokofrekventnom području i slabo vodljivih granica između zrna (*eng. grain boundaries*) u niskofrekventnom području. Budući da je električna vodljivost općenito ovisna o frekvenciji, **jednadžba 75** pokazuje kako je posljedično tome i vrijeme relaksacije u dvosloju ovisno o frekvenciji [167].

Mehanizam elektronskih skokova (*eng. electron hopping mechanism*) se kod spoja SCWO odvija između kationa Co^{3+} smještenih na različitim kristalografskim položajima (*4a* i *4b*). Elektroni moraju proći kroz dobro vodljiva zrna i loše vodljive granice među zrnima. Budući da granice među zrnima stvaraju veliki otpor, dolazi do akumulacije elektrona što rezultira povećanom polarizacijom prostornog naboja (*eng. space charge polarization*). Zbog toga su najviše vrijednosti dielektrične konstante (permitivnosti) izmjerene u niskofrekventnom području. Povećanjem frekvencije električnog polja brzina gibanja elektrona se mijenja što rezultira akumulacijom naboja na granicama između kristalnih zrna. Pri visokim frekvencijama vrijednosti dielektričnih konstanti na svim temperaturama postaju jednake zbog nestajanja polarizacije prostornog naboja. Faktor dielektričnog gubitka ima sličan frekvencijski i temperaturni trend kao i dielektrična konstantna. No, bitno je spomenuti i temperaturnu ovisnost dielektrične konstante i faktora gubitka. Može se uočiti rast u vrijednosti dielektrične konstante povišenjem temperature. Dipoli dobivaju više energije za orijentaciju u električnom polju. Kod feroelektričnih materijala dielektrična se konstanta povećava povišenjem temperature do temperature prijelaza (T_{\max}), nakon čega počinje opadati [168]. Pri nižim frekvencijama je taj trend izraženiji. Što se tiče faktora gubitka, on ima sličan trend. No, u niskotemperaturnom području (do 100 °C) vidljiva je anomalija kada faktor gubitka opada, a nakon 100 °C ponovno počinje rasti. Pad faktora gubitka upućuje na smanjenje otpora u materijalu povišenjem temperature, što je karakteristično za poluvodiče. Porast vrijednosti dielektričnog gubitka u visokotemperaturnom području može upućivati na polarizaciju prostornog naboja [169]. Temperaturna ovisnost izofrekventnih vrijednosti dielektrične konstante i faktora gubitka prikazana je na **slici 56**.

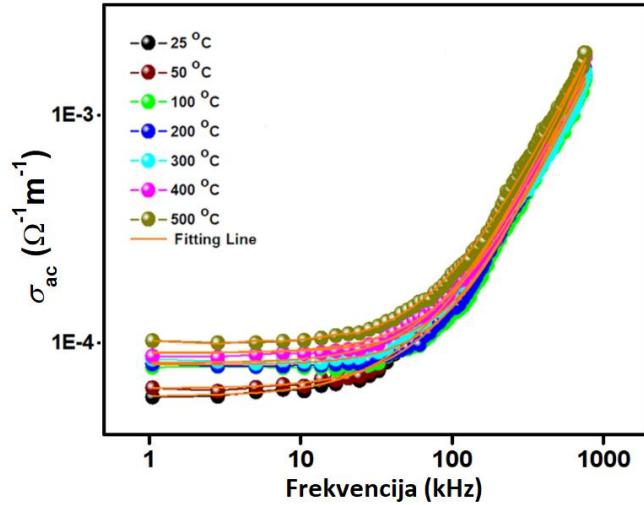


Slika 56. Temperaturna ovisnost dielektrične konstante (lijevo) i faktora gubitka (desno) pri različitim frekvencijama za uzorak SCWO.

Osim dielektrične konstante i faktora dielektričnog gubitka mjerena je i električna vodljivost za izmjenične struje (eng. *alternating current conductivity – AC conductivity*). Frekventno ovisna vodljivost AC (σ_{ac}) otkriva dinamiku ionskih prijelaza. Za računanje vodljivosti AC korišteni su podaci dobiveni iz dielektričnih mjeranja prema **jednadžbi 49** ($\sigma_{ac} = \omega \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \tan\delta$), što je detaljno opisano u literurnom dijelu. Eksperimentalni podaci su utočnjeni koristeći opći Jonscherov zakon (**jednadžba 76**):

$$\sigma_{ac}(\omega) = A \cdot \omega^n \quad (76)$$

gdje je A jačina polarizabilnosti, a n nedimenzionalni frekvencijski eksponent koji predstavlja interakciju među mobilnim ionima u kristalnoj rešetki. Male vrijednosti eksponenta n (<1) ukazuju na translacijsko gibanje s iznenadnim prijelazima dok veće vrijednosti ovog eksponenta (>1) ukazuju na lokalizirane prijelaze s tim da mobilna vrsta ne napušta susjedne položaje. Ovisnost vodljivosti AC o frekvenciji pri različitim temperaturama za uzorak SCWO prikazana je na **slici 57**.



Slika 57. Ovisnost vodljivosti AC o frekvenciji pri različitim temperaturama uzorka SCWO. Narančasta linija (fitting line) prikazuje prilagodbu eksperimentalnih podataka Jonscherovom zakonu.

Vrijednosti parametara A i n pri različitim temperaturama navedeni su u **tablici 27**.

Tablica 27. Parametri A i n izvedeni iz krivulja vodljivosti AC pri različitim temperaturama.

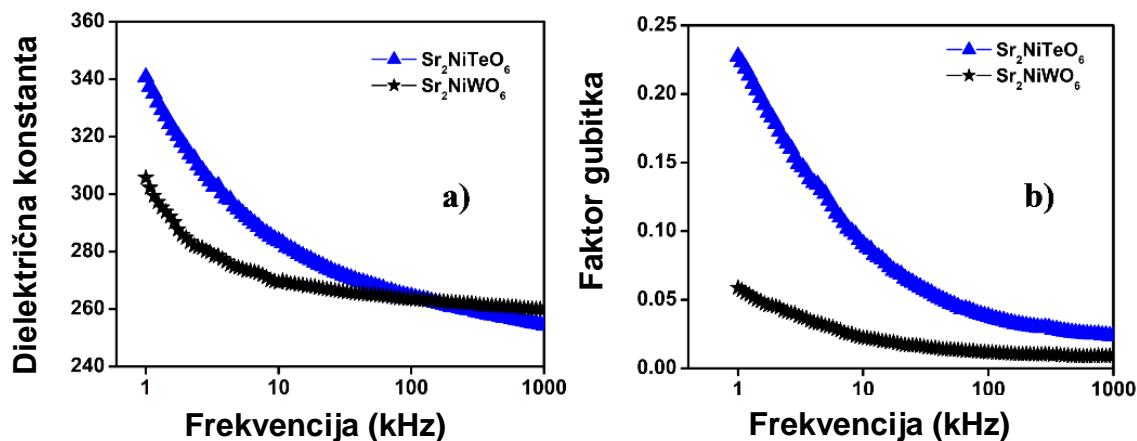
Temperatura (°C)	A	n
25	$2,759 \times 10^{-7}$	1,860
50	$1,614 \times 10^{-7}$	1,954
100	$3,923 \times 10^{-8}$	2,291
200	$4,397 \times 10^{-8}$	2,259
300	$4,866 \times 10^{-8}$	2,023
400	$4,806 \times 10^{-8}$	2,070
500	$4,832 \times 10^{-8}$	1,916

Vodljivost AC je pri niskim frekvencijama gotovo nezavisna o frekvenciji dok je pri visokim frekvencijama naglašena njezina ovisnost o frekvenciji (**slika 57**). Vrijednost vodljivosti AC se pri visokim frekvencijama povećava zbog neuređene strukture na kristalografskom položaju 4a i prostornog naboja. Ovisnost vodljivosti AC o frekvenciji proizlazi iz relaksacijskih fenomena mobilnih nosilaca naboja. Vrijednosti A i n na različitim temperaturama govore o mehanizmu vodljivosti.

Porastom temperature vrijednost n prvo raste, a onda opada što upućuje na fenomene preklapajućeg polaronskog tuneliranja (*eng. overlapping polaron tunelling phenomena*) [170]. U ovom mehanizmu vodljivosti, polaroni dobivaju energiju iz varijacija polarizacije u deformiranoj kristalnoj rešetki [171]. Pri sobnoj temperaturi i frekvenciji od 1 kHz vodljivost

AC iznosi $5,786 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, a pri istoj frekvenciji i pri 500°C iznosi $1,079 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ što je jedan red veličine više u odnosu na vodljivost pri sobnoj temperaturi, ukazujući na poluvodičku prirodu materijala SCWO.

Provedena su i dielektrična mjerena uzoraka SNWO, SNTO, BNWO i BNTO pri sobnoj temperaturi u ovisnosti o frekvenciji. Ovisnosti dielektrične konstante i faktora gubitka o frekvenciji za ove spojeve prikazane su na **slikama 58 i 61**.

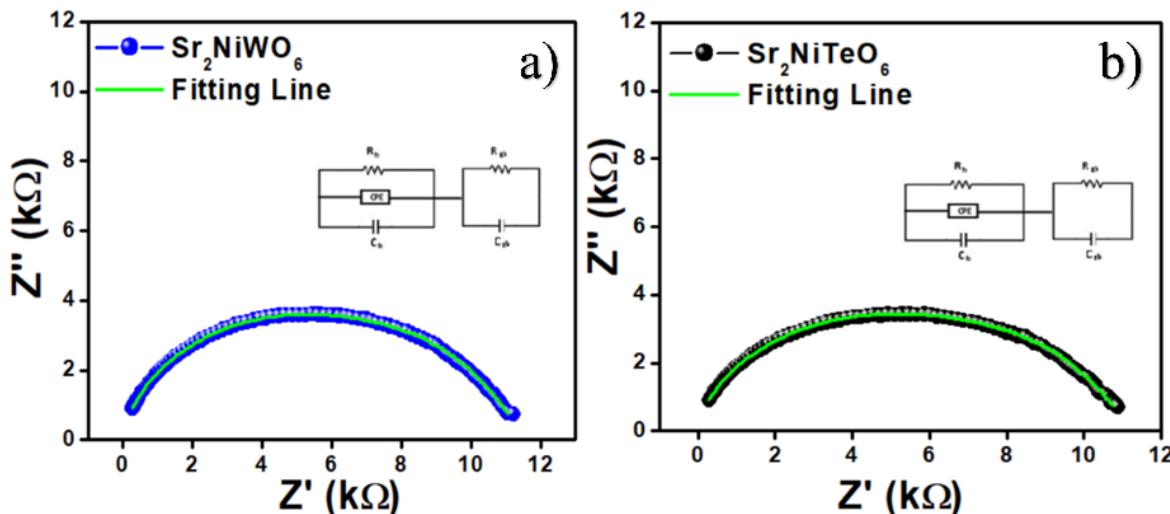


Slika 58. Ovisnost dielektrične konstante (a) i faktora dielektričnog gubitka (b) o frekvenciji uzoraka SNTO i SNWO.

Dielektrična konstanta i faktor gubitka u ovisnosti o frekvenciji imaju isti padajući trend, kao i kod spoja SCWO što se također opisuje Maxwell-Wagnerovim modelom. Vrijednosti pri 0,1 kHz su velike, 340 kod SNTO i 310 kod SNWO. Razlika u vrijednostima dielektrične konstante između SNTO i SNWO može proizlaziti iz različite prosječne veličine kristalita. Naime, SNTO ima veću prosječnu veličinu kristalita (77 nm) u odnosu na SNWO (49 nm), a brojni su autori [69–71] pokazali da je povećanje dielektrične konstante proporcionalno povećanju prosječne veličine kristalita. Dielektrični gubitak je značajno manji kod SNWO (0,05) u odnosu na SNTO (0,23).

Također su istražena električna svojstva impedancijskom spektroskopijom, a rezultantni Nyquistovi grafovi za SNTO i SNWO prikazani su **slikama 59, 60 i 62**. Nyquistov graf općenito ima nekoliko polukružnih lukova gdje prvi luk (viša frekvencija) predstavlja „bulk“

učinak (učinak kristalnog zrna), drugi luk (srednja frekvencija) predstavlja učinak granica među zrnima i treći luk (niža frekvencija) predstavlja elektrodni učinak. Obično se dobivaju lukovi sa središtem ispod apscise što upućuje na odstupanje od Debyevog tipa ponašanja. Debyev tip ponašanja ili Debyeva relaksacija je dielektrična relaksacija idealnih dipola gdje nema međudjelovanja među dipolima. Postoji nekoliko faktora, kao što je distribucija atomskih defekata, fenomeni naprezanja, granice među zrnima i orijentacija zrna, koji se mogu korelirati s neidealnim ponašanjem (tzv. ne-Debyev tip). Spljošteni lukovi također upućuju na polarizacijske fenomene s raspodjelom relaksacijskih vremena. U Debye tipu ponašanja, središte kružnice čiji je luk dio se nalazi točno na realnoj Z' osi (Z') [172]. Stoga, može se zaključiti da se u oba sintetizirana spoja odvijaju relaksacijski fenomeni ne-Debyevog tipa.



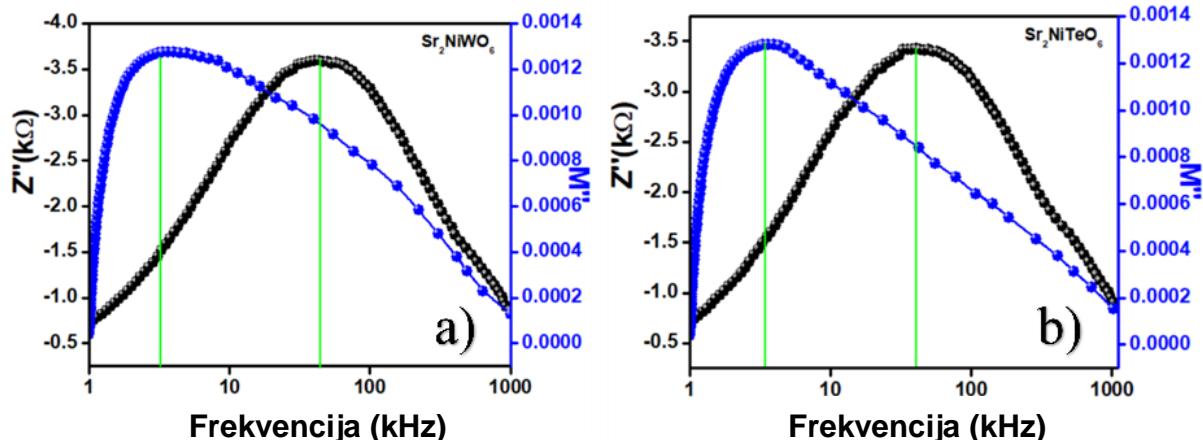
Slika 59. Nyquistovi grafovi uzoraka SNWO (a) i SNTO (b) pri sobnoj temperaturi. Na svakom grafu su također prikazani ekvivalentni električni strujni krugovi.

Komercijalni program ZSimpWin korišten je za utočnjavanje eksperimentalnih podataka s ekvivalentnim modelom strujnog kruga koji se sastoji od elementa konstantne faze (eng. *constant phase element – CPE*). Parametri dobiveni ovim utočnjavanjem su otpor zrna (eng. *grain resistance - R_g*), otpor granica među zrnima (eng. *grain boundary resistance - R_{gb}*), kapacitet zrna (eng. *grain capacitance – C_g*) i kapacitet granica među zrnima (eng. *grain boundary capacitance – C_{gb}*). Dobivene su vrijednosti izražene u **tablici 28**.

Tablica 28. Vrijednosti otpora i kapaciteta kristalnih zrna i granica među zrnima dobivene utočnjavanjem Nyquistovog grafa.

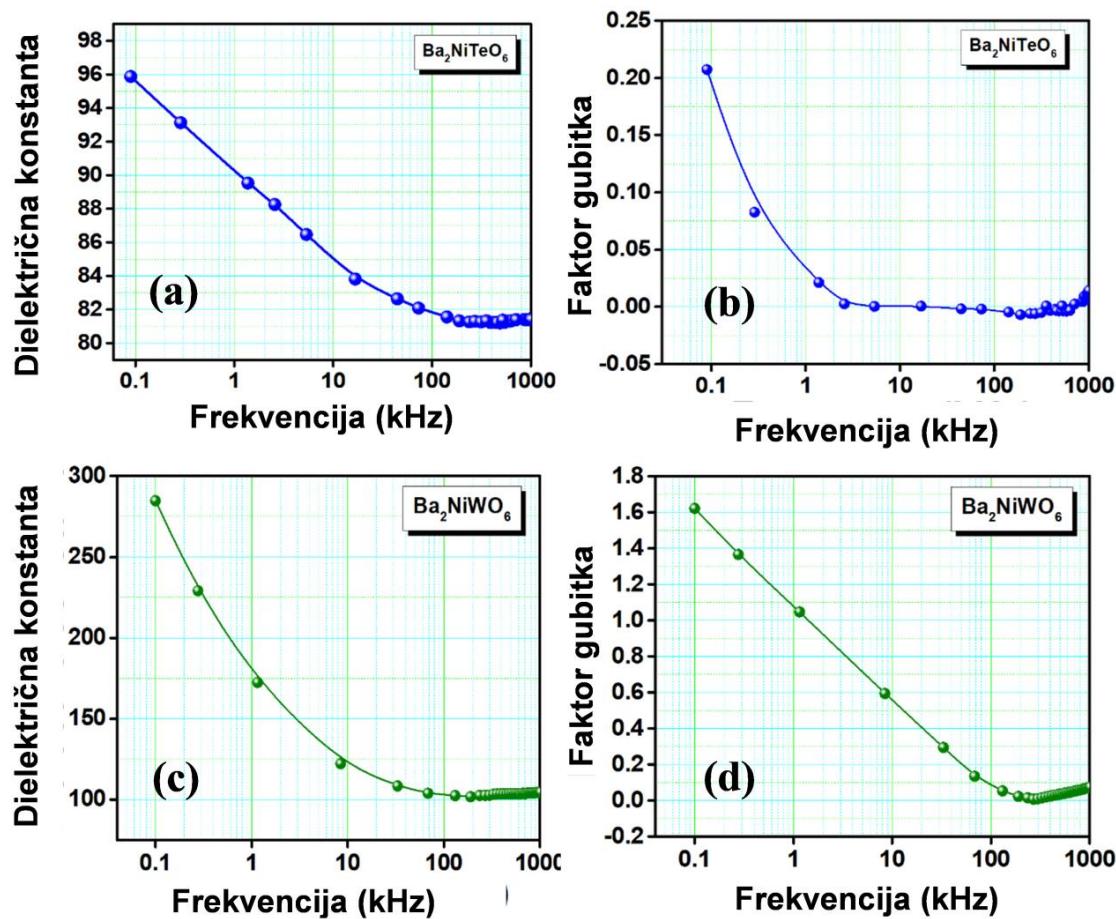
Spoj	$R_g (\Omega)$	$C_g (F)$	$R_{gb} (\Omega)$	$C_{gb} (F)$
Sr_2NiWO_6	$1,054 \cdot 10^4$	$1,270 \cdot 10^{-10}$	1102	$1,083 \cdot 10^{-8}$
$\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$	$1,016 \cdot 10^4$	$1,268 \cdot 10^{-10}$	1179	$1,057 \cdot 10^{-8}$

Slika 60 prikazuje ovisnost imaginarnog dijela impedancije (Z'') i modula impedancije (M'') o frekvenciji kod SNTO i SNWO. Ovaj graf ilustrira učinak gibanja nosioca naboja s duljim i kraćim dometom u procesu relaksacije. Dominantnost nositelja naboja s kraćim dometom gibanja interpretira se neslaganjem maksimuma M'' i Z'' krivulja, što je slučaj kod ovih spojeva.



Slika 60. Ovisnost imaginarnog dijela impedancije i modula impedancije o frekvenciji kod SNWO (a) i SNTO (b).

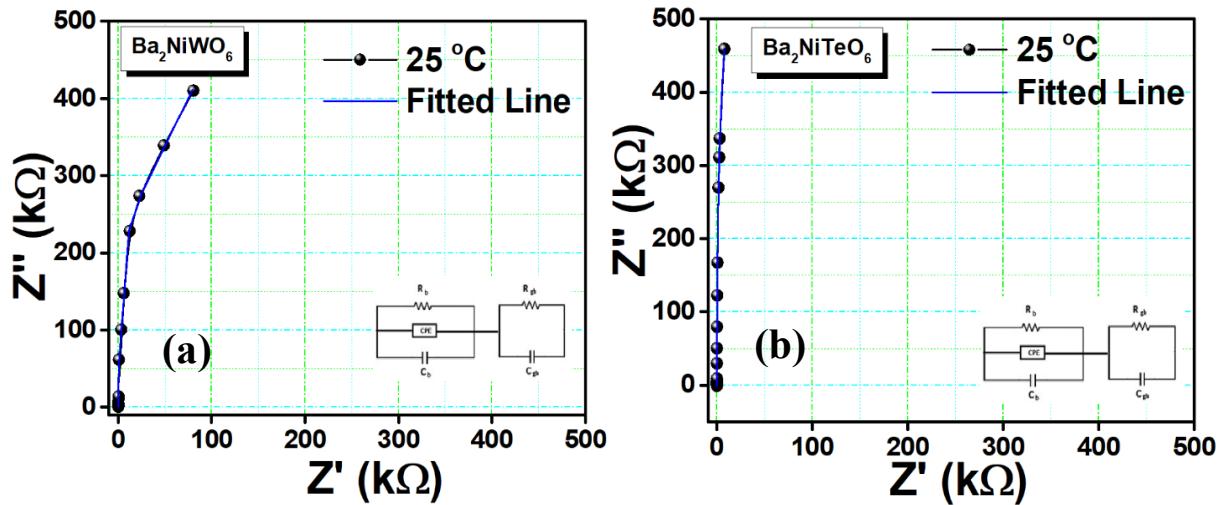
Slična je situacija uočena kod spojeva BNTO i BNWO. Za oba spoja je vrijednost dielektrične konstante viša u niskofrekventnom području (do 10 kHz) u usporedbi s visokofrekventnim područjem (preko 10 kHz). Krivulja vrijednosti dielektrične konstante u niskofrekventnom području rezultat je polarizacijskih doprinosa, kao što su doprinos prostornog naboja i orijentacija dipola. U visokofrekventnom području ovi doprinosi polako nestaju zbog čega se vrijednost dielektrične konstante gotovo ni ne mijenja [173]. Kako se frekvencija povećava, period promjene polariteta je smanjen jer se električno polje vrlo brzo mijenja, a i prostorna nabojska polarizacija nestaje u ovom području. Dipoli se ne stignu dovoljno brzo orijentirati zbog čega je polarizacija manja.



