

# Strukturna i električna svojstva željeznih fosfatnih stakala

---

Žuvela, Nedjeljko

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:943353>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



# Strukturna i električna svojstva željeznih fosfatnih stakala

---

Žuvela, Nedjeljko

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:943353>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-17**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET**  
**MATEMATIČKI ODSJEK**

Nedjeljko Žuvela

**STRUKTURNA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA ŽELJEZNIH  
FOSFATNIH STAKALA**

Diplomski rad

Voditelj rada:  
doc. dr. sc. Željko Skoko

Zagreb, veljača 2020.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana \_\_\_\_\_ pred nastavničkim povjerenstvom u sastavu:

1. \_\_\_\_\_, predsjednik

2. \_\_\_\_\_, član

3. \_\_\_\_\_, član

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom \_\_\_\_\_ .

Potpisi članova povjerenstva:

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Zahvaljujem doc. dr. sc. Željku Skoki na uloženom vremenu i mentorstvu. Mojoj ženi Gorani i punici Sanji Tomić na pomoći oko diplomskog rada. Cijeloj mojoj obitelji na strpljivosti i razumijevanju za vrijeme trajanja studija.

## Sadržaj

<b>Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Staklo.....</b>	<b>2</b>
1. 1. Povijest stakala.....	2
1. 2. Općenito o staklima .....	3
1. 3. Fosfatna stakla .....	5
1. 4. Metalna stakla.....	7
1. 5. Željezna fosfatna stakla.....	8
1. 6. Rendgenska difrakcija .....	9
1. 6. 1. Millerovi indeksi .....	14
1. 6. 2. Rendgenski difraktometar.....	15
1. 7. Elektronska mikroskopija .....	16
1. 7. 1. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) .....	17
<b>2. Željezna fosfatna stakla.....</b>	<b>19</b>
2. 1. Fosfatna stakla .....	19
2. 2. Materijali i metode;.....	21
2. 3. Karakterizacija staklokeramike.....	24
2. 4. Struktura željeznih fosfatnih stakala.....	25
2. 5. Određivanje udjela kristalne faze .....	31
2. 6. Mikroskopska analiza .....	32
2. 7. Zaključak.....	34
<b>Literatura .....</b>	<b>35</b>
<b>Sažetak .....</b>	<b>41</b>
<b>Summary.....</b>	<b>42</b>
<b>Životopis .....</b>	<b>43</b>

# Uvod

Prvo ručno rađeno staklo napravljeno je prije više od 5500 godina,. Od tada do danas, staklo je jedan od materijala koji je svoju primjenu našao u gotovo svim područjima života. U posljednjih 150. godina otkrivena su nove vrste stakala koje imaju najrazličitija svojstva, a s time i još veću primjenu u znanosti i industriji.

Željezna fosfatna stakla su posebno zanimljiva zbog mogućnosti njihove primjene kod skladištenja nuklearnog otpada. Mogućnost skladištenja otpada u velikoj mjeri ovisi o stupnju kristalizacije te faznom sastavu stakala koja se koriste za njegovu pohranu. Pretpostavka naših istraživanja je bila da će se struktura željeznih fosfatnih stakala, molnog sastava  $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ , mijenjati ovisno o uvjetima termičke obrade, konkretno ovisno o temperaturi obrade i vremenu obrade. Poznato je da materijali kristaliziraju s višom temperaturom obrade, a kod željeznih stakala da se povećava i broj faza prisutnih u uzorku s višom temperaturom i duljim vremenom termičke obrade.

Zato je obavljen niz eksperimenata gdje se struktura željeznih fosfatnih stakala sastava  $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  istraživala osnovnim strukturnim metodama, rendgenskom difrakcijom u polikristalu i pretražnom elektronskom mikroskopijom, u ovisnosti o temperaturi grijanja i duljini termičke obrade. Dobiveni rezultati su prikazani u ovom diplomskom radu.

# 1. Staklo

## 1. 1. Povijest stakala.

Prva poznata stakla datiraju još iz prapovijesti, a riječ je o staklima nastalim u prirodi. Za nastanak stakla u prirodi potrebno je da dođe do taljenja kvarcnog pijeska, što može biti inicirano udarom groma ili meteorita, odnosno erupcijom vulkana. Nakon toga nastala