Slika 61. Ovisnost dielektrične konstante (a, c) i faktora dielektričnog gubitka (b, d) o frekvenciji uzoraka BNTO (a, b) i BNWO (c, d).

Veća kationska neuređenost kod BNTO može bitno utjecati na polarizaciju tako što će otežati stvaranje dipolnih parova i orijentaciju dipola u električnom polju [174]. Spoj BNWO ima uređeniju strukturu što naposljetku može rezultirati višom dielektričnom konstantom (290 pri 0,1 kHz) u odnosu na BNTO (96 pri 0,1 kHz). Također se može primijetiti kako je faktor gubitka kod BNTO (0,21 pri 0,1 kHz) značajno manji nego kod BNWO (1,6 pri 0,1 kHz). Prosječna veličina kristalita i prosječna veličina kristalnih zrna su veće u BNWO nego u BNTO što, osim kemijskog sastava, još može uzrokovati razliku u vrijednostima dielektrične konstante [175, 176].

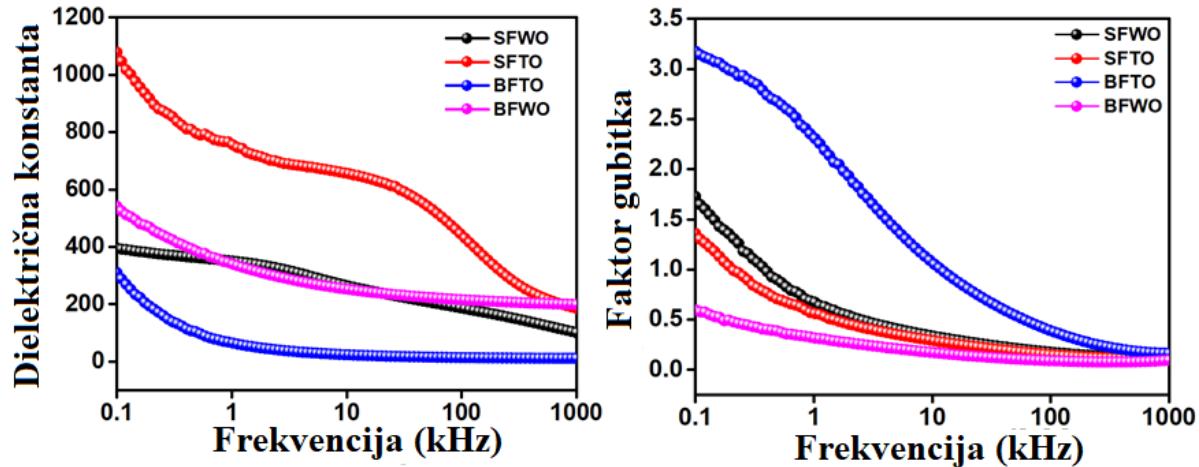
Kako bi se detaljnije ispitala električna svojstva, provedeno je istaživanje pomoću impedancijske spektroskopije. Nyquistovi grafovi dobiveni iz rezultata mjerenja impedancijskom spektroskopijom prikazani su na **slici 62**.



Slika 62. Nyquistovi grafovi uzoraka BNWO (a) i BNTO (b).

Kod BNTO (slika 62b) ovisnost imaginarnog dijela impedancije o realnom dijelu gotovo ni ne postoji što je pokazatelj značajnog izolatorskog ponašanja. Kod BNWO se vidi polukružni luk (slika 62a). Središte kružnice koja se sastoji od navedenog polukružnog luka ne nalazi se na apscisi što upućuje na odstupanje od Debyevog tipa ponašanja. Utočnjavanje eksperimentalnih podataka dobivenih impedancijskom spektroskopijom s ekvivalentnim električnim strujnim krugom je provedeno pomoću demo verzije programa ZSimpWin koja je ograničena samo na utočnjavanje, no ne daje podatke o vrijednostima otpora i kapaciteta zrna i granica među zrnima. Utočnjavanje je provedeno na RQC-RC modelu strujnog kruga, gdje je Q oznaka za element konstantne faze – CPE (eng. *constant phase element*).

Vrijednosti dielektrične konstante i dielektričnog gubitka određene su i za spojeve sa željezom pri sobnoj temperaturi te su grafovi frekventne ovisnosti prikazani na slici 63.



Slika 63. Vrijednosti dielektrične konstante (lijevo) i faktora gubitka (desno) pri sobnoj temperaturi u ovisnosti o frekvenciji za uzorce SFWO, BFWO, SFTO i BFTO.

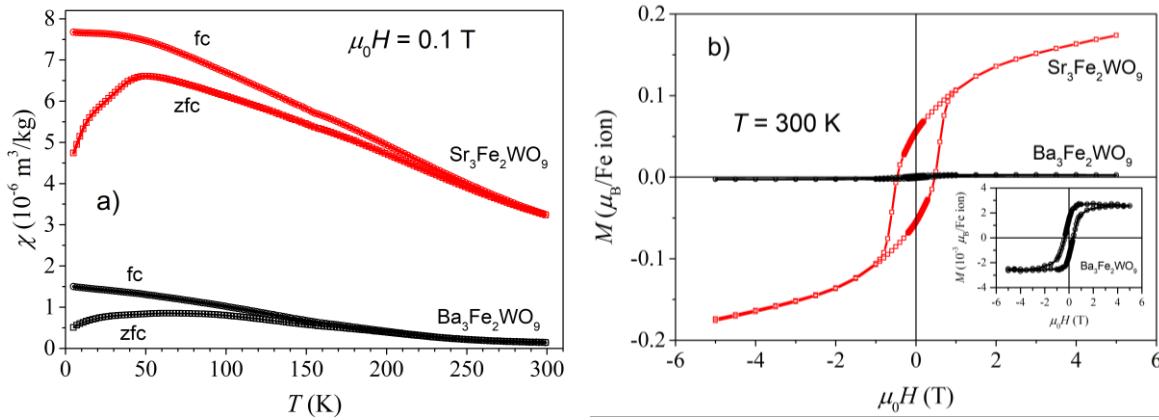
Vrijednosti dielektrične konstante i faktora gubitka za SFWO, BFWO, SFTO i BFTO iznose 1100, 550, 400 i 300 pri sobnoj temperaturi i frekvenciji od 0.1 kHz. Dielektrični gubitci su pri istim uvjetima 1,4, 0,6, 1,8 i 3,2. Bitno je istaknuti kako se vrijednost dielektrične konstante uzorka SFTO smatra vrlo velikom vrijednošću (*eng. colossal dielectric*) budući da je veća od 1000. Vrijednosti i dielektrične konstante i dielektričnog gubitka opadaju porastom frekvencije što se opisuje Maxwell-Wagnerovim modelom kao i kod prethodno opisanih spojeva.

4.3.2. Magnetska svojstva

Mjerena je magnetizacija u ovisnosti o magnetskom polju, $M(H)$, pri različitim temperaturama i magnetska susceptibilnost u ovisnosti o temperaturi, $\chi(T)$, hlađenjem do 2 K sa ili bez primjene vanjskog magnetskog polja. Podaci su uspoređeni sa dosadašnjim spoznajama.

Magnetska svojstva splojeva SFWO i BFWO su već istraživana, ali ne na nanokristalnim oblicima. Oba su opisana u literaturi kao magnetski uređene strukture s Curievom temperaturom (T_c) od 373 K (SFWO) i 330 K (BFWO) [177]. Ivanov i suradnici [92, 93] su neutronskom difrakcijom u prahu pokazali kako su oba spoja ferimagnetska. Također, provedena je Mössbauer spektroskopija ^{57}Fe spoja SFWO te je otkriveno kako je ovaj spoj magnetski potpuno uređen već pri 77 K [178]. Pavlenko i suradnici [94, 95] su također istraživali ove spojeve, ali su odredili nešto drugčije vrijednosti Curieovih temperatura, 390 K

za SFWO i 295 K za BFWO. Rezultati magnetskih mjerena za ove spojeve prikazani su na slici 64.

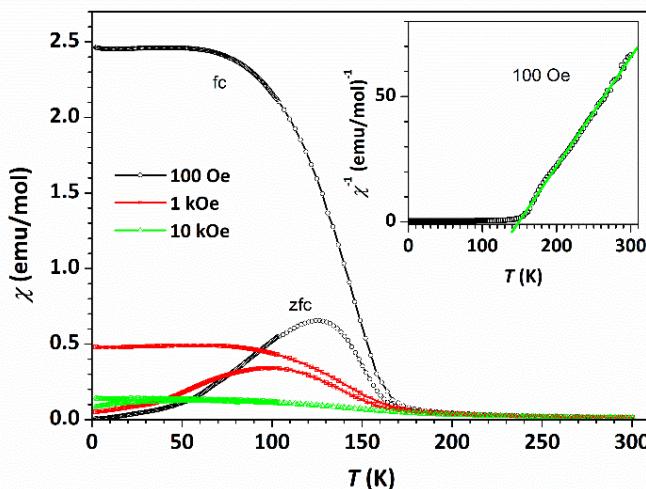


Slika 64. ZFC- i FC-susceptibilnosti uзорака SFWO i BFWO (a) i izotermalna magnetizacija kao funkcija primijenjenog vanjskog magnetskog polja uзорака SFWO i BFWO sa dodatno uvećanom skalom za BFWO (b).

Slika 64a prikazuje mjerena magnetske susceptibilnosti tijekom hlađenja sa 300 K na niže temperature bez primjene vanjskog magnetskog polja (ZFC) i uz primjenu vanjskog magnetskog polja (FC). **Slika 64b** prikazuje magnetizaciju u ovisnosti o primijenjenom vanjskom magnetskom polju pri 300 K. Mjerena provedena u ovom istraživanju odgovaraju prethodno objavljenim rezultatima. Mjerena magnetske susceptibilnosti su provedena do 300 K te nisu vidljive temperature prijelaza. No, prema dosad objavljenim rezultatima, smanjenje veličine kristalita dovodi do smanjenja Curieove temperature prijelaza [179–183]. Osim toga, ako su kristaliti dovoljno mali, može doći do tzv. učinka superparamagnetskog blokiranja pri niskim temperaturama. Temperature blokiranja se očitavaju na maksimumu ZFC-krivulje te iznose 50 K za SFWO i 64 K za BFWO. Ove su vrijednosti po prvi put izmjerene za SFWO i BFWO budući da ranije nisu bili sintetizirani u nanokristalnom obliku. Remanentna magnetizacija iznosi \$55 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Fe}^{3+}\$ za SFWO i \$1,5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Fe}^{3+}\$, a koercitivno polje 0,47 T za SFWO i 0,36 T za BFWO. Krivulja histereze je jasan pokazatelj fero- ili ferimagnetskog osnovnog stanja. Međutim, vrijednost remanentne magnetizacije u maksimalnom magnetskom polju od 5 T puno je manja od očekivane za \$\text{Fe}^{3+}\$ (\$\approx 5 \mu_B\$) [184] što čini ovaj spoj ferimagnetskim. SFWO pokazuje veću vrijednost remanentne magnetizacije i koercitivnog polja nego BFWO, što se slaže s već objavljenim spoznajama [94]. Međutim,

same vrijednosti remanentne magnetizacije i koercitivnog polja dobivene u ovom istraživanju veće su nego u prethodno objavljenoj literaturi [94], što se može objasniti povećanom količinom nesavršeno antiferomagnetski spregnutih spinova na površini ovih nanokristalnih spojeva.

ZFC- i FC-krivulje susceptibilnosti su približno iste iznad 170 K za uzorak SCWO (**Slika 65**).



Slika 65. Susceptibilnost kao funkcija temperature SCWO mjerena primjenom različitih jakosti magnetskog polja s umetnutim grafom Curie-Weissovog utočnjavanja.

Temperatura prijelaza je određena isto kao i kod SFWO, kao negativna derivacija susceptibilnosti po temperaturi ($-d\chi/dT$) i iznosi 144 K. Budući da su Harari i suradnici jedini koji su do sada ispitivali ovaj spoj, a nisu odredili temperaturu prijelaza, ona se ne može ni sa čim usporediti [130]. Cijepanje između FC i ZFC krivulja susceptibilnosti se znatno smanjuje povećanjem jakosti primijenjenog vanjskog magnetskog polja te gotovo nestaje u magnetskom polju od 10 kOe. Ovo pokazuje kako interakcija magnetskih momenata s vanjskim magnetskim poljem nadjačava magnetske interakcije između magnetskih momenata koji su odgovorni za cijepanje i magnetsko uređenje u dovoljno malom magnetskom polju.

Prosječni magnetski moment po ionu Co^{3+} može se izračunati iz Curieve konstante (C) prema formuli (**jednadžba 77**) [185]:

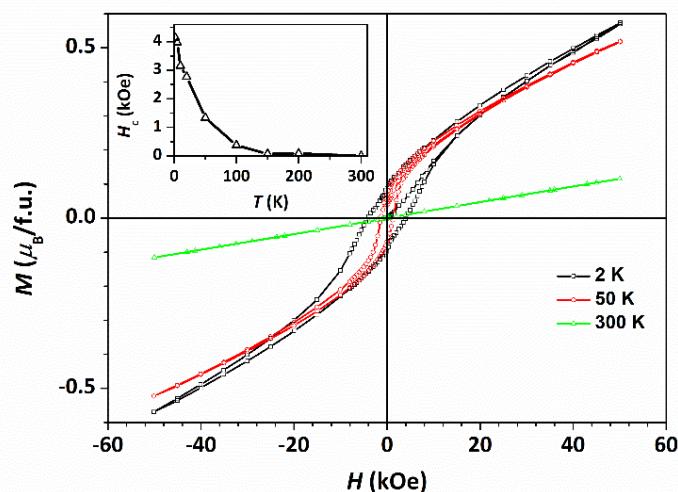
$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot \left(\frac{C}{2}\right)} = 3 \mu_B \quad (77)$$

U ovoj jednadžbi korištena je polovica vrijednosti Curieve konstante zbog postojanja dvije formulske jedinke kobalta u $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$. Trovalentni kobaltov ion, Co^{3+} ($3d^6$), postoji u tri različita spinska stanja: niskospinskom (*eng. low spin – LS, $S = 0$*), visokospinskom (*eng. high spin – HS, $S = 2$, $\mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_B$*) i srednjem spinskem stanju (*eng. intermediate spin – IS, $S = 1$, $\mu_{\text{eff}} = 2,8 \mu_B$*) [39]. Izmjereni efektivni magnetski moment za ovaj spoj ima vrijednost sličnu onoj koja se očekuje za srednje spinsko stanje koje se jako rijetko javlja [39]. Međutim, ova se vrijednost može opisati kombinacijom LS- i HS-Co³⁺, kao što je već bilo opisano u literaturi [130]. Kako je efektivni magnetski moment proporcionalan kvadratnom korijenu koncentracije određenog iona, a magnetski moment LS-Co³⁺ jednak je nuli, atomski postotak HS-Co³⁺ u SCWO se može izračunati prema **jednadžbi 78**:

$$\left(\frac{\mu_{\text{eff}}(\text{mjereno})}{\mu_{\text{eff}}(\text{teorijski za HS})} \right)^2 = \left(\frac{3}{4,9} \right)^2 \approx 40 \% \quad (78)$$

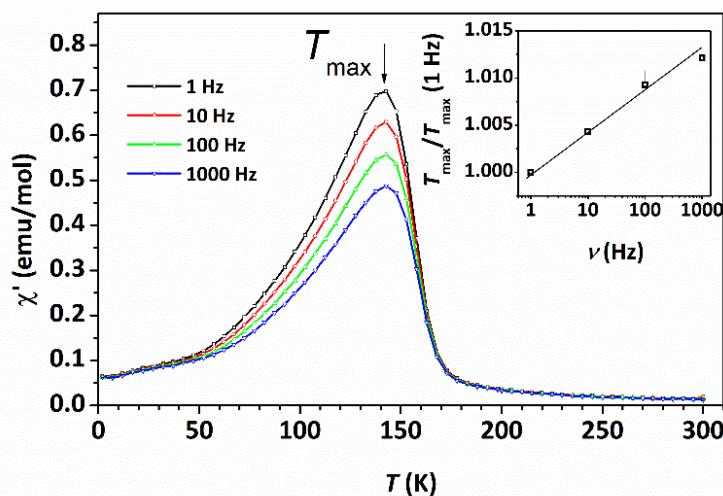
Ostatak (60 %) iona Co³⁺ bi trebao imati niskospinsku konfiguraciju. Ovo se također pokušalo utvrditi neovisno EPR-metodom (*eng. electron paramagnetic resonance*). Nažalost EPR-signal nije bio zadovoljavajući zbog učinka cijepanja bez primjene polja (*eng. zero-field splitting effect*) u slučaju cjelobrojnih spinova [186].

Odabrane krivulje magnetizacije u ovisnosti o primjenjenom vanjskom magnetskom polju [$M(H)$] prikazane su na **slici 66**. Pri sobnoj temperaturi $M(H)$ krivulja je linearna između -5 T i 5 T , što je karakteristično za paramagnetski sustav. Međutim, ispod temperature prijelaza ($T_c = 144 \text{ K}$), $M(H)$ krivulje jasno pokazuju histerezu.



Slika 66. Izotermalna magnetizacija kao funkcija vanjskog magnetskog polja pri različitim temperaturama s umetnutim grafom koercitivnog magnetskog polja kao funkcije temperature za uzorak SCWO.

Osim toga, mjerena je i magnetska susceptibilnost u promjenjivom magnetskom polju (AC-susceptibilnost) pri različitim frekvencijama. Graf ovisnosti AC-susceptibilnosti o temperaturi prikazan je na **slici 67**. AC-susceptibilnost daje podatke o malim magnetskim pomacima, karakterizira superparamagnetsko ponašanje kod malih čestica, ponašanje poput spinskih stakala, magnetske prijelaze, supravodljivost.



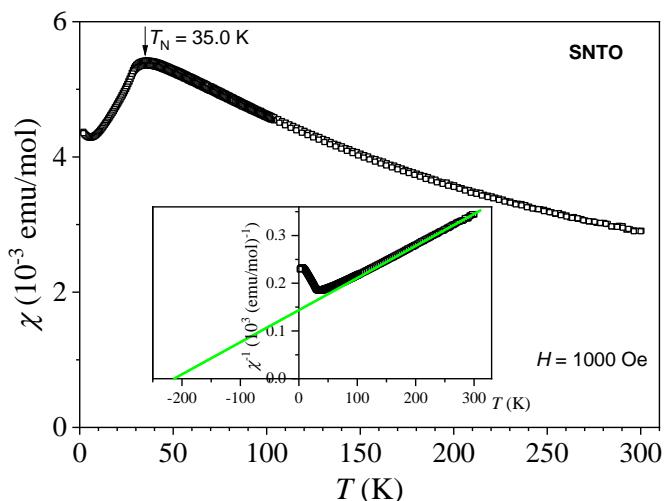
Slika 67. Realni dio AC-susceptibilnosti SCWO u ovisnosti o temperaturi sa umetnutim grafom ovisnosti relativnog pomaka maksimalne temperature o frekvenciji.

Realni dio AC-susceptibilnosti je mjerен oko kritične temperature ($T_c = 144$ K) u promjenjivom magnetskom polju, amplitude od 6 Oe u rasponu frekvencija 1–1000 Hz. Maksimum susceptibilnosti pri 1 Hz je $T_{\max} = 140,5$ K i pomici se prema višim temperaturama povećanjem frekvencije. Omjer pomaka T_{\max} (Γ) izračunat je prema formuli (**jednadžba 79**):

$$\Gamma = \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max}(1 \text{ Hz}) \Delta \log(\nu)} = 0,004 \quad (79)$$

Vrijednost parametra Γ je manja nego što je to izmjereno za spinska stakla ili superparamagnete [187]. S obzirom na ostale eksperimentalne rezultate ovo se može opisati termodinamičkim faznim prijelazom iz paramagnetskog u magnetski uređeno stanje ispod kritične temperature.

Temperaturno-ovisna susceptibilnost uzorka SNTO mjerena u magnetskom polju od 1000 Oe prikazana je na **slici 68**.



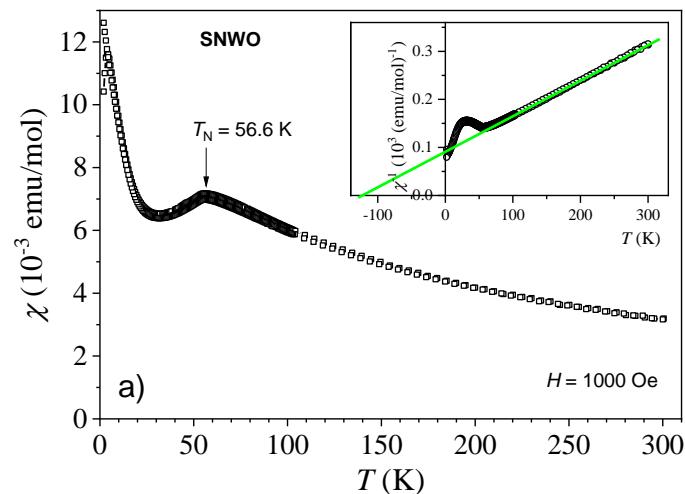
Slika 68. Magnetska susceptibilnost SNTO kao funkcija temperature s umetnutim grafom inverzne susceptibilnosti (Curie-Weissov graf).

Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi u primjenjenom magnetskom polju od 1000 Oe ukazuje na antiferomagnetsko uređenje SNTO. Susceptibilnost se povećava smanjenjem temperature sve do 35 K što je temperatura prijelaza, odnosno Néelova

temperatura (T_N). Ova se vrijednost poklapa s prethodnim istraživanjima „bulk“ oblika ovog spoja [110]. Nije opažena razlika između FC i ZFC krivulja. Mjerena susceptibilnost u visokotemperaturnom predjelu ($T > 100$ K) analizirana je pomoću Curie-Weissovog zakona ($\chi = \frac{C}{T - \vartheta}$) prethodno opisanog **jednadžbom 61** u literaturnom dijelu. Ako je Curie-Weissov zakon zadovoljen, graf inverzne susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi bi trebao biti linearan kao što je to slučaj za ovaj spoj. Iz grafa inverzne susceptibilnosti kao funkcije temperature (Curie-Weissov graf) određena je Curieva konstanta ($C = 1,4$ emu K/mol) kao nagib pravca i Curie-Weissova temperatura ($\vartheta = -210$ K) kao presjek pravca s apscisom. Vrijednost efektivnog magnetskog momenta određena je prema **jednadžbi 80**:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = 3,3 \mu_B \quad (80)$$

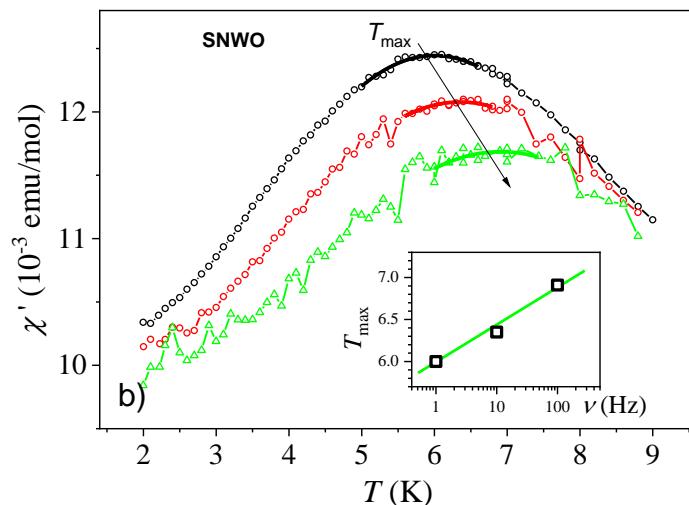
Dobivena je vrijednost očekivana za Ni^{2+} [185]. Magnetska susceptibilnost kao funkcija temperaturi za SNWO prikazana je **slikom 69**.



Slika 69. Magnetska susceptibilnost SNWO u ovisnosti o temperaturi s umetnutim grafom inverzne susceptibilnosti (Curie-Weissov graf).

Iz krivulje magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi određena je temperatura prijelaza ($T_N = 56,6$ K) koja je nešto viša od prethodno objavljenih vrijednosti za monokristalni (53 K) i „bulk“ (54 K) oblik što se može objasniti učinkom smanjenja veličine kristalita [188–194]. Curie-Weissovim utočnjavanjem kao i kod SNTO, dobivena je

vrijednost Curie-Weissove temperature ($\theta = -125$ K) i efektivnog magnetskog momenta $3,2 \mu_B$. Ove su vrijednosti slične prethodno objavljenim vrijednostima [110, 114]. Iznad temperature prijelaza (56,6 K), susceptibilnost prati Curie-Weissov zakon. Ispod temperature prijelaza vrijednost susceptibilnosti opada, no ispod oko 20 K ponovno počinje rasti. Zbog toga je susceptibilnost istražena i u promjenjivom magnetskom polju (AC-susceptibilnost) na tri različite frekvencije primijenjenog polja (1 Hz, 10 Hz i 100 Hz) te su rezultati prikazani na **slici 70**. Amplituda AC-magnetskog polja bila je 6 Oe.

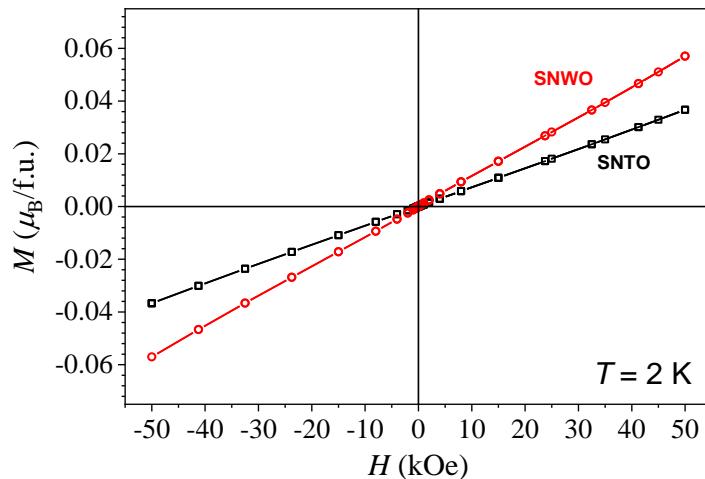


Slika 70. AC-susceptibilnost oko niskotemperaturnog maksimuma s umetnutim grafom ovisnosti pomaka maksimuma AC-susceptibilnosti o frekvenciji za uzorak SNWO.

Maksimum AC-susceptibilnosti je oko 6 K (T_{\max}) pri frekvenciji od 1 Hz te se pomiče prema višim temperaturama porastom frekvencije. Ovo je svojstvo uobičajeno za frustrirane magnetske sustave gdje su istovremeno prisutne i fero- i antiferomagnetske interakcije ili za sustave gdje postoji stupanj neuređenosti u distribuciji magnetskih momenata [195].

Relativni pomak maksimalne temperature u ovisnosti o frekvenciji magnetskog polja opisan je **jednadžbom 79** i iznosi 0,07 za ovaj spoj. Dobivena vrijednost nalazi se unutar raspona koji su karakteristični za spinska stakla i superparamagnetske sustave [187]. Sličan signal se može vidjeti i kod nanočestica NiO [195]. Ova se pojava može opisati nekompenziranim spinovima iona Ni^{2+} prisutnima na površini nanočestica SNWO. Kod nanočestica postaje dominantna površina čestica za razliku od „bulk“ oblika gdje utjecaj površine nije izražen. Zbog toga „bulk“ oblik ovog spoja posjeduje savršeno antiferomagnetski uređen sustav.

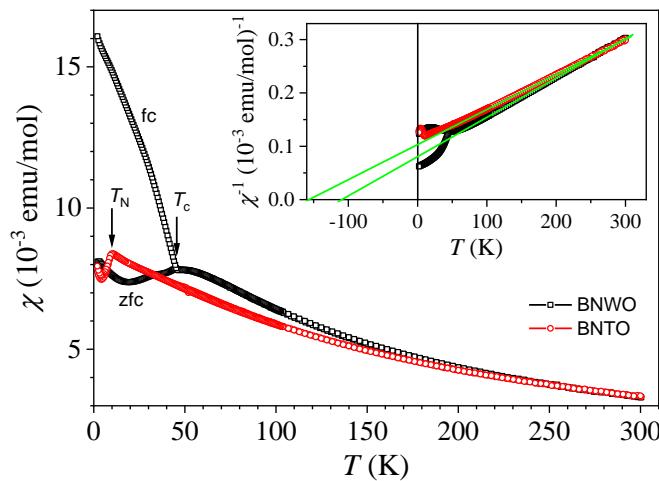
Također, mjerena je izotermalna magnetizacija oba spoja kao funkcija primijenjenog magnetskog polja što je prikazano grafički **slikom 71**.



Slika 71. Izotermalna magnetizacija uzorka SNWO (crveno) i SNTO (crno) kao funkcija primijenjenog magnetskog polja pri 2 K.

Krivulja magnetizacije pri 2 K linearna je čak do maksimalnog magnetskog polja od 50 kOe s vrlo malom vrijednošću magnetizacije ($0,04 \mu_B$ kod SNTO i $0,06 \mu_B$ kod SNWO pri 50 kOe), što je i očekivano za antiferomagnetsko osnovno stanje.

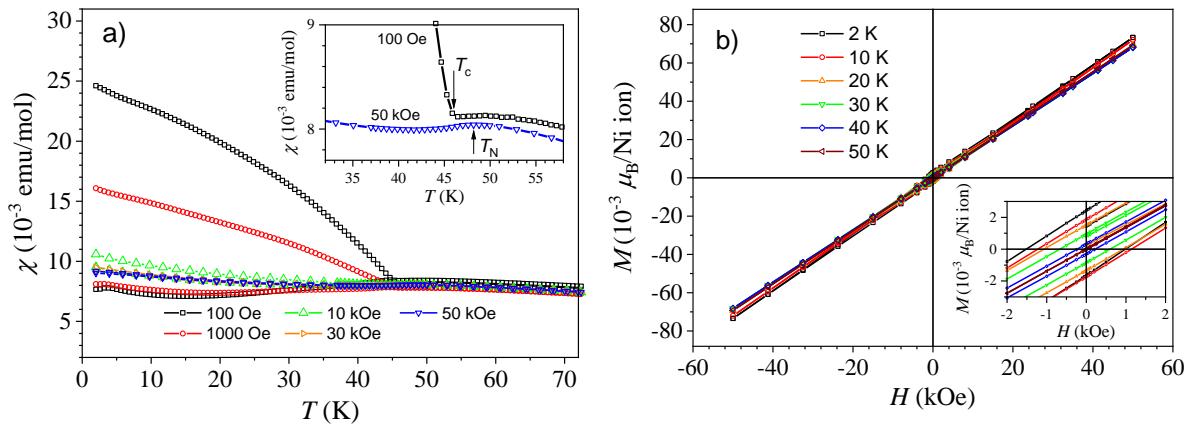
Za uzorke BNTO i BNWO temperaturno-ovisna susceptibilnost prikazana je na **slici 72**. Maksimum susceptibilnosti predstavlja temperaturu prijelaza iz paramagnetskog u antiferomagnetsko stanje te Néelova temperatura BNTO, T_N , iznosi 10,3 K. Izmjerena vrijednost temperature prijelaza za ovaj spoj je nešto viša u odnosu na već objavljenu vrijednost od 8,6 K [103, 127]. Ova se razlika može objasniti smanjenjem veličine kristalita u odnosu na prethodno objavljene spojeve budući da naš mjereni spoj ima veličinu kristalita u nanometarskom rasponu (58 nm). Slično je primijećeno i kod SNWO. Nema razlike između ZFC- i FC- krivulje.



Slika 72. Magnetska susceptibilnost užoraka BNTO (crveno) i BNWO (crno) kao funkcija temperature mjerena u magnetskom polju od 1000 Oe s umetnutim grafom Curie-Weissovog utočnjavanja.

Susceptibilnost u visokotemperaturnom rasponu ($T > 100$ K) opisana je Curie-Weissovim zakonom. Curieva konstanta iz grafa iznosi $C = 1.44$ emu K/mol, a Curie-Weissova temperatura $\theta = -155$ K. Negativna vrijednost Curie-Weissove temperature potvrđuje efektivni magnetski moment od $3,4 \mu_B$ što odgovara očekivanoj vrijednosti za ione Ni^{2+} s ukupnim elektronskim spinom $S = 1$.

Curie-Weissovo utočnjavanje za užorak BNWO je slično onom za BNTO. Curieva konstanta za ovaj spoj iznosi 1,36 emu K/mol, Curie-Weissova temperatura -110 K, a efektivni magnetski moment $3,3 \mu_B$. Ovi se zaključci poklapaju s prethodno objavljenim rezultatima za ovaj spoj [109, 121]. U prethodnim istraživanjima [109, 121] je korištena neutronska difrakcija te je utvrđen antiferomagnetizam tipa II s temperaturom prijelaza od 48 K. Na **slici 73a** je za ovaj spoj ispod 50 K vidljivo veliko cijepanje između ZFC- i FC-krivulja susceptibilnosti. Međutim, krivulja susceptibilnosti oštro se povećava ispod $T_c = 45,5$ K što ukazuje na feromagnetsko ponašanje ispod ove temperature za razliku od prethodno objavljenog antiferomagnetskog ponašanja. Kako bi se detaljnije istražila magnetska svojstva ovog spoja, provedena su dodatna mjerena susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi u različitim magnetskim poljima, kao i mjerena izotermalne magnetizacije pri nekoliko različitih temperatura ispod i iznad kritične temperature od 45,5 K (**slika 73**).



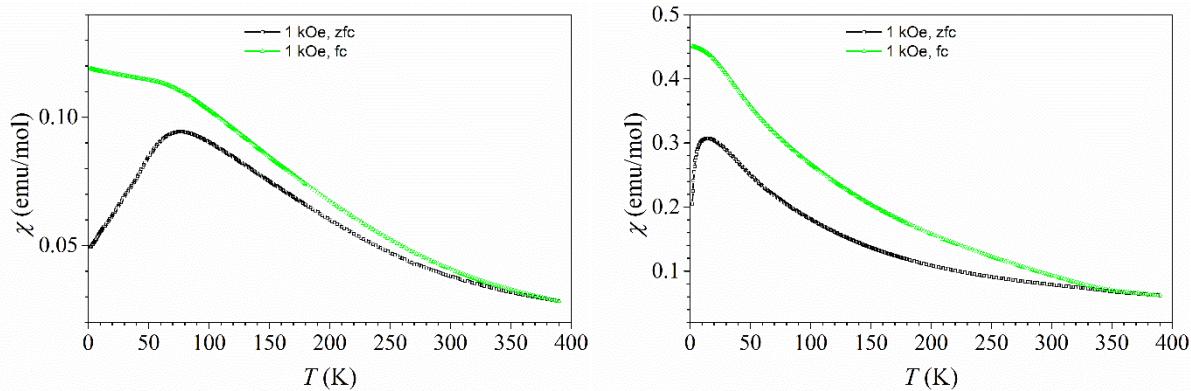
Slika 73. Temperaturno ovisna ZFC- i FC-susceptibilnost BNWO mjerena u razlicitim magnetskim poljima s uvećanim grafom FC-susceptibilnosti oko temperature prijelaza u 100 Oe i 50 kOe (a) i krivulje izotermalne magnetizacije BNWO pri razlicitim temperaturama s uvećanom skalom oko ishodišta (b).

Cijepanje između ZFC- i FC-krivulja mjerjenih u magnetskom polju od 100 Oe (najmanja vrijednost magnetskog polja primjenjena tijekom ovog eksperimenta) je čak veće od onoga gdje primijenjeno magnetsko polje iznosi 1000 Oe. Ovo pokazuje da je cijepanje veće pri manjim magnetskim poljima, što je i prikazano **slikom 73**. Cijepanje gotovo nestaje pri primijenjenom vanjskom magnetskom polju od 50 kOe što je najveća vrijednost magnetskog polja u kojem je mjerena susceptibilnost kao funkcija temperature. Naglo povećanje magnetske susceptibilnosti prema nižim temperaturama u polju od 100 Oe nakon 45,5 K jasan je pokazatelj prijelaza iz paramagnetskog u feromagnetsko osnovno stanje. No, u polju od 50 kOe nema ovakvog naglog povećanja i jasno se može očitati Néelova temperatura prijelaza od 48,2 K što je pokazatelj antiferomagnetskog osnovnog stanja i potvrđuje prethodna istraživanja.

Krivulje magnetizacije slažu se s već opisanom dualnom prirodom BNWO. Ako se pogleda povećana skala oko ishodišta, sve su magnetizacije linearne čak do maksimalne vrijednosti magnetskog polja (50 kOe). Magnetizacija u maksimalnom magnetskom polju (oko \$0,07 \mu_B/\text{Ni}\$) gotovo je konstantna ispod 50 K. Ova je vrijednost puno manja u odnosu na teorijsku vrijednost za ione \$\text{Ni}^{2+}\$ od \$2 \mu_B\$. Prema tome, ova dodatno provedena mjerjenja upućuju na antiferomagnetsko osnovno stanje. Međutim, ako se pogleda magnetizacija u dovoljno malom magnetskom polju (umetnuti graf magnetizacije oko ishodišta), vidljiva je histereza za mjerjenja provedena pri 40 K i manje. Remanentna magnetizacija pri 2 K iznosi \$2,4 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Ni}\$

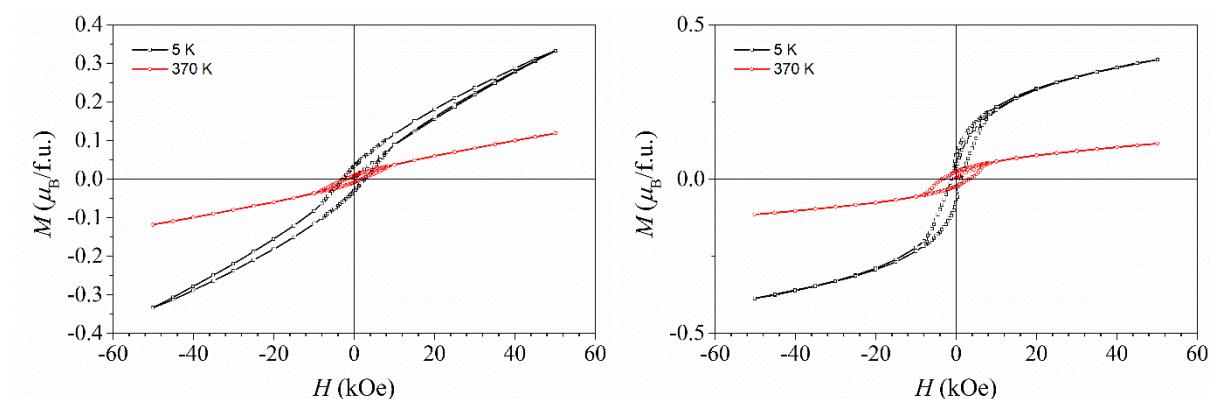
i gotovo linearno opada do nule (na 45 K). Moguće je da magnetski momenti u Ni^{2+} nisu potpuno kolinearno antiferomagnetski uređeni. Stoga bi se magnetsko osnovno stanje BNWO moglo opisati kao nagnuti antiferomagnetizam (*eng. canted antiferromagnetism*).

Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi za SFTO i BFTO prikazana je na **slici 74**.



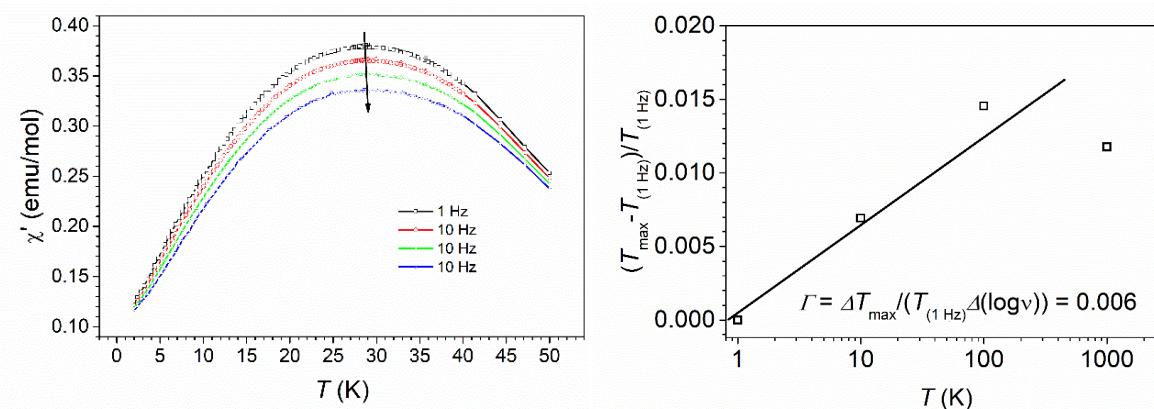
Slika 74. Magnetska susceptibilnost kao funkcija temperature za SFTO (lijevo) i BFTO (desno).

Na slici ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi za SFTO i BFTO nema vidljive kritične temperature prijelaza. Na ZFC-krivuljama se mogu očitati temperature superparamagnetskog blokiranja, kao što je to bi slučaj kod SFWO i BFWO te iznose 70 K za SFTO i 15 K za BFTO. Za BFTO su Đerđ i suradnici [103] prethodno uočili temperaturu superparamagnetskog blokiranja oko 20 K. Krivulje izotermalne magnetizacije u ovisnosti o primjenjenom magnetskom polju za ove spojeve prikazane su na **slici 75**.



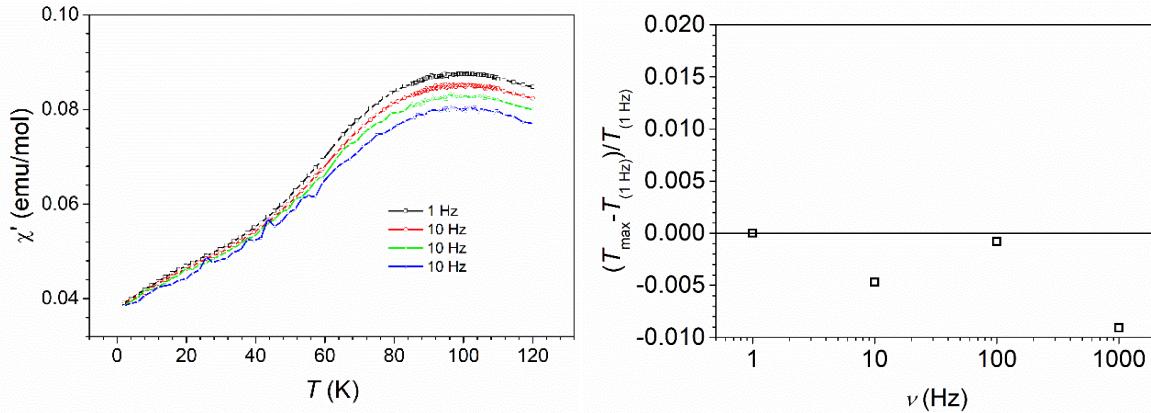
Slika 75. Izotermalna magnetizacija kao funkcija primjenjenog magnetskog polja za uzorke SFTO (lijevo) i BFTO (desno) pri 2 K i 370 K.

Slika 75 pokazuje feromagnetski doprinos kod oba spoja čak i pri 370 K. Razni autori su prethodno za BFTO [100, 101, 103] pokazali kako postoji antiferomagnetski doprinos među susjednim Fe^{3+} ionima u dimeru, te također kako ukupna magnetizacija pokazuje slabi feromagnetski doprinos (ferimagnetizam). Ovakvo su ponašanje pripisali neuređenoj strukturi. No, u ovom slučaju je Fe^{3+} potpuno uređen na položaju $2a$, a zauzima oko 25 % položaja $4f$ čineći djelomično uređenu strukturu dok je kod ostalih autora struktura BFTO potpuno neuređena. Ovo može biti razlog razlike u magnetskim svojstvima. Tang i suradnici [101] su pokazali kako pri 3 K postoje zajedno antiferomagnetsko ponašanje i ponašanje poput spinskog stakla, dok su Augsburger i suradnici odredili kritičnu temperaturu slabog ferimagnetskog prijelaza pri 711 K [100]. Kod SFTO, Augsburger i suradnici [100] su odredili ferimagnetsko osnovno stanje do temperature od 717 K, dok su Đerdž i suradnici dobili nižu vrijednost kritične temperature (667 K) [103]. Međutim, s ovim eksperimentalnim postavkama nije bilo moguće odrediti kritičnu temperaturu za istraživane uzorke SFTO i BFTO. Ovisnosti AC-susceptibilnosti i pomaka maksimuma AC-susceptibilnosti o temperaturi za BFTO prikazane su na **slici 76**.



Slika 76. Ovisnost AC susceptibilnosti (lijevo) i pomaka maksimuma AC susceptibilnosti (desno) o temperaturi kod BFTO.

Pomak maksimuma AC-susceptibilnosti u ovisnosti o frekvenciji čini se malim. Vrijednost parametra Γ od 0,006 nalazi se u rasponu karakterističnom za spinski stakla [187] što može biti zahvaljujući interakciji među česticama. Za SFTO su ova mjerena prikazana **slikom 77**.



Slika 77. Ovisnost AC-susceptibilnosti (lijevo) i pomaka maksimuma AC-susceptibilnosti (desno) o temperaturi kod BFTO.

Za uzorak SFTO nije uočen pomak maksimuma AC-susceptibilnosti u ovisnosti o frekvenciji. Moguće objašnjenje za ovu pojavu je jaka interakcija među nanočesticama [187].

4.3.3. Optički energijski procijep

Refleksijski UV/Vis-spektri obrađeni su Kubelka-Munkovom funkcijom kako bi se vrijednosti reflektancije prevele u vrijednosti apsorbancije ($F(R)$). Potom su podaci analizirani Taucovom metodom prema **jednadžbi 81** [196]:

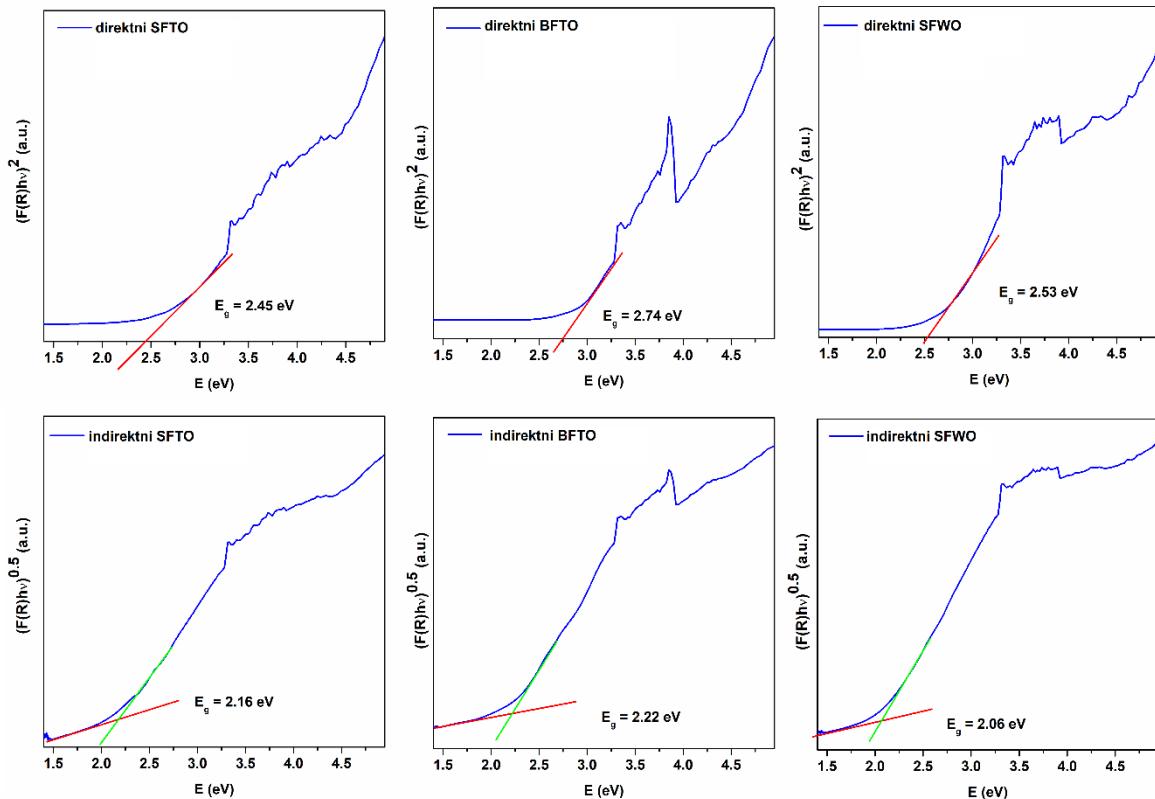
$$F(R) \cdot h \cdot \nu = C \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n, \quad (81)$$

gdje je $h \cdot \nu$ energija upadnog zračenja izražena u elektronvoltima (eV), a dobivena iz vrijednosti valnih duljina raspona snimanja UV/Vis-spektra, C konstanta proporcionalnosti, E_g energija optičkog energijskog procijepa, a n koeficijent koji ovisi o vrsti elektronskog prijelaza ($n = 0,5$ za direktni dozvoljeni prijelaz, a $n = 2$ za indirektni dozvoljeni prijelaz) [196]. Matematičkim operacijama se može izvesti izraz za E_g pa se dobije **jednadžba 66**, ranije opisana u literaturnom dijelu. Ako se uzme da je konstanta proporcionalnosti jednaka 1, a uvrsti koeficijent n za direktni ($n = 0,5$) i indirektni ($n = 2$) energijski prijelaz dobiju se dva izraza, za direktni energijski procijep (**jednadžba 82**) i indirektni energijski procijep (**jednadžba 83**):

$$E_g = h \cdot v - (F(R) \cdot h \cdot v)^2 \quad (82)$$

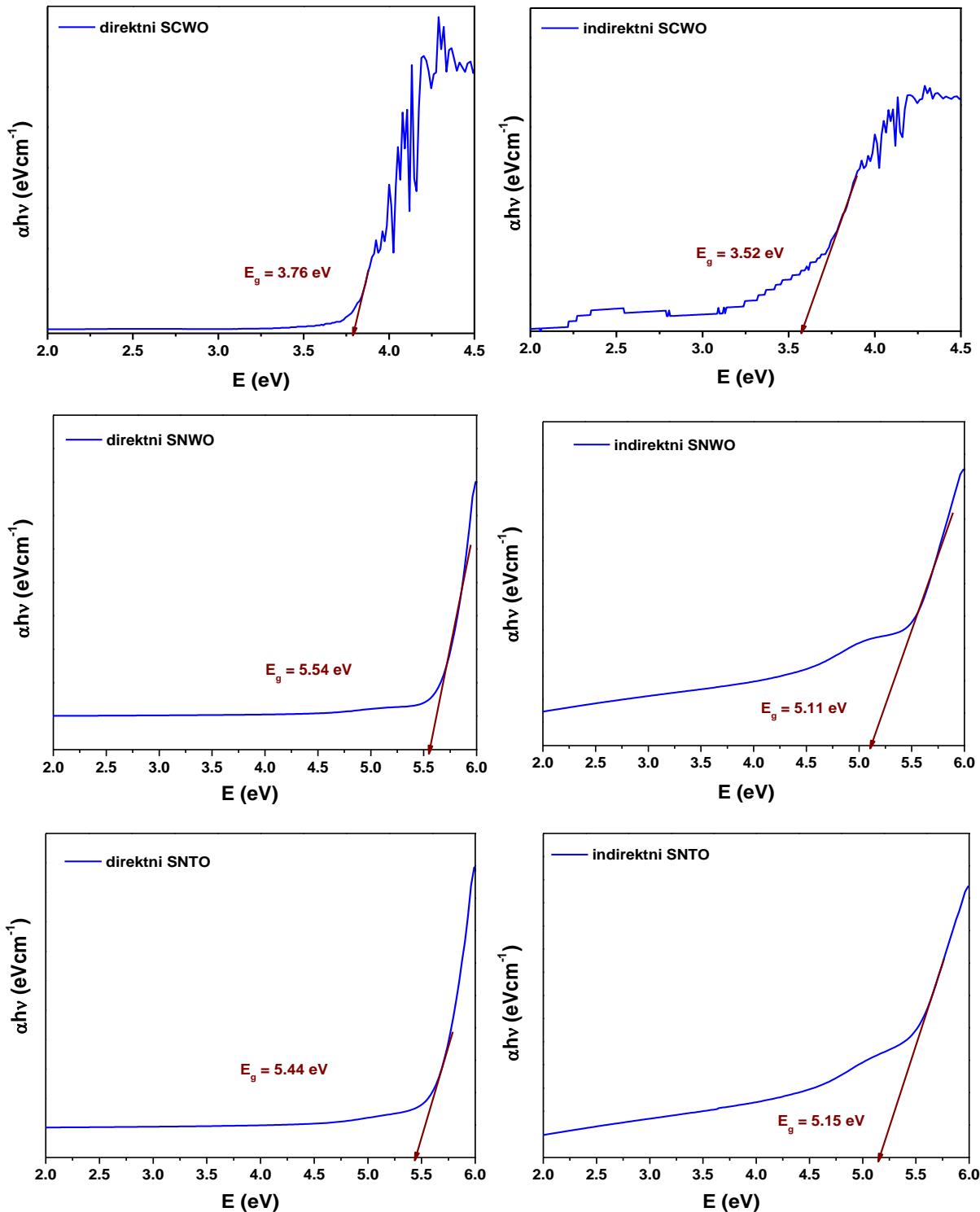
$$E_g = h \cdot v - (F(R) \cdot h \cdot v)^{0.5} \quad (83)$$

Ako se nacrti graf ovisnosti $[F(R) \cdot h \cdot v]^2$ o $h \cdot v$, vrijednost direktnog energijskog procijepa dobije iz presjeka tangente područja optičkog apsorpcijskog ruba (tj. Taucov segment – TS) s osi apscisa. Optički apsorpcijski rub je oštar diskontinuitet u spektru. Za indirektan energijski procijep crta se graf ovisnosti $[F(R) \cdot h \cdot v]^{0.5}$ o $h \cdot v$. Taucovi grafovi za odabrane sintetizirane spojeve prikazani su na **slici 78**.

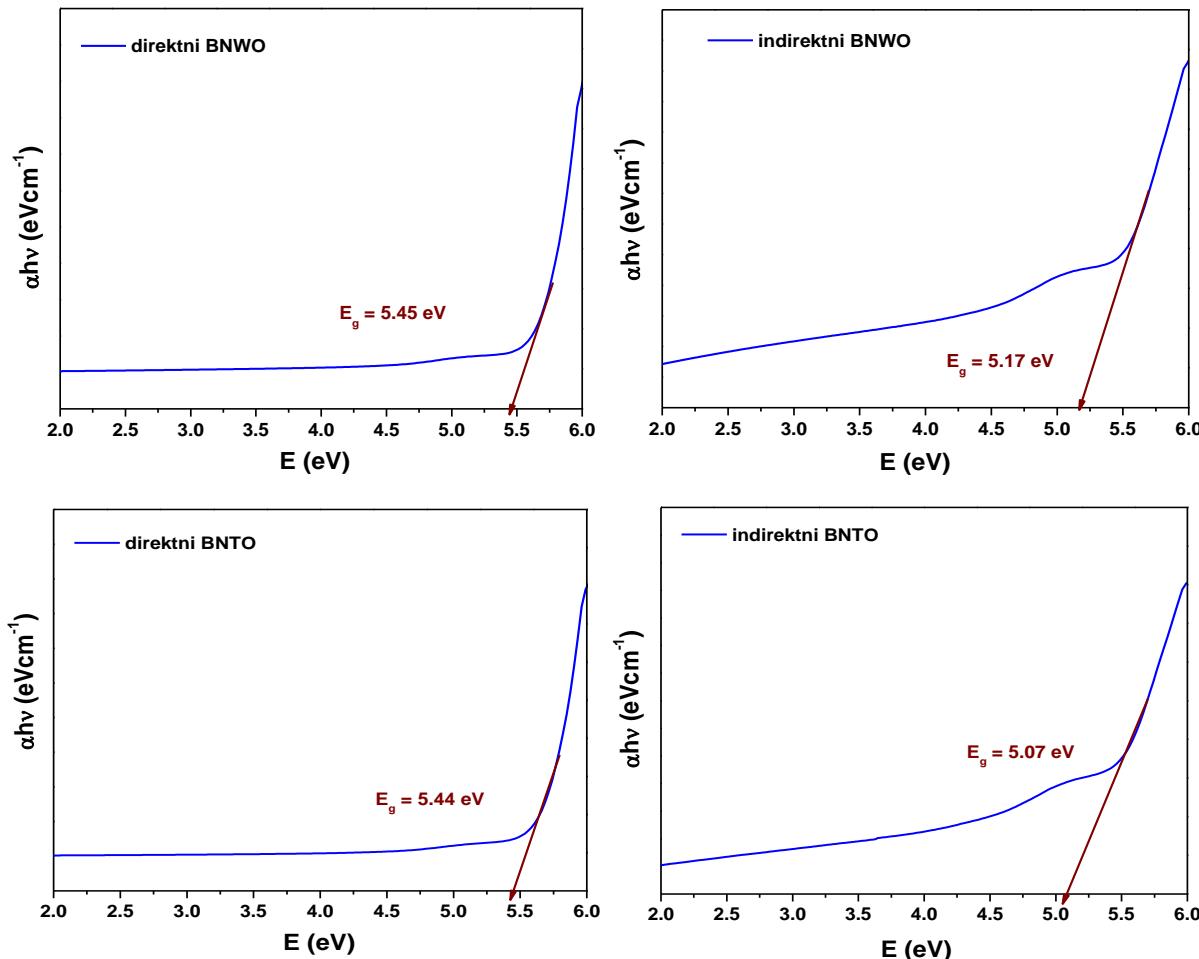


Slika 78. Taucovi grafovi odabranih spojeva (SFTO, BFTO, SFWO).

Vrijednosti dobivene za direktne i indirektne energijske procijepe upućuju na elektronske prijelaze u poluvodičkom području. Vrijednosti energija direktne i indirektne energijske vrpcu spojeva SCWO, SNTO, SNWO, BNTO i BNWO određene su apsorpcijskom UV/Vis spektroskopijom (**slike 79** i **80**). Račun za određivanje optičkih energijskih procijepa iz apsorbancije sličan je onome za određivanje istih iz reflektancije, što je ranije opisano u literaturnom dijelu.



Slika 79. Taučovi grafovi za direktni energijski procijep (lijevo) i indirektni energijski procijep (desno) kod SCWO, SNWO i SNTO.



Slika 80. Taučovi grafovi za direktni energijski procijep (lijevo) i indirektni energijski procijep (desno) kod BNWO i BNTO.

Vrijednosti dobivene za indirektne i direktne energijske procijepe kod priređenih su spojeva odgovaraju rasponu vrijednosti za energijski procijep poluvodiča (do 6 eV). Dosadašnja istraživanja su pokazala kako SNWO [129] ima energijski procijep od 2.38 eV, a BNWO [125] indirektni energijski procijep od 3.32 eV. Prisutne razlike u vrijednostima energijskih procijepa mogu biti posljedica učinka kvantnog ograničavanja [87] koji je ranije opisan u literaturnom dijelu (Poglavlje Učinak kvantnog ograničavanja).

4.4. Rasprava

Pregled dielektričnih konstanti i dielektričnih gubitaka sintetiziranih spojeva pri sobnoj temperaturi i frekvencijama od 0,1 ili 1 kHz dan je **tablicom 29**. Vrijednosti dielektričnih

konstanti sintetiziranih spojeva su vrlo velike, no nekima su veliki i dielektrični gubitci. Nije još sasvim jasno podrijetlo razlike u vrijednostima dielektričnih konstanti i dielektričnih gubitaka budući da su za to potrebna detaljnija istraživanja. Tip perovskitne strukture zasigurno utječe na vrijednosti ovih parametara. Također, postoje razlike između istraživanih spojeva u nabojima i vrstama prisutnih metalnih kationa, u duljinima i jakostima veza, zauzećima kristalografskih položaja unutar perovskitnih struktura i slično, koje rezultiraju razlikama u dielektričnim svojstvima [197–199].

Tablica 29. Pregled dielektričnih konstanti i dielektričnih gubitaka istraživanih spojeva SFWO, BFWO, SFTO, BFTO, SNWO, SNTO, BNWO i BNTO pri frekvenciji od 0,1 kHz i 1 kHz za SCWO mjereneh pri sobnoj temperaturi.

Spoj	Dielektrična konstanta	Dielektrični gubitak
SFWO	400	1,8
BFWO	550	0,6
SFTO	1100	1,4
BFTO	300	3,2
SNWO	310	0,05
BNWO	290	1,6
SNTO	340	0,23
BNTO	96	0,21
SCWO	200	0,16

Pregled magnetskih svojstava dan je **tablicom 30**. Mjerena magnetska osnovna stanja sintetiziranih perovskita uglavnom se poklapaju sa onima objavljenima u literaturi. Curieve temperature prijelaza nisu uočene za trostrukе perovskite na bazi željeza, stoga je potrebno mjeriti magnetsku susceptibilnost pri temperaturama višim od 400 K. Néelove temperature su najčešće pri višim vrijednostima u odnosu na odgovarajuće „bulk“ oblike što ukazuje na postojanje učinka kvantnog ograničavanja. Često je kod nanomaterijala uočen postupni prijelaz iz fero- ili ferimagnetskog osnovnog stanja u paramagnetsko stanje, za razliku od oštrog prijelaza kod „bulk“ oblika [200]. Zbog toga nije moguće uočiti točnu vrijednost Curieve temperature prijelaza već se računa kao negativna derivacija magnetske susceptibilnosti po temperaturi ($-d\chi/dT$), kao što je računato kod spoja SCWO.

Tablica 30. Pregled magnetskih svojstava sintetiziranih spojeva.

Spoj	Magnetsko osnovno stanje	T_c (K)	T_N (K)
SFWO	ferimagnetsko	nije definirana	—
BFWO	ferimagnetsko	nije definirana	—
SFTO	feromagnetsko	nije definirana	—
BFTO	feromagnetsko	nije definirana	—
SNWO	antiferomagnetsko	—	58
BNWO	antiferomagnetsko	—	48
SNTO	antiferomagnetsko	—	35
BNTO	antiferomagnetsko	—	10
SCWO	ferimagnetsko	144	—

Za perovskite neuređene ili djelomično uređene strukture bilo je moguće izračunati konfiguracijsku entropiju sustava (**tablica 31**). Spojevi SNWO i SNTO nemaju neuređenosti unutar struktura, stoga im je konfiguracijska entropija jednaka nuli dok kod ostalih spojeva postoji određeni stupanj neuređenosti. SCWO ima vrlo nisku vrijednost konfiguracijske entropije te pripada u skupinu niskoentropijskih oksida (LEO) zajedno sa SFWO, BFWO, BFTO i BNWO. SFTO ima nešto veću vrijednost konfiguracijske entropije zbog čega se može svrstati u skupinu srednjeentropijskih oksida (MEO). Međutim, konfiguracijska entropija BNTO je veća od 1,5 R što ovaj spoj čini visokoentropijskim oksidom (HEO).

Tablica 31. Vrijednosti konfiguracijskih entropija za neuređene i djelomično uređene strukture sintetiziranih spojeva.

Spoj	Neuređeni kristalografski položaj(i)	S_{config}
SFWO	2a i 2b	0,7R
BFWO	4f i 2a	0,7R
SFTO	2a i 2b	1R
BFTO	4f	0,7R
SNWO	nema	0
BNWO	5,4% W _{Ni} i Ni _W	0,4R
SNTO	nema	0
BNTO	6c i 11,92 % Te _{Ni} i Ni _{Te}	1,6R
SCWO	4a	0,09R

§ 5. ZAKLJUČAK

Sintetizirani su dvostruki i trostruki perovskiti tipa $A_2Ni(W/Te)O_6$ i $A_3(Fe/Co)_2(W/Te)O_9$ ($A = Sr^{2+}$, Ba^{2+}) s ciljem detaljnije strukturne karakterizacije, proučavanja električnih i magnetskih svojstava te istraživanja utjecaja smanjenja veličine kristalita na svojstva ovih spojeva.

Za sintezu nanooblika ovih spojeva korištena je posebno razvijena sol-gel metoda s limunskom kiselinom kao kelirajućim agensom. Ova je metoda jednostavna, netoksična, ekološki prihvatljiva i jeftina. Vrijeme sinteze i temperature kalcinacije su znatno smanjeni u odnosu na standardne sinteze u čvrstom stanju gdje je reakcija trajala 1–2 dana, a temperature kalcinacije dosezale više od 1200 °C. Citratnom sol-gel sintezom vrijeme reakcije je smanjeno na nekoliko sati, a temperature kalcinacije nisu prelazile 1000 °C. Također, iskorištenja reakcija su bila u rasponu 75–80 %. Unatoč i dalje visokim temperaturama, dobiveni su spojevi vrlo malih veličina kristalita (20–90 nm) što je vrlo neuobičajeno. Ovo je pokazatelj da razvijena sintetska metoda pruža kontrolu nad rastom kristalita. SEM- i TEM-metodom uočeno je kako su se kristaliti spojili u aglomerate nepravilnih oblika, što je uobičajena posljedica sinteriranja. Kvantitativnom kemijskom analizom pronađeno je da kemijski sastav odgovara empirijskim formulama sintetiziranih spojeva.

Trostruki perovskiti kod kojih se na A položaju u strukturi nalazi kation Sr^{2+} ($Sr_3Fe_2TeO_9$ – SFTO, $Sr_3Co_2WO_9$ – SCWO, $Sr_3Fe_2WO_9$ – SFWO) imaju vrijednosti faktora tolerancije približno 1, što bi u upućivalo na jednostavnu kubičnu strukturu ovih spojeva. No u njihovim strukturama su prisutne male distorzije kubične kristalne rešetke, tako da SCWO kristalizira u fluoritnoj kubičnoj prostornoj grupi $Fm\text{--}3m$, a SFTO i SFWO u tetragonskoj prostornoj grupi $I4/m$. Trostruki perovskiti koji sadže Ba^{2+} na A-položaju ($Ba_3Fe_2WO_9$ – BFWO i $Ba_3Fe_2TeO_9$ – BFTO) kristaliziraju u heksagonskoj prostornoj grupi $P6_3/mmc$ budući da je kation Ba^{2+} ($r = 1,61 \text{ \AA}$) puno veći od Sr^{2+} ($r = 1,44 \text{ \AA}$), pa se ne može pravilno ugraditi u kubičnu kristalnu strukturu.

Kod dvostrukih perovskita nije identična priča; kod onih na bazi volframa (Sr_2NiWO_6 – SNWO i Ba_2NiWO_6 – BNWO) je došlo do male distorzije kubične kristalne rešetke pa tako SNWO kristalizira u tetragonskoj prostornoj grupi $I4/m$, a BNWO u fluoritnoj kubičnoj prostornoj grupi $Fm\text{--}3m$. Kod dvostrukih perovskita telurija (Sr_2NiTeO_6 – SNTO i

$\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ – BNTO) umjesto kationa W^{6+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) nalazi se kation Te^{6+} ($r = 0,56 \text{ \AA}$) koji ima nešto manju vrijednost ionskog radiusa, pa tako narušava simetriju. Stoga, SNTO kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $C12/m1$, a BNTO u trigonskoj prostornoj grupi $R-3m$.

Kao što je očekivano, svi su spojevi magnetski uređeni, trostruki perovskiti su fero- ili ferimagnetski dok su dvostruki s antiferomagnetskim uređenjem. Kod trostrukih perovskita nije uočen oštar prijelaz iz fero-/ferimagnetskog stanja u paramagnetsko stanje (Curieva temperatura prijelaza). Kod dvostrukih perovskita se vrijednost Néelove temperature prijelaza iz antiferomagnetskog u paramagnetsko osnovno stanje povećala u odnosu na „bulk“ oblike ovih spojeva što upućuje na učinak kvantnog ograničavanja.

Što se tiče spoja SCWO, kod njega izmjereni magnetski moment odgovara ili rijetko prisutno srednjespinskom stanju, ili mješavini 40 % visokospinskog Co^{3+} i 60 % niskospinskog Co^{3+} . Kako je Co^{3+} potpuno uređen na oktaedarskom položaju $4b$, a na položaju $4a$ izmjenjuje se sa W^{6+} , razumno je pretpostaviti kako je Co^{3+} ($4a$) sličnog radiusa kao W^{6+} , a da se radijus Co^{3+} ($4b$) razlikuje od njih. Budući da je radijus Co^{3+} (HS) $0,61 \text{ \AA}$, a $\text{W}^{6+} 0,60 \text{ \AA}$, velika je vjerojatnost da se Co^{3+} u visokospinskom stanju izmjenjuje s W^{6+} na oktaedarskom položaju $4a$, a da se na oktaedarskom položaju $4b$ nalazi niskospinski Co^{3+} čiji je radijus $0,545 \text{ \AA}$. Ovo se pokušalo utvrditi EPR-om, no signal je bio loš te nije bilo moguće dokazati ovu tvrdnju.

Električna svojstva su pokazala relativno velike vrijednosti dielektričnih konstanti pri niskim frekvencijama i sobnoj temperaturi, pri čemu je najmanja vrijednost iznosila 96, a dobivena je za BNTO, dok je najveća vrijednost dielektrične konstante dobivena kod SFTO, a iznosila je 1100. No, u nekima je i dielektrični gubitak bio velik (npr. 1,4, 1,6, 1,8 i 3,2 kod SFTO, BNWO i BFTO) što nije poželjno. Ovaj bi se problem mogao riješiti tako da se naprave kompoziti s polimerima poput PVA ili PVDF što se uglavnom koristi kako bi se smanjila vrijednost dielektričnog gubitka u nekom dielektriku.

Kako ovi spojevi imaju poluvodička svojstva, a ujedno su i magnetični, mogli bi pronaći primjenu u uređajima u kojima bi njihova poluvodička svojstva bila kontrolirana magnetskim spinom. Također, kako većinom imaju velike vrijednosti dielektričnih konstanti, mogu pohraniti veliku količinu energije u svojstvu kondenzatora, pa bi mogli pronaći potencijalnu primjenu kao komponentni nanogeneratori za pohranu i pretvorbu energije.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

BFTO – $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$

BFWO – $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$

BNTO – $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$

BNWO – Ba_2NiWO_6

CIT – limunska kiselina

CPE/Q – element konstantne faze

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija

ED – eksperimentalna gustoća

EDX – energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija

HEO – oksid visoke entropije

HRTEM – transmisijска elektronska mikroskopija visoke razlučivosti

LEO – oksid niske entropije

MEO – oksid srednje entropije

XPS – rentgenska fotoelektronska spektroskopija

PVA – polivinil alkohol

PVDF – poliviniliden fluorid

PXRD – rentgenska difrakcija na prahu

RD – relativna gustoća

SAED – elektronska difrakcija na odabranoj površini

SCWO – $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

SFTO – $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$

SFWO – $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$

SNTO – $\text{Sr}_2\text{NiTeO}_6$

SNWO – Sr_2NiWO_6

TD – teorijska gustoća

TEM – transmisijска elektronska mikroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. C. Calestani i C. Rizzoli, *Nature* **328** (1987) 606–607.
2. L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. M. Zahorak, R. B. van Dover i T. Siegrist, *Mater. Res. Bull.* **22(11)** (1987) 1467–1473.
3. M. Liu, M. B. Johnston i H. J. Snaith, *Nature* **501** (2013) 395–398.
4. M. A. Green, A. Ho-Baillie i H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **8(7)** (2014) 506–514.
5. P. F. Newhouse, S. E. Reyes-Lillo, G. Li, L. Zhou, A. Shinde, D. Guevarra, S. K. Suram, E. Soedarmadji, M. H. Richter, X. Qu, K. Persson, J. B. Neaton i J. M. Gregoire, *Chem. Mater.* **29(23)** (2017) 10027–10036.
6. F. Dogan, H. Lin, M. Guilloux-Viry i O. Pena, *Sci. Tehnol Adv. Mater.* **16(2)** (2015) 02031.
7. J. M. Liu i C. W. Nan, *Front. Phys.* **7** (2012) 373–374.
8. P. D. Battle, T. C. Gibb, C. W. Jones i F. Studer, *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 281–293.
9. F. J. Heilitag i M. Niederberger, *Mater. Today* **7–8** (2013) 262–271.
10. K. Pedersen, predavanja iz kolegija “Organic and Inorganic Nanostructures”, Department of Physics and Nanotechnology, Aalborg University, Aalborg, 2006.
11. A. Henglein, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1861–1873.
12. A. P. Alivisatos, *Science* **271(5251)** (1996) 933–937.
13. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan i M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105(4)** (2005) 1025–1102.
14. J. Turkevich, P. C. Stevenson i J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **11** (1951) 55–75.
15. H. Mazaki, M. Kakihana i H. Yasuoka, *Jpn J. Appl. Phys.* **30(1)** (1991) 38–42.
16. M. Kakihana, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, P. Berastegui, S. Eriksson and L. G. Johansson, *Physica C* **173** (1991) 377–380.
17. M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent, 3330697A, 1967.
18. A. E. Danks, S. R. Hall i Z. Schnepp, *Mater. Horiz.* **3** (2016) 91–112.
19. A. R. West, *Solid State Chemistry*, 2nd ed., Student Edition; Wiley, Chichester, 2014.
20. <https://www.mindat.org/photo-155026.html> (preuzeto 01.02.2021.)
21. O. B. Böggild, *Z. Krist. – Cryst. Mater.* **50(1–6)** (1912) 349–429.
22. S. A. Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter* **8(43)** (1996) 8267–8275.
23. E. K. Al-Shakarchi i N. B. Mahmood, *JMP* **02(11)** (2011) 1420–1428.
24. K. Momma, K. i F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272–1276.
25. S. Vasala i M. Karppinen, *Prog. Solid State Ch.* **43(1–2)** (2015) 1–36.

26. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw i Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.* **61** (2014) 1–93.
27. C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo i J.-P. Maria Entropy-Stabilized Oxides, *Nat. Commun.* **6(1)** (2015) 8485.
28. B. S. Murty, J. W. Yeh i S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 2014, str. 13–35.
29. S. Gao, Y. Sun, F. Lei, L. Liang, J. Liu, W. Bi, B. Pan i Y. Xie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53(47)** (2014) 12789–12793.
30. P. Bhunia, G. Kim, C. Baik i H. Lee, *Chem. Commun.* **48(79)** (2012) 9888.
31. H.-Y. Kang i H. P. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **47(13)** (2013) 7380–7387.
32. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Stabilization_Energy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Stabilization_Energy) (preuzeto 03.02.2021.)
33. https://chem.libretexts.org/Courses/University_of_California_Davis/UCD_Chem_002C/UCD_Chem_2%3A_Larsen/Text/Unit_2%3A_Coordination_Chemistry/2.08%3A_Bonding_in_Complex_Ions%3A_Crystal_Field_Theory (preuzeto 03.02.2021.)
34. K. Fajans, *Naturwissenschaften* **11** (1923) 165–172.
35. K. Yoshii, *J. Solid State Chem.* **151(2)** (2000) 294–297.
36. L. Padel, P. Poix, J. C. Bernier i A. Michel, *Mater. Res. Bull.* **7(5)** (1972) 443–448.
37. D. V. Karpinsky, I. O. Troyanchuk, K. Bärner, H. Szymczak i M. Tovar, *J. Phys.: Condens. Matter* **17(46)** (2005) 7219–7226.
38. K. Ouchetto, F. Archaimbault, J. Choisnet i M. Et-Tabirou, *Mater. Chem. Phys.* **51(2)** (1997) 117–124.
39. Ya. Istomin, O. A. Tyablikov, S. M. Kazakov, E. V. Antipov, A. I. Kurbakov, A. A. Tsirlin, N. Hollmann, Y. Y. Chin, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, L. H. Tjeng i Z. Hu, *Dalton Trans.* **44(23)** (2015) 10708–10713.
40. J. Wang, W. Zhang i D. Y. Xing, *Phys. Rev. B* **62 (21)** (2000) 14140–14144.
41. H. Wu, *Phys. Rev. B* **81(11)** (2010) 115127.
42. J. J. L. Morton, predavanja iz kolegija „Electrical and optical properties of materials“, University College London, London, 2009. <https://www.ucl.ac.uk/quantum-spins/sites/quantum-spins/files/EOPM-Part2.pdf> (preuzeto 20.02.2021.)
43. D. Haliday, R. Resnick i J. Walker, *Fundamentals of Physics Extended*, 9th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2011.
44. https://em.geosci.xyz/content/physical_properties/dielectric_permittivity/index.html (preuzeto 15.02.2021.)
45. <https://hvtechnologies.com/vlf-tan-delta-testing> (preuzeto 15.02.2021.)

46. <https://hvtechnologies.com/vlf-tan-delta-testing> (preuzeto 15.02.2021.)
47. R. J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*, Wiley, Chichester, 2016.
48. https://www.tf.uni-kiel.de/matlwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone/r3_3_2.html (preuzeto 19.02.2021.)
49. <http://lacey.se/science/eis/eis-principles/> (preuzeto 19.02.2021.)
50. <http://www.lacey.se/science/eis/simple-circuits/> (preuzeto 19.02.2021.)
51. G. Juarez-Martinez, A. Chiolerio, P. Allia, M. Poggio, C. L. Degen, L. Zhang, B. J. Nelson, L. Dong, M. Iwamoto, M. J. Buehler, G. Bratzel, F. A. Mohamed, N. Doble, A. Govil, I. Bita, E. Gusev, J.-T. Huang, K.-Y. Lee, H.-J. Hsu, P.-S. Chao, C.-Y. Lin, J. Muthuswamy, M. Okandan, D. P. Butler, Z. Celik-Butler, B. Kim, W.-T. Park, A. Baig, D. Gamzina, J. Zhao, Y. Shin, R. Barchfeld, L. R. Barnett, C. Domier, N. C. Luhmann, Y. Rosen, P. Gurman, C. Snoeyink, S. T. Wereley, R. Ghosh, A. Kumar, P. P. Mukherjee, S. Kim, T. Thundat, A. Gopal, K. Hoshino, J. X. Zhang, T. Ono, M. Esashi, S. Tsuda, R. M. Pocratsky, M. P. Boer, S. Litster, C. W. Padgett, T. S. Whiteside, L. Preziosi, S. Tsuda, M. A. Pasquinelli, Y. G. Yingling, Y. Shi, S. A. Boden, D. M. Bagnall, R. E. Serda i M. Ferrari, *Maxwell–Wagner Effect u Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, Amsterdam, 2012, str. 1276–1285.
52. <http://lacey.se/science/eis/constant-phase-element/>
53. S. Kochowski i K. Nitsch, *Thin Solid Films* **415(1–2)** (2002) 133–137.
54. J. N. Wilson, J. M. Frost, S. K. Wallace i A. Walsh, *APL Mater.* **7(1)** (2019) 010901.
55. M. Sahu, S. Hajra, i R. N. P. Choudhary, *J. Supercond. Nov. Mag.* **32(8)** (2019) 2613–2621.
56. V. Prasad, G. Narsinga Rao, J. W. Chen i D. Suresh Babu, *Mater. Res. Bull.* **46(10)** (2011) 1670–1673.
57. A. E. Mahmoud, A. S. Afify i S. K. S. Parashar, *J Mater Sci: Mater Electron* **30(3)** (2019) 2659–2668.
58. A. M. Babeer, M. S. Abd El-sadek, A. E. MahmoudA. S. Afify i J. M. Tulliani, *J Mater Sci: Mater Electron* **27(7)** (2016) 7622–7632.
59. P. R. Gray, P. J. Hurst, S. H. Lewis i R. G. Meyer, *Analysis and Design of Analog Integrated Circuits*, 5th edition, Wiley, Chichester, 2009, str. 40.
60. International Technology Roadmap for Semiconductors. Available online: <http://www.itrs2.net/> (preuzeto 15.02.2021.)
61. <https://www.pctechguide.com/cpu-architecture/illustrated-guide-to-high-k-dielectrics-and-metal-gate-electrodes> (preuzeto 12.02.2021.)
62. D. Wang, Y. Bao, J.-W. Zha, J. Zhao, Z.-M. Dang i G.-H. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4(11)** (2012) 6273–6279.
63. Y. Niu i H. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2(2)** (2019) 627–642.

64. J. Jiang, Z. Shen, J. Qian, Z. Dan, M. Guo, Y. He, Y. Lin, C.-W. Nan, L. Chen i Y. Shen, *Nano Energy* **62** (2019) 220–229.
65. F. Liu, Q. Li, J. Cui, Z. Li, G. Yang, Y. Liu, L. Dong, C. Xiong, H. Wang i Q. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **27(20)** (2017) 1606292.
66. X. Huang, B. Sun, Y. Zhu, S. Li i P. Jiang, *Prog. Mater. Sci.* **100** (2019) 187–225.
67. Z. M. Dang, M. S. Zheng i J. W. Zha, *Small* **12(13)** (2016) 1688–1701.
68. A. S. Zeraati, M. Arjmand i U. Sundararaj, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9(16)** (2017) 14328–14336.
69. B. Parveen, M. Hassan, S. Atiq, S. Riaz, S. Naseem i M. A. Toseef, *Prog. Nat. Sci. – Mater.* **27** (2017) 303–310.
70. V. R. Mudinepalli, L. Feng, W.-C. Lin i B. S. Murty, *J Adv Ceram* **4** (2015) 46–53.
71. Kurnia, Heriansyah i E. Suharyadi, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **202** (2017) 012046.
72. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
73. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th Edition, chapter 7 Energy bands, John Wiley & Sons, 1996.
74. S. Kasap, C. Koughia i H. E. Ruda, *Electrical Conduction in Metals and Semiconductors* u Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials; Springer International Publishing, 2017, str. 19–45.
75. C. P. Poole Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick i R. Prozorov, *Magnetic Properties* u Superconductivity, Elsevier, 2007, str. 113–142.
76. <https://goiit.com/t/magnetic-field-and-magnetic-dipole-momet/7450> (preuzeto 20.02.2021.)
77. http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html (preuzeto 20.02.2021.)
78. R. Søndenå, P. Ravindran, S. Stølen, T. Grande i M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **74(14)** (2006) 144102.
79. E. Koch, *Exchange Mechanisms* u Correlated Electrons: From Models to Materials, Forschungzentrum Jülich, Jülich, 2012.
80. E. O. Wollan i W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100(2)** (1955) 545.
81. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1971.
82. D.-K. Seo i R. Hoffmann, *Theor. Chemi. Acc.* **102** (1999) 23–32.
83. J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15** (1966) 627–637.
84. J. Puthenpurayil, O. H.-C. Cheng, T. Qiao, D. Rossi i D. H. Son, *J. Chem. Phys.* **151** (2019) 154706.
85. P. Kubelka i F. A. Munk, *Z. Technol. Phys.* **12** (1931) 593–599.
86. E. Vella, F. Messina, M. Cannas i R. Boscaino, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 174201.
87. T. Edvinsson, *R. Soc. Open Sci.* **5(9)** (2018) 180387.

88. O. D. Neikov i N. A. Yefimov, *Nanopowders* u Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, Elsevier, 2019, str. 271–311.
89. F. Mezrag i N. Bouarissa, *Mat. Res.* **22(3)** (2019) e20171146.
90. A. Bulusu i D. G. Walker, *Effect of Quantum Confinement on the Thermoelectric Properties of Semiconductor 2D Thin Films and 1D Wires* u Thermal and Thermomechanical Proceedings 10th Intersociety Conference on Phenomena in Electronics Systems, 2006. ITERM 2006., IEEE, San Diego, 2006, str. 1299–1305.
91. D. Dutta i D. Bahadur, *J. Mater. Chem.* **22(47)** (2012) 24545.
92. S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren i H. Rundlof, *Mater. Res. Bull.* **36(15)** (2001) 2585–2596.
93. S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, J. Eriksson, R. Tellgren i H. Rundlof, *Mater. Res. Bull.* **39 (4–5)** (2004) 615–628.
94. A. V. Pavlenko, S. P. Kubrin, A. T. Kozakov, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko, A. V. Nikolskii, V. V. Stashenko, Y. V. Rusalev i K. S. Petrosyan, *J. Alloy Compd* **740** (2018) 1037–1045.
95. A. V. Pavlenko, A. V. Turik, L. A. Shilkina, S. P. Kubrin, Yu. V. Rusalev, L. A. Reznichenko i I. N. Andryushina, *Phys. Solid State+* **60(3)** (2018) 515–519
96. M. del C. Viola, M. S. Augsburger, R. M. Pinacca, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio i R. C. Mercader, *J. Solid State Chem.* **175(2)** 2003 252–257.
97. E. N. Silva, I. Guedes, A. P. Ayala, C. A. Lopez, M. S. Augsburger, M. del C. Viola and J. C E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, S. A. Larregola, R. Pinacca, M. del C. Viola i J. C. Pedregosa, *J. Raman Spec.* **40(8)** (2009) 1028–1032.
98. E. N. Silva, I. Guedes, A. P. Ayala, C. A. López, M. S. Augsburger, M. del C. Viola i J. C. Pedregosa, *J. Appl. Phys.* **107 (4)** (2010) 043512
99. Y. Tang, R. Paria Sena, M. Avdeev, P. D. Battle, J. M. Cadogan, J. Hadermann i E. C. Hunter, *J. Solid State Chem.* **253** (2017) 347–354.
100. M. S. Augsburger, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio i J. A. Alonso, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 4235.
101. Y. Tang, E. C. Hunter, P. D. Battle, R. P. Sena, J. Hadermann, M. Avdeev i J. M. Cadogan, *J. Solid State Chem.* **242** (2016) 86–95.
102. S. A. Ivanov, P. Nordblad, S.-G. Eriksson, R. Tellgren i H. Rundlöf, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 776–789.
103. I. Djerdj, J. Popović, S. Mal, T. Weller, M. Nuskol, Z. Jagličić, Ž. Skoko, D. Pajić, C. Suchomski, P. Voepel, R. Marschall, B. Kozlevčar i B. M. Smarsly, *Cryst. Growth & Des.* **16 (5)** (2016) 2535–2541.

104. E. J. Fresia, L. Katz i R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4783–4785.
105. L. H. Brixner, . *J. Phys. Chem-US* **64(1)** (1960) 165–166.
106. S. Nomura i T. Kawakubo, *J. Phys. Soc. Jpn* **17(11)** (1962) 1771–1776.
107. S. Nomura i T. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **21(9)** (1966) 1679–1684.
108. P. Köhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401(2)** (1973) 121–131.
109. Y. Todate, *J. Phys. Chem. Solids* **60(8–9)** (1999) 1173–1175.
110. D. Iwanaga, Y. Inaguma i M. Itoh, *Mater. Res. Bull.* **35(3)** (2000) 449–457.
111. M. Gateshki, J. M. Igartua i E. Hernandez-Bocanegra, *J. Phys. Condens. Matter* **15(36)** (2003) 6199–6217.
112. S. Z. Tian, J. C. Zhao, C. D. Qiao, X. L. Ji, i B. Z. Jiang, *Mater. Lett.* **60(21–22)** (2006) 2747–2750.
113. Y. P. Liu, H. R. Fuh i Y. K. Wang, *Comp. Mater. Science* **92** (2014) 63–68.
114. C. G. F. Blum, A. Holcombe, M. Gellesch, M. I. Sturza, S. Rodan, R. Morrow, A. Maljuk, P. Woodward, P. Morris, A. U. B. Wolter, B. Büchner i S. Wurmehl, *J. Cryst. Growth* **421** (2015) 39–44.
115. N. Rezaei, T. Hashemifar, M. Alaei, F. Shahbazi, S. J. Hashemifar i H. Akbarzadeh, *Phys. Rev. B* **99(10)** (2019) 104411.
116. P. Köhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378(2)** (1970) 129–143.
117. A. Lentz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392(3)** (1972) 218–226.
118. G. R. Rossman, R. D. Shannon i R. K. Waring, *J. Solid State Chem.* **39(3)** (1981) 277–287.
119. L. Ortega San-Martín, J. P. Chapman, G. Cuello, J. González-Calbet, M. I. Arriortua, T. Rojo, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **631(11)** (2005) 2127–2130.
120. B. Orayech, L. Ortega-San-Martín, I. Urcelay-Olabarria, L. Lezama, T. Rojo, M. I. Arriortua i J. M. Igartua, *Dalton Trans.* **45(36)** (2016) 14378–14393.
121. D. E. Cox, G. Shirane i B. C. Frazer, *J. Appl. Physics* **38(3)** (1967) 1459–1460.
122. V. S. Filip'ev, G. E. Shatalova i E. G. Fesenko, *Kristallografiya* **19** (1974) 386–387.
123. O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz i C. Daul, *Comp. Mater. Sci.* **77** (2013) 316–321.
124. Y. A. Alsabah, A. A. Elbadawi, E. M. Mustafa i M. A. Siddig, *MSCE* **4(2)** (2016) 61–70.
125. 102 Y. A. Alsabah; M. Al Salhi; A. A. Elbadawi; E. M. Mustafa, Synthesis, morphology, crystal structure, optical and dielectric properties of Ba_2NiWO_6 new tungsten double perovskite. *Conference Proceedings 8th Annual conference of the Graduate College*. Al Neelain University, At Khartoum – Sudan, 2018.
126. P. Köhl, U. Müller i D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392(2)** (1972) 124–136.

127. S. Asai, M. Soda, K. Kasatani, T. Ono, M. Avdeev i T. Masuda, *Phys. Rev. B* **93**(2) (2016) 024412.
128. S. Asai, M. Soda, K. Kasatani, T. Ono, V. O. Garlea, B. Winn i T. Masuda, *Phys. Rev. B* **96**(10) (2017) 104414.
129. L. Xu, C. Qin, Y. Wan, H. Xie, Y. Huang, L. Qin, L.; H. J. Seo, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **71** (2012) 433–440.
130. D. Harari, P. Poix i J. C. Bernier, *J. Solid State Chem.* **11**(4) (1974) 330–339.
131. M. D. Harari, Mm. J. C. Bernier i P. Poix, *J. Solid State Chem.* **5**(3) (1972) 382–390.
132. G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**(5) (1965) 993–1003.
133. G. Matzen i P. Poix, *J. Solid State Chem.* **33**(3) (1980) 341–350.
134. A. Sarkar, R. Djenicic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens i H. Hahn, *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**(5) (2018) 2318–2327.
135. S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio i J. Luo, *Scripta Mater.* **142** (2018) 116–120.
136. Shannon Database of Ionic Radii <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (preuzeto 12.12.2020.)
137. I. D. Brown, *Chem. Rev.* **109**(12) (2009) 6858–6919.
138. J. B. Russel, *General Chemistry*, 2nd edition, McGraw-Hill: New York, USA, 1992.
139. K. A. Moltved i K. P. Kepp, *J. Phys. Chem. C* **123**(30) (2019) 18432–18444.
140. M. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol, M. Nawaz, A. Sadaqat, A. Baykal, I. Ercan i B. Ozçelik, *Nanomaterials* **9**(3) (2019) 430.
141. H. Song, S.-W. Yun, H.-H. Chun, M.-G. Kim, K. Y. Chung, H. S. Kim, B.-W. Cho i Y.-T. Kim, *Energy Environ. Sci.* **5**(12) (2012) 9903.
142. P. Kameli, H. Salamat i A. Aezami, *J. Appl. Phys.* **100**(5) (2006) 053914.
143. M. Zhang, Z. Zi, Q. Liu, P. Zhang, X. Tang, J. Yang, X. Zhu, Y. Sun i J. Dai, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013** (2013) 609819.
144. STAR^e, Software 10.0, Mettler-Toledo GmbH, Wien, Austria, 2009.
145. J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF-A Program for Rietveld Refinement, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2000
146. R. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 467–476.
147. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, 1993
148. H. Li i J. Su, *SF J Material Chem Eng.* **1**(1) (2018) 1008.
149. J. L. Pierre i I. Gautier-Luneau, *BioMetals* **13** (2000) 91–96.
150. I. Siny i C. Boulesteix, *Ferroelectrics* **96**(1) (1989) 119–122.

151. A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. del C. Viola i J. C. Pedregosa, *J. Appl. Phys.* **101**(12) (2007) 123511.
152. E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev i H. Wondratschek, *Phase Transit.* **76** (1–2) (2003) 155–170.
153. B. Manoun, J. M. Igartua i P. Lazor, *J. Mol. Struct.* **971**(1–3) (2010) 18–22.
154. C. S. S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer, Berlin Heidelberg, 2012, str. 379–387
155. A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran i V. Sivasubramanian, *J. Raman Spectrosc.* **38**(6) (2007) 604–617.
156. I. H. Campbell i P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**(10) (1986) 739–741.
157. H. Abrams, *Metallography* **4**(1) (1971) 59–78.
158. V. V. Klechkovskaya i R. M. Imamov, *Crystallogr. Rep.* **46**(4) (2001) 598–613.
159. <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf> (preuzeto 13.02.2020.)
160. R. A. Carlton, C. E. Lyman i J. E. Roberts, *Scanning* **26**(4) (2004) 167–174.
161. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson i R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **257**(7) (2011), 2717–2730.
162. L. Schwertmann, M. Wark i R. Marschall, *RSC Adv.* **3** (2013) 18908.
163. H. Okamoto, M. E. Schlesinger i E. M. Mueller, *ASM Handbook, Volume 3 – Alloy Phase Diagrams*, ASM International: Russel, Ohio, USA, 1992.
164. J.-C. Lee i S.-H. Ahn, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **19**(1) (2018) 31–37.
165. R. Das i R. N. P. Choudhary, *Appl. Phys. A* **125**(12) (2019) 864.
166. C. G. Koops, *Phys. Rev.* **83**(1) (1951) 121–124.
167. V. N. Shilov, A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero i C. Grosse, *Colloid Surface A* **192**(1–3) (2001) 253–265.
168. Ch. Rayssi, S. El.Kossi, J. Dhahri i K. Khirouni, *RSC Adv.* **8**(31) (2018) 17139–17150.
169. B. K. Barick, K. K. Mishra, A. K. Arora, R. N. P. Choudhary i D. K. Pradhan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**(35) (2011) 355402.
170. T. Şaşmaz Kuru, E. Şentürk i V. Eyüpoğlu, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** (2017) 647–655.
171. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**(5) (1982) 553–637.
172. S. Hajra, M. Sahu, V. Purohit i R. N. P. Choudhary, *Heliyon* **5**(5) (2019) e01654.
173. S. Hajra, S. Sahoo, R. Das i R. N. P. Choudhary, *J. Alloy Compd.* **750** (2018) 507–514.
174. K.-Y. Park, I. Park, H. Kim, H. Lim, J. Hong, J. Kim i K. Kang, *Chem. Mater.* **26**(18) (2014) 5345–5351.
175. J. Petzelt, *Ferroelectrics* **400**(1) (2010) 117–134.

176. Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, C. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola i H. Yan, *Sci Rep* **5** (2015) 9953.
177. B. Sanyal i O. Eriksson, *Advanced Functional Materials: A Perspective from Theory and Experiment*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2012.
178. L. A. Baum, S. J. Stewart, R. C. Mercader i J. M. Grenèche, *Hyperfine Interact.* **156/157(1–4)** (2004) 157–163.
179. W. H. Zhong, C. Q. Sun, S. Li, H. L. Bai i E. Y. Jiang, *Acta Mater.* **53(11)** (2005) 3207–3214.
180. M. E. Fisher i M. N. Barber, *Phys. Rev. Lett.* **28(23)** (1972) 1516–1519.
181. C. Q. Sun, W. H. Zhong, S. Li, B. K. Tay, H. L. Bai i E. Y. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **108(3)** (2004) 1080–1084.
182. C. C. Yang i Q. Jiang, *Acta Mater.* **53(11)** (2005) 3305–3311.
183. R. Evans, U. Nowak, F. Dorfbauer, T. Shrefl, O. Mryasov, R. W. Chantrell i G. Grochola, *Journal of Applied Physics* **99(8)** (2006) 08G703.
184. N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, USA, 1976.
185. F. E. Mabbs i D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1973.
186. H. Wu, *J. Mol. Graphics* **14(6)** (1996) 328–330.
187. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, 1993.
188. Z. X. Tang; C. M. Sorensen, K. J. Klabunde i G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. Lett.* **67(25)** (1991) 3602–3605.
189. G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. Arunarkavalli i C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **49(1)** (1994) 724–727.
190. P. J. van der Zaag, A. Noordermeer, M. T. Johnson i P. F. Bongers, *Phys. Rev. Lett.* **68(20)** (1992) 3112–3112.
191. P. J. van der Zaag, V. A. M. Brabers, M. T. Johnson, A. Noordermeer i P. F. Bongers, *Phys. Rev. B* **51(17)** (1995) 12009–12011.
192. J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin i A. Kostikas, *Phys. Rev. B* **54 (13)** (1996), , 9288–9296.
193. A. Yang, C. N. Chinnasamy, J. M. Grenèche, Y. Chen, S. D. Yoon, K. Hsu, C. Vittoria i V. G. Harris, *Appl. Phys. Rev.* **94(11)** (2009) 113109.
194. N. S. Gajbhiye, G. Balaji i M. Ghafari, *Phys. Status Solidi A* **189(2)** (2002) 357–361.
195. M. Jagodić, Z. Jagličić, A. Jelen, J. B. Lee, Y. M. Kim, H. J. Kim i J. Dolinšek, *J. Phys. Condens. Matter* **21(21)** (2009) 215302.
196. B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis i D. P. Birnie III, *Phys. Status Solidi B* **252(8)** (2015) 1700–1710.

197. G. Chern, W. K. Hsieh, M. F. Tai i K. S. Hsung, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1252–1260.
198. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner i A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 323–325.
199. L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane i J. Tafto, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 014118.
200. T. Ma, J. Gou, S. Hu, X. Liu, C. Wu, S. Ren, H. Zhao, A. Xiao, C. Jiang, X. Ren i M. Yan, *Nat Commun* **8** (2017) 13937.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 600 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	SrCO ₃	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I4₁/a</i> (88)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Fm-3m</i> (225)	<i>I4₁/a</i> (88)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	147,63	240,80	708,56	335,46
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4193(2) <i>c</i> = 11,9675(2)	<i>a</i> = 6,0426(3) <i>b</i> = 5,1020(4) <i>c</i> = 8,4263(2)	<i>a</i> = 8,0848(4)	<i>a</i> = 7,9385(2)	<i>a</i> = 5,4193(2) <i>c</i> = 11,9675(2)
Volumen jedinične celije (Å ³)	351,47(4)	259,78(2)	528,46(2)	500,29(4)	351,47(4)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,340	3,775	6,053	6,245	6,340
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	41				
Prosječna veličina kristalita (nm)	25,5	28,3	12,8	14,0	25,5
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	11,13	16,59	4,23	30,66	11,13
Fazni sastav (wt, %)	33,57	32,92	22,44	11,07	33,57
R _B (%)	2,02	5,53	3,73	3,59	2,02
R _p , R _{wp} , R _e (%)	10,6; 9,23; 7,85				
GoF	1,18				

Tablica D2. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 650 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	SrCO ₃	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I4₁/a</i> (88)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Fm-3m</i> (225)	<i>P12₁/c1</i> (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	147.63	240.80	708.56	215.84
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4545(5) <i>c</i> = 12,1165(5)	<i>a</i> = 6.2003(5) <i>b</i> = 5.1330(4) <i>c</i> = 8.4914(2)	<i>a</i> = 8.1243(4)	<i>a</i> = 7.9947(2)	<i>a</i> = 5.6397(4) <i>b</i> = 4.7851(5) <i>c</i> = 5.5683(4)
Volumen jedinične čelije (Å ³)	360,49(3)	270.25(3)	536.24(4)	510.99(2)	128.02(4)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,181	3.628	5.965	6.114	11.199
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	46				
Prosječna veličina kristalita (nm)	31,6	29.9	14.6	17.5	27.5
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	8,84	4.23	4.23	12.86	3.62
Fazni sastav (wt. %)	24,95	25.29	16.87	31.91	0.97
<i>R</i> _B (%)	3,48	8.00	6.14	3.91	14.4
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	12,6; 10,3; 8,0				
<i>GoF</i>	1,3				

Tablica D3. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 700 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	SrCO ₃	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> (88)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> (227)	<i>Fm</i> -3 <i>m</i> (225)	<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> 1 (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	147,63	240,80	708,56	215,84
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4551(4) <i>c</i> = 12,1319(2)	<i>a</i> = 6,2180(2) <i>b</i> = 5,1333(1) <i>c</i> = 8,4926(2)	<i>a</i> = 8,1207(2)	<i>a</i> = 7,9930(4)	<i>a</i> = 5,5863(4) <i>b</i> = 4,8127(7) <i>c</i> = 5,4948(4)
Volumen jedinične celije (Å ³)	361,02(3)	271,08(2)	535,52(2)	510,66(4)	126,86(2)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,172	3,617	5,977	6,118	11,237
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	43				
Prosječna veličina kristalita (nm)	56,9	32,9	13,6	22,8	49,9
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	8,14	4,23	4,23	25,87	3,62
Fazni sastav (wt, %)	6,96	15,69	13,68	62,92	0,75
<i>R</i> _B (%)	9,47	14,3	11,5	6,16	28,50
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	16,2; 12,2; 7,6				
<i>GoF</i>	1,6				

Tablica D4. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 750 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	SrCoO _{2,5}	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I4₁/a</i> (88)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Fm-3m</i> (225)	<i>R3₂</i> (155)	<i>P12₁/c1</i> (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	240,80	708,56	177,71	215,84
Kristalni sustav	tetragonski	kubični	kubični	trigonski	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4618(4) <i>c</i> = 12,1485(2)	<i>a</i> = 8,1038(5)	<i>a</i> = 7,9923(8)	<i>a</i> = 9,5668(4) <i>c</i> = 12,8132(2)	<i>a</i> = 5,5946(6) <i>b</i> = 4,8019(4) <i>c</i> = 5,5011(3)
Volumen jedinične čelije (Å ³)	362,40(3)	532,19(5)	510,52(7)	1015,60(3)	127,44(5)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,149	6,013	6,120	5,201	11,251
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	32				
Prosječna veličina kristalita (nm)	60,4	7,8	23,7	19,9	39,2
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	2,08	4,23	25,69	4,23	3,62
Fazni sastav (wt, %)	6,23	8,97	71,12	12,86	0,82
<i>R</i> _B (%)	7,49	7,64	4,91	10,40	23,50
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	15,5; 11,3; 7,3				
<i>GoF</i>	1,6				

Tablica D5. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 800 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	SrCoO _{2,5}	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I4₁/a</i> (88)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Fm-3m</i> (225)	<i>R3₂</i> (155)	<i>P12₁/c1</i> (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	240,80	708,56	177,71	215,84
Kristalni sustav	tetragonski	kubični	kubični	trigonski	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4649(5) <i>c</i> = 12,1591(6)	<i>a</i> = 8,1132(4)	<i>a</i> = 7,9950(3)	<i>a</i> = 9,5727(3) <i>c</i> = 12,7959(6)	<i>a</i> = 5,5956(7) <i>b</i> = 4,8031(6) <i>c</i> = 5,5054(2)
Volumen jedinične čelije (Å ³)	363,13(7)	534,05(4)	511,04(3)	1015,43(4)	127,55(3)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,136	5,994	6,113	5,202	11,241
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	34				
Prosječna veličina kristalita (nm)	75,9	7,5	27,3	24,2	44,2
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	10,79	4,23	24,37	16,48	3,62
Fazni sastav (wt, %)	5,51	8,42	70,61	14,62	0,84
<i>R</i> _B (%)	8,72	11,4	5,85	12,30	18,1
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	16,7; 12,0; 7,2				
<i>GoF</i>	1,7				

Tablica D6. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 850 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	SrCoO _{2,5}	WO ₂
Prostorna grupa	I4 ₁ /a (88)	Fd-3m (227)	Fm-3m (225)	R3 ₂ (155)	P12 ₁ /c1 (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	240,80	708,56	177,71	215,84
Kristalni sustav	tetragonski	kubični	kubični	trigonski	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,4680(6)$ $c = 12,1706(3)$	$a = 8,1542(4)$	$a = 7,9978(6)$	$a = 9,5891(6)$ $c = 12,6941(5)$	$a = 5,6024(5)$ $b = 4,8126(7)$ $c = 5,5046(4)$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	363,89(5)	542,22(4)	511,58(6)	1011,09(4)	127,63(4)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,124	5,899	6,107	5,282	11,237
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	33				
Prosječna veličina kristalita (nm)	82,8	12,4	32,2	16,2	42,6
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	11,59	4,23	24,81	4,23	3,62
Fazni sastav (wt, %)	4,93	5,86	74,13	14,02	1,07
R_B (%)	11,70	9,75	6,54	13,9	20,4
R_p , R_{wp} , R_e (%)	20,5; 14,0; 7,1				
GoF	2,0				

Tablica D7. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SCWO snimljenog na 900 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrWO ₄	Co ₃ O ₄	Sr ₃ Co ₂ WO ₉	SrCoO _{2,5}	WO ₂
Prostorna grupa	<i>I4₁/a</i> (88)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Fm-3m</i> (225)	<i>R3₂</i> (155)	<i>P12₁/c1</i> (14)
Molekulska masa (g/mol)	335,46	240,80	708,56	177,71	215,84
Kristalni sustav	tetragonski	kubični	kubični	trigonski	monoklinski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,4715(4) <i>c</i> = 12,1718(6)	<i>a</i> = 8,1923(5)	<i>a</i> = 8,0007(4)	<i>a</i> = 9,6548(3) <i>c</i> = 12,3893(4)	<i>a</i> = 5,6143(1) <i>b</i> = 4,8289(5) <i>c</i> = 5,4917(6)
Volumen jedinične čelije (Å ³)	364,39(4)	549,82(6)	512,14(4)	1000,16(3)	127,65(5)
Računata gustoća (g/cm ³)	6,115	5,818	6,100	5,282	11,222
Područje snimanja	20 – 80°				
Broj utočnjениh parametara	33				
Prosječna veličina kristalita (nm)	69,8	34,6	36,8	35,5	56,6
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	10,83	4,23	20,13	4,23	3,62
Fazni sastav (wt, %)	5,45	5,85	80,52	6,43	1,75
<i>R</i> _B (%)	14,30	18,80	7,14	21,4	33,9
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	17,8; 13,0; 7,2				
<i>GoF</i>	1,8				

Tablica D8. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 600 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BaCO_3	BaFe_2O_4	Ba_3TeO_6
Prostorna grupa	$P6_3/mmc$ (194)	$Pnma$ (62)	$Bb2_1m$ (36)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	197,34	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8267$ $c = 14,3257$	$a = 6,6262$ $b = 5,3319$ $c = 8,9245$	$a = 19,1837$ $b = 5,3700$ $c = 8,6215$	$a = 19,3949$ $c = 34,6262$
Volumen jedinične čelije (Å³)	421,20	315,30	888,16	13025,11
Računata gustoća (g/cm³)	12,542	4,157	4,682	6,483
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	71			
Prosječna veličina kristalita (nm)	26,2	90,3	16,8	60,4
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	33,40	18,84	44,35	3,41
R_B (%)	5,84	15,0	10,6	14,5
R_p, R_{wp}, R_e (%)	21,1; 20,3; 9,09			
GoF	5,0			

Tablica D9. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 650 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BaCO_3	BaFe_2O_4	Ba_3TeO_6
Prostorna grupa	$P6_3/mmc$ (194)	$Pnma$ (62)	$Bb2_1m$ (36)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	197,34	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8267$ $c = 14,3257$	$a = 6,6262$ $b = 5,3319$ $c = 8,9245$	$a = 19,1838$ $b = 5,3699$ $c = 8,6217$	$a = 19,3950$ $c = 34,6262$
Volumen jedinične čelije (Å³)	421,20	315,30	888,17	13025,16
Računata gustoća (g/cm³)	12,542	4,157	4,682	6,483
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	71			
Prosječna veličina kristalita (nm)	24,8	101,2	17,2	57,5
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	33,79	14,11	48,23	3,87
R_B (%)	5,87	16,1	11,1	16,4
R_p, R_{wp}, R_e (%)	22,5; 21,2; 9,20			
GoF	5,3			

Tablica D10. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 700 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BaCO_3	BaFe_2O_4	Ba_3TeO_6
Prostorna grupa	$P6_3/mmc$ (194)	$Pnma$ (62)	$Bb2_1m$ (36)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	197,34	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8304$ $c = 14,3305$	$a = 6,6489$ $b = 5,3331$ $c = 8,9275$	$a = 19,1929$ $b = 5,3806$ $c = 8,6208$	$a = 19,4347$ $c = 34,6590$
Volumen jedinične čelije (Å³)	421,88	316,56	890,26	13091,00
Računata gustoća (g/cm³)	12,522	4,141	4,671	6,450
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	71			
Prosječna veličina kristalita (nm)	22,6	85,6	20,2	33,4
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	38,93	10,28	44,26	6,53
R_B (%)	5,59	18,6	12,1	14,7
R_p, R_{wp}, R_e (%)	22,9; 21,7; 9,23			
GoF	5,5			

Tablica D11. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 750 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	Ba ₃ Fe ₂ TeO ₉	BaCO ₃	BaFe ₂ O ₄	Ba ₃ TeO ₆
Prostorna grupa	<i>P6₃/mmc</i> (194)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Bb2₁m</i> (36)	<i>I4₁/a</i> (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	197,34	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	<i>a</i> = 5,8363 <i>c</i> = 14,3439	<i>a</i> = 6,6760 <i>b</i> = 5,3390 <i>c</i> = 8,9336	<i>a</i> = 19,1942 <i>b</i> = 5,4015 <i>c</i> = 8,6121	<i>a</i> = 19,6117 <i>c</i> = 34,6257
Volumen jedinične čelije (Å ³)	423,13	318,42	892,89	13317,63
Računata gustoća (g/cm ³)	12,485	4,117	4,657	6,340
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	71			
Prosječna veličina kristalita (nm)	20,1	65,0	25,6	29,7
Prosječna mikrodeformacija (×10 ⁻⁴)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	49,95	5,32	34,96	9,77
<i>R</i> _B (%)	5,91	23,1	12,5	14,7
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} , <i>R</i> _e (%)	22,2; 20,7; 9,21			
<i>GoF</i>	5,1			

Tablica D12. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 800 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BaCO_3	BaFe_2O_4	Ba_3TeO_6
Prostorna grupa	$P6_3/mmc$ (194)	$Pnma$ (62)	$Bb2_1m$ (36)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	197,34	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8440$ $c = 14,3705$	$a = 6,8221$ $b = 5,3747$ $c = 8,7994$	$a = 19,2088$ $b = 5,4216$ $c = 8,6328$	$a = 19,6847$ $c = 35,0259$
Volumen jedinične čelije (Å³)	425,03	322,64	899,04	13572,02
Računata gustoća (g/cm³)	12,429	4,063	4,626	6,222
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	70			
Prosječna veličina kristalita (nm)	19,7	18,6	19,3	38,9
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	58,80	3,42	27,08	10,70
R_B (%)	5,14	21,7	15,0	14,7
R_p, R_{wp}, R_e (%)	19,6; 18,5; 8,65			
GoF	4,6			

Tablica D13. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 850 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	Ba ₃ Fe ₂ TeO ₉	BaFe ₂ O ₄	Ba ₃ TeO ₆
Prostorna grupa	<i>P6₃/mmc</i> (194)	<i>Bb2₁m</i> (36)	<i>I4₁/a</i> (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8443$ $c = 14,3755$	$a = 19,1754$ $b = 5,4273$ $c = 8,6423$	$a = 19,6907$ $c = 35,0747$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	425,23	899,40	13599,34
Računata gustoća (g/cm ³)	12,423	4,624	6,209
Područje snimanja	20 – 80°		
Broj utočnjениh parametara	56		
Prosječna veličina kristalita (nm)	26,0	18,9	53,6
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	67,43	21,92	10,65
R_B (%)	4,62	14,5	14,5
R_p , R_{wp} , R_e (%)	17,8; 16,0; 8,4		
<i>GoF</i>	3,6		

Tablica D14. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha BFTO snimljenog na 900 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	BaFe_2O_4	Ba_3TeO_6
Prostorna grupa	$P6_3/mmc$ (194)	$Bb2_1m$ (36)	$I4_1/a$ (88)
Molekulska masa (g/mol)	795,27	313,02	635,58
Kristalni sustav	heksagonski	rompski	tetragonski
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 5,8438$ $c = 14,3804$	$a = 18,9789$ $b = 5,4376$ $c = 8,6923$	$a = 19,6799$ $c = 35,0307$
Volumen jedinične čelije (Å³)	425,30	897,04	13567,35
Računata gustoća (g/cm³)	12,422	4,636	6,224
Područje snimanja	20 – 80°		
Broj utočnjениh parametara	56		
Prosječna veličina kristalita (nm)	35,2	34,9	80,8
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	78,92	14,46	6,62
R_B (%)	4,38	16,5	15,9
R_p , R_{wp} , R_e (%)	15,5; 13,0; 8,1		
GoF	2,6		

Tablica D15. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 600 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrO	SrCO ₃	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	<i>I</i> 4/mmm (139)	<i>P</i> nma (62)	<i>F</i> d-3 <i>m</i> (227)	<i>P</i> m-3 <i>m</i> (221)
Molekulska masa (g/mol)	103,62	147,63	231,54	646,15
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 3,3984$ $c = 6,5149$	$a = 6,1913$ $b = 5,1402$ $c = 8,4786$	$a = 8,3944$	$a = 3,9851$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	75,24	269,83	591,52	63,29
Računata gustoća (g/cm ³)	5,280	3,634	5,200	5,650
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	40			
Prosječna veličina kristalita (nm)	44,1	61,7	28,7	26,9
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	2,86	15,99	13,48	67,67
R_B (%)	18,0	15,7	14,5	2,88
R_p , R_{wp} , R_e (%)	23,0; 15,2; 9,10			
<i>GoF</i>	1,8			

Tablica D16. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 650 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrO	SrCO ₃	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	<i>I</i> 4/mmm (139)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> (227)	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> (221)
Molekulska masa (g/mol)	103,62	147,63	231,54	646,15
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 3,4037$ $c = 6,5156$	$a = 6,2100$ $b = 5,1439$ $c = 8,4863$	$a = 8,4022$	$a = 3,9884$
Volumen jediničnećelije (Å ³)	75,49	271,08	593,16	63,44
Računata gustoća (g/cm ³)	5,263	3,617	5,185	5,637
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočjenih parametara	40			
Prosječna veličina kristalita (nm)	58,3	62,2	25,7	23,6
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	2,55	14,24	13,97	69,24
R_B (%)	18,6	16,9	17,3	3,02
R_p , R_{wp} , R_e (%)	23,4; 15,0; 8,91			
<i>Gof</i>	2,8			

Tablica D17. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 700 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrO	SrCO ₃	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	<i>I</i> 4/mmm (139)	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd</i> -3 <i>m</i> (227)	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> (221)
Molekulska masa (g/mol)	103,62	147,63	231,54	646,15
Kristalni sustav	tetragonski	rompski	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 3,4051$ $c = 6,5241$	$a = 6,2292$ $b = 5,1449$ $c = 8,4919$	$a = 8,3963$	$a = 3,9905$
Volumen jediničnećelije (Å ³)	75,65	272,16	591,93	63,54
Računata gustoća (g/cm ³)	5,252	3,603	5,196	5,628
Područje snimanja	20 – 80°			
Broj utočnjениh parametara	40			
Prosječna veličina kristalita (nm)	64,8	65,5	21,6	22,7
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	1,96	10,89	15,66	71,48
R_B (%)	17,5	20,3	20,4	2,97
R_p , R_{wp} , R_e (%)	25,3; 15,8; 8,74			
<i>GoF</i>	3,3			

Tablica D18. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 750 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	SrCO ₃	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	<i>Pnma</i> (62)	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>Pm-3m</i> (221)
Molekulska masa (g/mol)	147,63	231,54	646,15
Kristalni sustav	rompski	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 6,2391$ $b = 5,1487$ $c = 8,4965$	$a = 8,3954$	$a = 3,9914$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	272,94	591,73	63,59
Računata gustoća (g/cm ³)	3,593	5,198	5,624
Područje snimanja	20 – 80°		
Broj utočnjениh parametara	33		
Prosječna veličina kristalita (nm)	88,2	19,1	21,7
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	3,84	15,01	81,15
R_B (%)	29,7	31,7	2,97
R_p , R_{wp} , R_e (%)	28,2; 17,5; 8,39		
<i>GoF</i>	4,3		

Tablica D19. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 800 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

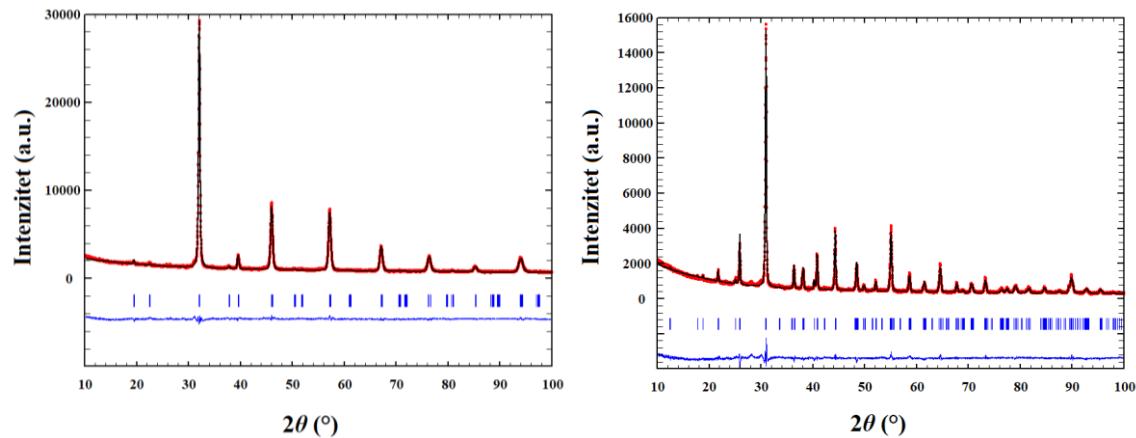
Kemijska formula	Fe_3O_4	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$
Prostorna grupa	$Fd\text{-}3m$ (227)	$Pm\text{-}3m$ (221)
Molekulska masa (g/mol)	231,54	646,15
Kristalni sustav	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 8,3922$	$a = 3,9917$
Volumen jedinične celije (Å³)	591,06	63,60
Računata gustoća (g/cm³)	5,204	5,623
Područje snimanja	20 – 80°	
Broj utočnjениh parametara	18	
Prosječna veličina kristalita (nm)	18,4	22,7
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	13,26	86,74
R_B (%)	31,0	3,51
R_p, R_{wp}, R_e (%)	24,6; 15,7; 7,95	
GoF	3,9	

Tablica D20. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 850 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	Fd-3m (227)	Pm-3m (221)
Molekulska masa (g/mol)	231,54	646,15
Kristalni sustav	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 8,4026$	$a = 3,9942$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	593,24	63,72
Računata gustoća (g/cm ³)	5,185	5,612
Područje snimanja	20 – 80°	
Broj utočnjениh parametara	18	
Prosječna veličina kristalita (nm)	19,2	26,2
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	9,45	90,55
R_B (%)	36,0	2,68
R_p, R_{wp}, R_e (%)	20,6; 12,7; 7,47	
GoF	2,9	

Tablica D21. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem temperaturno ovisnog difraktograma praha SFTO snimljenog na 900 °C nakon 1. koraka kalcinacije (600 °C, 2 C/min, 8 h).

Kemijska formula	Fe ₃ O ₄	Sr ₃ Fe ₂ TeO ₉
Prostorna grupa	Fd-3m (227)	Pm-3m (221)
Molekulska masa (g/mol)	231,54	646,15
Kristalni sustav	kubični	kubični
Parametri kristalne rešetke (Å)	$a = 8,4068$	$a = 3,9973$
Volumen jedinične čelije (Å ³)	594,15	63,87
Računata gustoća (g/cm ³)	5,177	5,599
Područje snimanja	20 – 80°	
Broj utočnjениh parametara	18	
Prosječna veličina kristalita (nm)	21,1	29,0
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	4,23	4,23
Fazni sastav (wt, %)	5,46	94,54
R_B (%)	44,9	3,53
R_p, R_{wp}, R_e (%)	21,3; 13,3; 7,27	
GoF	3,4	



Slika D1. Difraktogrami praha $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ (lijevo) i $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ (desno) snimljeni na sobnoj temperaturi i utočnjeni Rietveldovom metodom: eksperimentalno (crveno), računato (crno), razlika (plavo).

Tablica D22. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ i $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ snimljenih na sobnoj temperaturi.

Kemijska formula	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$
Prostorna grupa	$I4/m$ (87)	$P6_3/mmc$ (194)
Molekulska masa (g/mol)	646,15	795,271
Z	4	2
Kristalni sustav	Tetragonski	Heksagonski
Parametri kristalne rešetke (\AA)	$a = 5,5712$ $c = 7,9026$	$a = 5,7691$ $c = 14,2056$
Volumen jedinične čelije (\AA^3)	245,2835	409,453
Računata gustoća (g/ cm^3)	13,255	12,902
Područje snimanja	20 – 80°	10 – 100°
Broj utočnjениh parametara	19	23
Prosječna veličina kristalita (nm)	37,1	51,4
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	30,85	10,56
R_B (%)	4,67	9,38
R_p, R_{wp}, R_e (%)	12,5; 9,72; 6,39	20,7; 16,4; 9,35
GoF	2,32	3,06

Tablica D23. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (\AA^2)	Zauzeće
Sr	4d	0	1/2	1/4	1,50	0,25000
Fe1	2a	0	0	0	1,03	0,07125
Fe2	2b	0	0	1/2	1,03	0,11250

Te1	2a	0	0	0	1,03	0,05375
Te2	2b	0	0	1/2	1,03	0,01250
O1	4e	0	0	0,24368	1,57	0,25000
O2	8h	0,27788	0,22927	0	1,57	0,50000

Tablica D24. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$.

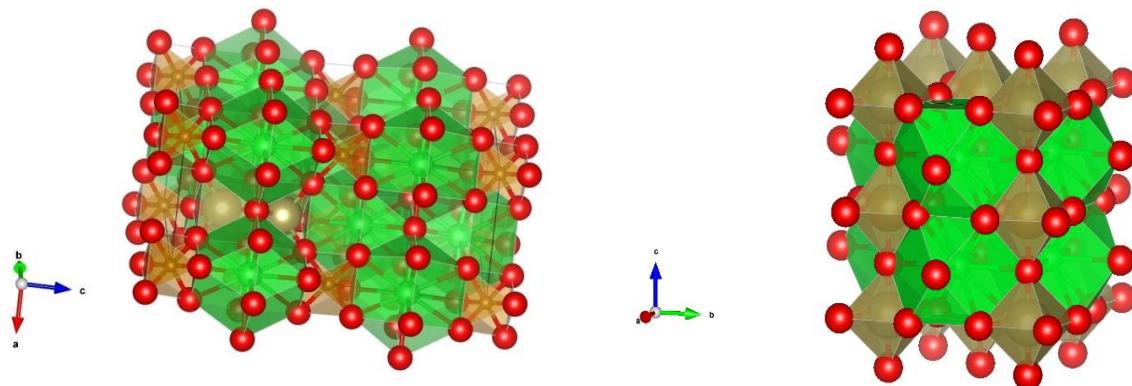
Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (\AA^2)	Zauzeće
Ba1	2b	0	0	1/4	0,41967	0,08333
Ba2	4f	1/3	2/3	0,09299	0,41967	0,16667
Fe1	2a	0	0	0	0,68129	0,08333
Te	4f	1/3	2/3	0,84625	0,68129	0,08333
Fe2	4f	1/3	2/3	0,84625	0,68129	0,08333
O1	6h	0,50480	0,00960	1/4	0,84592	0,25000
O2	24l	0,84200	0,68380	0,07760	0,84592	0,50000

Tablica D25. Odabrane duljine veza i kutovi između njih u $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$.

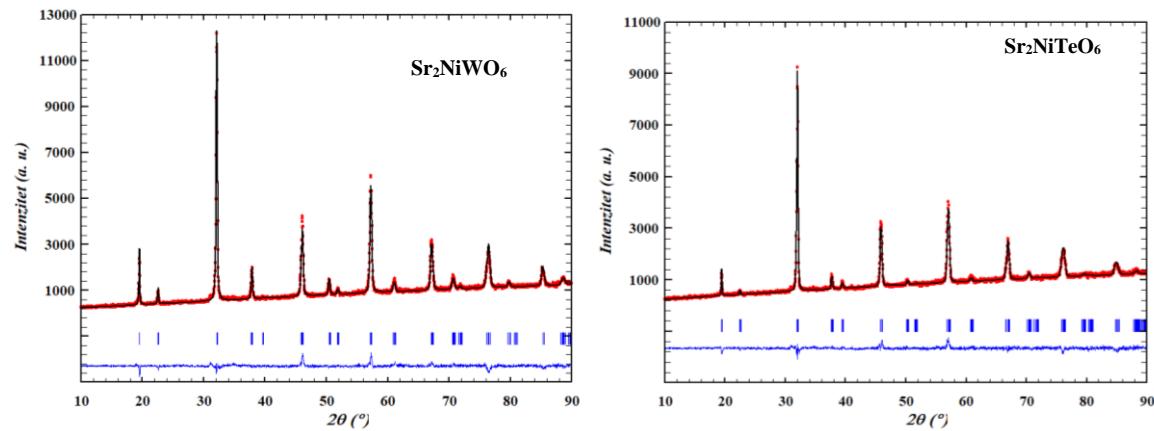
Veza	Broj istovrsnih veza	Duljina veze (\AA)
Ba1-O	×6	2,885(11)
	×6	2,9146(6)
Ba2-O	×4	2,893(3)
	×6	2,894(4)
Fe1-O	×6	1,926(4)
Fe2/Te-O	×3	2,118(3)
	×3	2,058(4)
Fe2/Te-Fe2/Te	×4	2,735(2)
Vrsta kuta	Kut veze ($^\circ$)	
Fe1-O2-Fe2	176.80(17)	
Fe2-O1-Fe2	80.42(15)	

Tablica D26. Odabrane duljine veza u $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$.

Veza	Broj istovrsnih veza	Duljina veze (\AA)
Sr-O	×4	2,786(12)
	×4	2,658(4)
	×4	2,928(4)
Fe1/Te1-O	×4	2,007(6)
	×2	1,926(5)
Fe2/Te2-O	×4	2,025(5)
	×2	1,951(6)



Slika D2. Struktura heksagonskog $Ba_3Fe_2TeO_9$ (lijevo) i tetragonskog $Sr_3Fe_2TeO_9$ (desno).



Slika D3. Difraktogrami praha Sr_2NiWO_6 (lijevo) i Sr_2NiWO_6 (desno) snimljeni na sobnoj temperaturi i utočnjeni Rietveldovom metodom: eksperimentalno (crveno), računato (crno), razlika (plavo).

Tablica D27. Parametri dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difraktograma praha Sr_2NiWO_6 i Sr_2NiTeO_6 snimljeni na sobnoj temperaturi.

Kemijska formula	Sr_2NiWO_6	Sr_2NiTeO_6
Prostorna grupa	$I4/m$ (87)	$C12/m1$ (12)
Molekulska masa (g/mol)	513,77	457,53
Z	4	4
Kristalni sustav	Tetragonski $a = 9,663(1)$	Monoklinski $a = 5,5644(2)$ $b = 5,6132(2)$ $c = 5,5833(2)$ $\beta = 125,32(1)^\circ$
Parametri kristalne rešetke (\AA)	$a = 5,5644(2)$ $c = 7,9025(4)$	
Volumen jedinične čelije (\AA^3)	244,68(2)	247,09(4)

Računata gustoća (g/cm ³)	6,97	6,15
Područje snimanja	10 – 90°	10 – 90°
Broj utočnjениh parametara	18	24
Prosječna veličina kristalita (nm)	49	77
Prosječna mikrodeformacija ($\times 10^{-4}$)	11,828	17,462
R_B (%)	6,1	5,84
R_p, R_{wp}, R_e (%)	19,9; 14,4; 9,31	27,0; 16,5; 11,8
GoF	2,4	1,96

Tablica D28. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi Sr₂NiWO₆.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (Å ²)	Zauzeće
Sr	4d	0	1/2	1/4	1,30(7)	1/4
Ni	2a	0	0	0	0,9(1)	1/8
W	2b	0	0	1/2	1,19(5)	1/8
O1	8h	0,269(3)	0,200(3)	0	2,35(4)	1/2
O2	4e	0	0	0,255(2)	2,35(4)	1/4

Tablica D29. Odabrane duljine veza Sr₂NiWO₆.

Veza	Broj istovrsnih veza	Duljina veze (Å)
Sr-O	×4	2,606(1)
	×4	2,988(2)
	×4	2,7825(1)
Ni-O	×4	1,873(2)
	×2	2,0151(1)
W-O	×4	2,099(2)
	×2	1,9361(1)

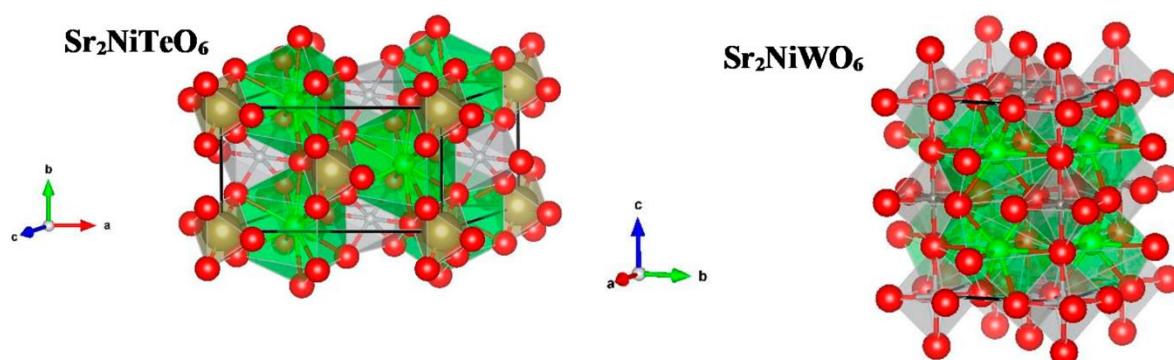
Tablica D30. Zauzeća kristalografskih položaja u strukturi Sr₂NiTeO₆.

Atom	Wyckoffov položaj	x	y	z	B (Å ²)	Zauzeće
Sr	4i	0,751(1)	0	0,235(2)	0,9(1)	1/2
Ni	2d	0	1/2	1/2	0,1(1)	1/4
Te	2a	0	0	0	1,8(1)	1/4
O1	8j	0,0264(9)	0,2443(9)	0,266(1)	1,7(2)	1
O2	4i	0,2436(7)	0	0,301(2)	1,7(2)	1/2

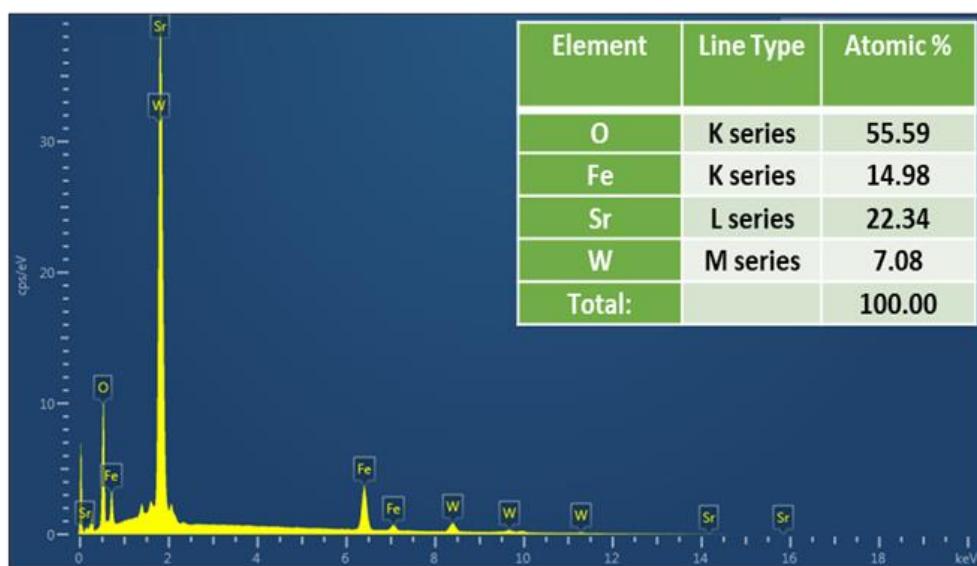
Tablica D31. Odabrane duljine veza Sr₂NiTeO₆.

Veza	Broj istovrsnih veza	Duljina veze (Å)
Sr-O	×2	2,707(7)

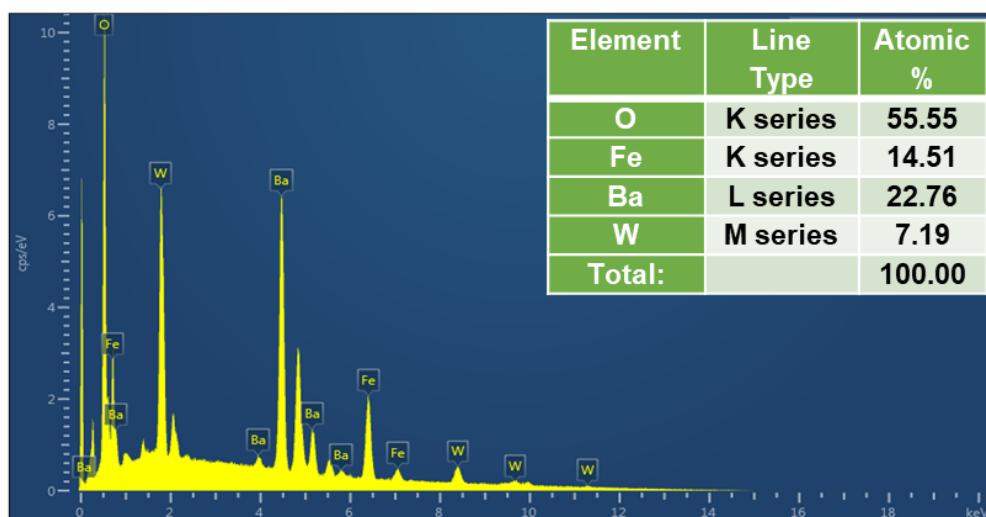
	×2	2,689(1)
	×2	2,909(1)
	×2	2,900(8)
	×1	2,558(2)
	×1	3,026(1)
	×2	2,837(3)
Ni-O	×4	2,052(7)
	×2	2,047(6)
Te-O	×4	1,929(6)
	×2	1,947(5)



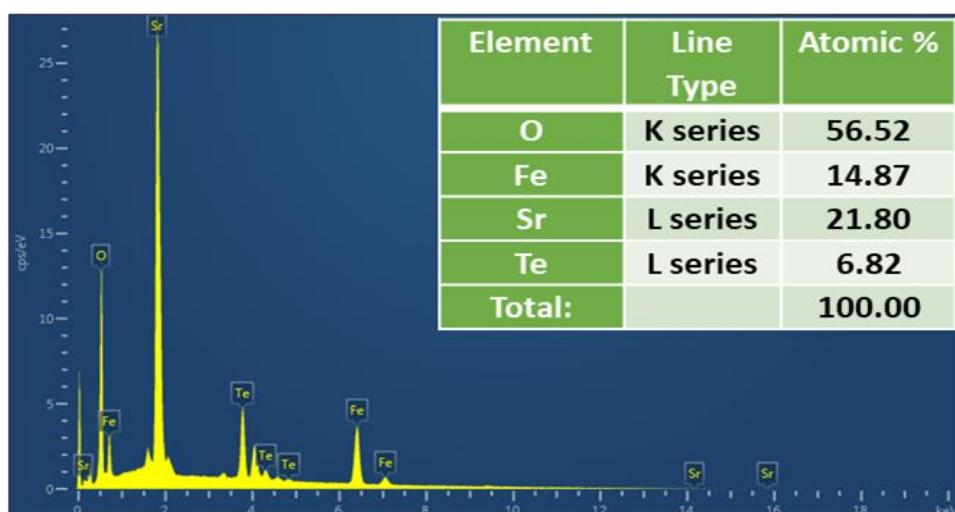
Slika D4. Strukture SNTO i SNWO.



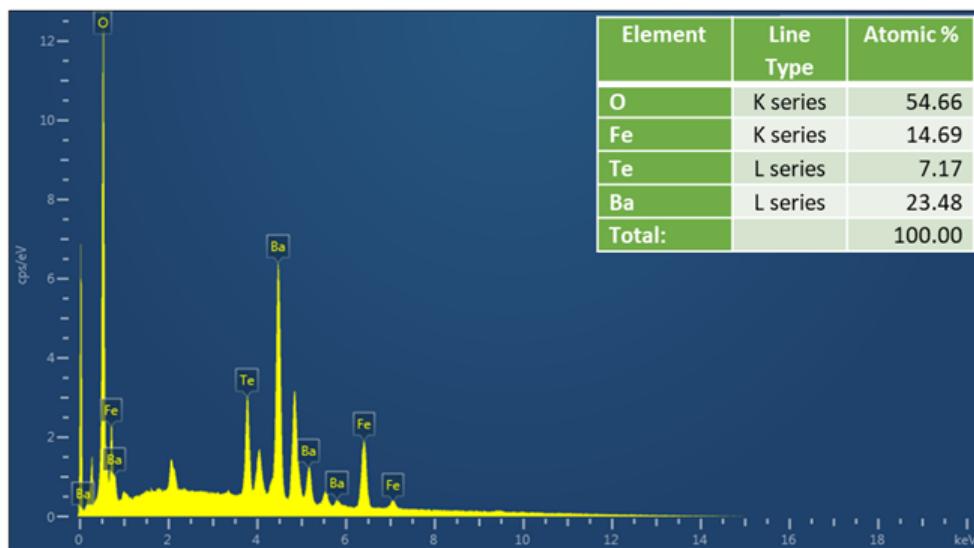
Slika D5. EDX spektar SFWO.



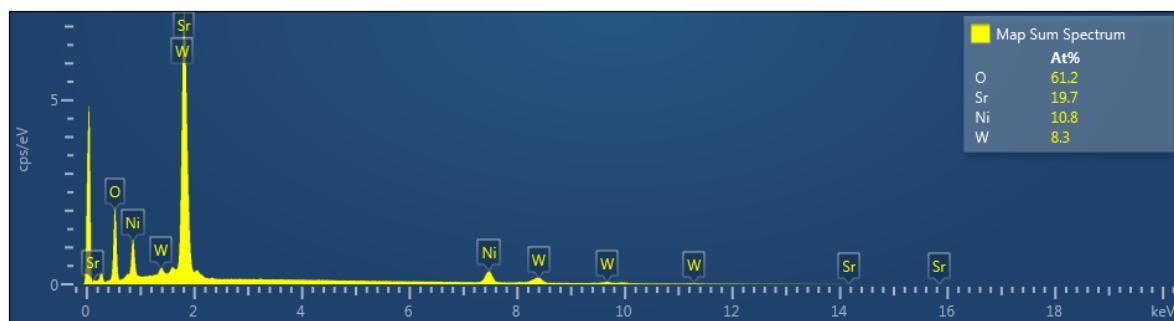
Slika D6. EDX spektar BFWO.



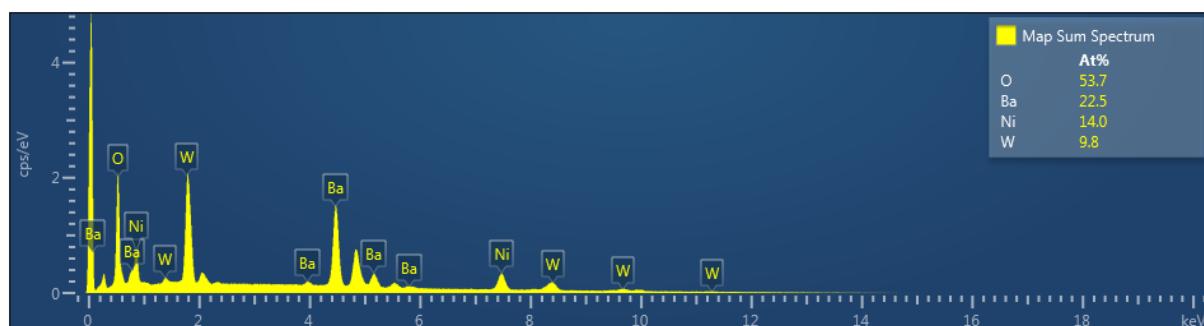
Slika D7. EDX spektar SFTO.



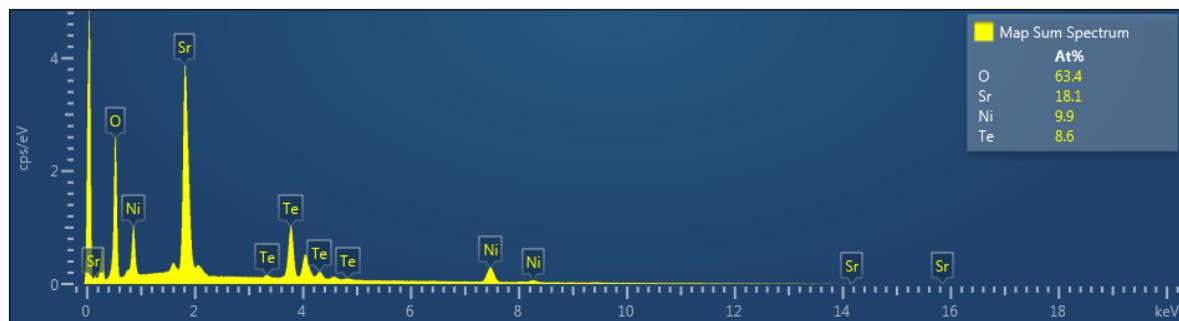
Slika D8. EDX spektar BFTO.



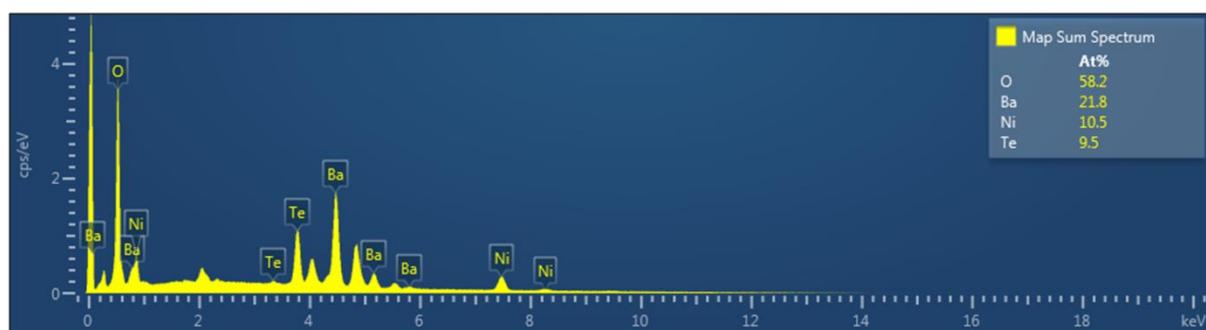
Slika D9. EDX spektar SNWO.



Slika D10. EDX spektar BNWO.



Slika D11. EDX spektar SNTO.



Slika D12. EDX spektar BNTO.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Jelena Bijelić rođena je 04.04.1993. u Vukovaru. Osnovnu školu završila je u Markušici 2008. godine, a srednju školu (I. gimnazija, opći smjer) u Osijeku 2012. godine. Iste je godine upisala Preddiplomski sveučilišni studij kemije na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, a potom i Diplomski sveučilišni studij kemije 2015. godine, smjer Anorganska i strukturalna kemija/Organska kemija i biokemija. Diplomirala je 17.08.2017. izradivši diplomski rad u sklopu HRZZ projekta „Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripravljenih metodama otopinske kemije“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Igora Đerđa, te stekla titulu magistre edukacije kemije. Na istom projektu se zaposlila 2018. godine u sklopu „Projekta razvoja karijera mladih istraživača-izobrazba novih doktora znanosti“ te upisala Poslijediplomski sveučilišni studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, smjer Anorganska i strukturalna kemija. Aktivno se usavršavala u inozemstvu, sudjelovala na međunarodnim i domaćim kongresima te u izvođenju nastave iz Opće fizike za studente kemije. Autorica je sedam znanstvenih radova objavljenih u znanstvenim časopisima indeksiranim u bazi Web of Science Core Collection. Aktivno sudjeluje u popularizaciji znanosti kroz aktivnosti Hrvatske zaklade za znanost i Odjela za kemiju. Govori tri strana jezika, aktivno engleski i španjolski te pasivno njemački.

Radovi objavljeni u CC časopisima:

1. **J. Bijelić**, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, Ž. Skoko, J. Popović, G. Štefanić, Z. Jagličić, S. Zellmer, T. Preller, G. Garnweitner, T. Đorđević, P. Cop, B. Smarsly, I. Djerdj (2019): Structural characterization and magnetic property determination of nanocrystalline $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ perovskites prepared by a modified aqueous sol-gel route. *Crystengcomm*, **21(2)**, 218-227.
2. A. Stanković, S. Šafranko, K. Jurišić, I. Balić, **J. Bijelić**, S. Jokić, M. Medvidović-Kosanović (2020): Investigation of system complexity and addition of vitamin C on calcium oxalate precipitation. *Chemical Papers*, **74**, 3279-3291.

3. **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, B. Marković, P. Cop, Y. Sun, S. Hajra, M. Sahu, J. Vukmirović, D. Marković, Á. Kukovecz, Z. Jagličić, B. M. Smarsly, I. Djerdj (2020): Rational Sol-Gel-Based Synthesis Design and Magnetic, Dielectric and Optical Properties Study of Nanocrystalline $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ Triple Perovskite. *Journal of Physical Chemistry C*, **124(23)**, 12794-12807.
4. **J. Bijelić**, D. Tatar, S. Hajra, M. Sahu, S. J. Kim, Z. Jagličić, I. Djerdj (2020): Nanocrystalline Antiferromagnetic High- κ Dielectric Sr_2NiMO_6 ($\text{M} = \text{Te}, \text{W}$) with Double Perovskite Structure Type. *Molecules*, **25(17)**, 3996.
5. **J. Bijelić**, D. Tatar, M. Sahu, Z. Jagličić, I. Djerdj (2021): Size reduction-induced properties modifications of antiferromagnetic dielectric nanocrystalline Ba_2NiMO_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Te}$) double perovskites. *Oxford Open Materials Science*, **1(1)**, 1-9.
6. M. Sahu, S. Hajra, **J. Bijelić**, I. Djerdj, H. J. Kim (2021): Triple Perovskites Based Triboelectric Nanogenerator: A Facile Method of Energy Harvesting and Self-Powered Information Generator // *Materials today: Energy*, **20**, 100639.
7. T. Balić, Z. Jagličić, E. Sadrollah, F. J. Litterst, M. Počkaj, D. Baabe, E. Kovač-Andrić, **J. Bijelić**, D. Gašo-Sokač, I. Djerdj (2021): Single Crystal Growth, Structural Characterization and Magnetic Properties Study of an Antiferromagnetic Trinuclear Iron(III) Acetate Complex with Uncoordinated Hexamine. *Inorganica Chimica Acta*, **520**, 120292.

Usmena i posterska priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. A. Stanković, S. Šafranko, K. Jurišić, I. Balić, **J. Bijelić**, S. Jokić, M. Medvidović-Kosanović. Effect of vitamin C and system complexity on the calcium oxalate precipitation. // Book of abstracts 18th Ružička days “Today Science-Tomorrow Industry”/Vukovar, Hrvatska, 2020. str. 52-52. (poster, međunarodna recenzija)
2. **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, P. Cop, Y. Sun, Á. Kukovecz, Z. Jagličić, S. Hajra, M. Sahu, B. Smarsly, I. Đerđ, The study of nanocrystalline

- ferrimagnetic semiconductor triple perovskite $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ prepared by sol-gel route. // Materials, Methods & Technologies/Burgas, Bugarska, 2020. str. 4-4. (poster, međunarodna recenzija)
3. I. Čorić, K. Janđel, **J. Bijelić**, E. Kovač-Andrić, Razvoj mehanokemijske metode za sintezu metalo-organskih mreža. // Book of abstracts 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry" / Book of abstracts 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry"/Vukovar, Hrvatska, 2020. str. 26-26. (poster, međunarodna recenzija)
4. D. Tatar, **J. Bijelić**, A. Ivanković, P. Cop, S. Werner, B. Smarsly, I. Đerđ, The effect of nanomaterial shape on formation of oxygen vacancies: non-doped and doped ceria. // Book of abstracts 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry"/Vukovar, Hrvatska, 2020. str. 56-56. (poster, međunarodna recenzija)
5. **J. Bijelić**, D. Tatar, A-M. Milardović, A. Vicić, A. Stanković, P. Cop, S. Werner, Z. Jagličić, B. Smarsly, I. Đerđ, Advantage of solution methods towards synthesis of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$. // Book of abstracts 18th Ružička days "Today Science-Tomorrow Industry"/Vukovar, Hrvatska, 2020. str. 21-21. (poster, međunarodna recenzija)
6. M. Sekulić, **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, P. Cop, B. Smarsly, I. Đerđ, An Aqueous Sol-Gel Synthesis of Double and Triple Perovskites with an $\text{A}_2\text{Ni}(\text{Te}/\text{W})\text{O}_6$ and $\text{A}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ Structure Type. // 2nd Young Scientist Days - Book of Abstracts/Osijek, Hrvatskam, 2019. str. 19-19. (predavanje, domaća recenzija)
7. **J. Bijelić**, A. Stanković, J. Popović, M. Bijelić, Ž. Skoko, P. Cop, B. Marković, Á. Kukovecz, Z. Jagličić, G. Garnweiter, Georg et al. Investigation of nanocrystalline tungsten- and tellurium-based double and triple perovskites prepared by solution chemistry methods. // To.Sca.Lake 3.0 Total Scattering for Nanotechnology - Program and Book of Abstracts/Como, Italija, 2019. str. 9-9. (predavanje, međunarodna recenzija)

8. **J. Bijelić**, A. Stanković M. Medvidović-Kosanović, P. Cop, Y. Sun, G. Beck, B. Marković, V. Srdić, Z. Jagličić, Á. Kukovecz et al. Structural Investigation of Triple Perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ and Determination of Magnetic, Dielectric and Optical Properties. // 26th Conference of the Serbian Crystallographic Society - Book of Abstracts/Srebrno Jezero, Srbija, 2019. str. 24-25. (predavanje, međunarodna recenzija)
9. I. Đerđ, **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, M. Sekulić, B. Marković, P. Cop, Y. Sun, Z. Jagličić, Á. Kukovecz et al. Aqueous citrate sol-gel synthesis and characterization of double $\text{A}_2\text{Ni}(\text{Te}, \text{W})\text{O}_6$ and triple $\text{A}_3(\text{Fe}, \text{Co})_2(\text{Te}, \text{W})\text{O}_9$ perovskites. // International Sol-Gel Conference - Next Generation Book of Abstracts/
St. Petersburg, Rusija, 2019. str. 222-222. (poster, međunarodna recenzija)
10. M. Sekulić, **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Korica, M. Samardžija, M. Medvidović-Kosanović, P. Cop, Y. Sun, B. Smarsly, I. Đerđ, Modifikacija vodene sol-gel metode za sintezu trostrukih perovskita tipa $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Te}, \text{Mo}$). // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka/Zagreb, Hrvatska, 2019. str. 52-52. (poster, domaća recenzija)
11. D. Goman, **J. Bijelić**, A. Stanković, M. Medvidović-Kosanović, R. Basara, P. Cop, B. Smarsly, I. Đerđ, Optimizacija hidrotermalne metode pri sintezi složenih metalnih oksida na bazi molibdена. // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka/Zagreb, Hrvatska 2019. str. 56-56. (poster, domaća recenzija)
12. F. Bolić, **J. Bijelić**, A. Stanković, P. Cop, B. Smarsly, I. Đerđ, Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida. // Šesti simpozij studenata kemičara - SiSK6 - Knjiga sažetaka/Zagreb, Hrvatska, 2019. str. 39-39. (predavanje, domaća recenzija)
13. F. Bolić, **J. Bijelić**, A. Stanković, P. Cop, B. Smarsly, I. Đerđ, Sinteza bez otapala trostrukog perovskita $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ uz pomoć planetarnog kugličnog mlina. // I.

Student Congress on Materials Engineering - eSKIM 2019 - Book of Abstracts/
Zagreb, Hrvatska, 2019. str. 36-36. (poster, međunarodna recenzija)

14. B. Matasović, E. Kovač-Andrić, **J. Bijelić**, M. Terzić, Effects Of Particulate Matter On The Ecosystem Of Kopački Rit. // Water for All 2019 - Book of Abstracts/Osijek, Hrvatska, 2019. str. 139-139. (poster, međunarodna recenzija)
15. **J. Bijelić**, A. Stanković, E. Kovač- Andrić, B. Marković, M. Bijelić, J. Popović, Ž. Skoko, G. Štefanić, Z. Jagličić, P. Cop, Pascal et al. Investigation of nanocrystalline tungsten- and tellurium-based triple perovskites. // 26th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers with international participation and 4th Symposium Vladimir Prelog - Book of Abstracts/Šibenik, Hrvatska, 2019. str. 98-98. (poster, međunarodna recenzija)
16. V. Babić-Ivančić, S. Šafranko, K. Jurišić, **J. Bijelić**, S. Jokić, A. Stanković, M. Medvidović- Kosanović, Utjecaj kompleksnosti sustava na taloženje kalcijeva oksalata u laboratorijskim uvjetima. // 13. Osječki urološki dani 5. Sekcija medicinskih sestara i tehničara urologije i nefrologije/Osijek, Hrvatska 2019. str. 31-31. (pozvano predavanje, domaća recenzija)
17. B. Marković, **J. Bijelić**, A. Stanković, D. Goman, M. Medvidović- Kosanović, P. Cop, Y. Sun, Z. Jagličić, Á. Kukovecz, B. Smarsly, I. Đerđ, Hydrothermal synthesis and structural investigation of perovskite-like mixed oxides of manganese with tungsten or tellurium. // American-Chemical-Society (ACS) National Meeting and Exposition - Chemistry & Water/San Diego, SAD, 2019. str. 104-104. (poster, međunarodna recenzija)
18. **J. Bijelić**, I. Đerđ, S. Urban, P. Dolcet, L. Chen, M. Moller, S. Gross, P. J. Klar, Á. Kukovecz, B. Smarsly, H. Over, Oxygen-induced structural transformation of pyrochlore $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ to the $\kappa\text{-}\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ phase // 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience - SIWAN8 - Book of Abstracts/Szeged, Mađarska, 2018. str. 91-91 (poster, međunarodna recenzija)

19. I. Đerđ, **J. Bijelić**, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, Ž. Skoko, J. Popović, G. Štefanić, Z. Jagličić et al. Structural characterization and magnetic properties determination of nanocrystalline $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ perovskites prepared by the modified aqueous sol-gel route // 7th EuCheMS Chemistry Congress - Book of Abstracts/Liverpool, UK, 2018. str. 104-104 (poster, međunarodna recenzija)
20. I. Đerđ, **J. Bijelić**, C. Li, B. Smarsly, H. Over, Shape-Controlled Synthesis of CeO_2 Nanoparticles: Effects of Different Precursors on the Formation of Oxygen Vacancies ; Stability and Activity in the Catalyzed Oxidation Reaction // 20th Annual conference of the Materials Research Society of Serbia - YUCOMAT 2018 - Programme and the Book of Abstracts/Herceg Novi, Crna Gora, 2018. str. 117-117 (poster, međunarodna recenzija)
21. P. Živković, M. Korica, **J. Bijelić**, I. Đerđ, Degradation of Congo Red (CR) Catayzed by Nanostructured ceria // Book of Abstracts ; 1st International Students` GREEN Conference/Osijek, Hrvatska, 2018. str. 212-212 (poster, međunarodna recenzija)
22. I. Đerđ, **J. Bijelić**, C. Li, B. Smarsly, H. Over, Shape-Controlled Synthesis of CeO_2 Nanoparticles: Effects of Different Precursors on the Formation of Oxygen Vacancies // 25th Conference of the Serbian Crystallographic Society - Book of Abstracts/Bajina Bašta, Srbija, 2018. str. 104-105 (poster, međunarodna recenzija)
23. **J. Bijelić**, A. Stanković, B. Matasović, B. Marković, M. Bijelić, G. Štefanić, Ž. Skoko, Z. Jagličić, S. Zellmer, T. Preller al. Modified aqueous sol-gel route towards quaternary metal oxides containing tungsten // 1st Young Scientist Day – PhD Conference – Book of Abstracts /Osijek, Hrvatska, 2018. str. 21-21 (predavanje, domaća recenzija)
24. M. Korica, **J. Bijelić**, I. Đerđ, Učinkovito uklanjanje fosfata i kongo crveno sintetskog bojila iz otpadnih voda // 7th International Scientific and Professional Conference - Water for All - Book of Abstracts/Osijek, Hrvatska, 2017. str. 98-98 (poster, međunarodna recenzija)

25. I. Đerđ, B. Marković, **J. Bijelić**, N. Filipović, B. Matasović, E. Kovač-Andrić, J. Popović, Ž. Skoko, Z. Jagličić, D. Pajić et al. Aqueous sol-gel route toward selected quaternary metal oxides with single and double perovskite-type structure containing tellurium or tungsten // Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society, Washington DC, SAD, 2017. 524, 1 (poster, međunarodna recenzija)
26. **J. Bijelić**, B. Marković, A. Stanković, B. Matasović, E. Kovač-Andrić, T. Đorđević, M. Bijelić, I. Đerđ, Modified Aqueous Sol-Gel Route towards Complex Metal Oxides Containing Tungsten // Book of Abstracts 24th Conference of the Serbian Crystallographic Society/Vršac, Srbija, 2017. str. 36-37 (poster, međunarodna recenzija)
27. **J. Bijelić**, T. Balić, B. Marković, Utjecaj pH vrijednosti na nastanak različitih struktura kompleksnih spojeva kinurenske kiseline s cinkom // 3. Simpozij studenata kemičara - Knjiga sažetaka /Zagreb, Hrvatska, 2016. str. 30-30 (predavanje, domaća recenzija)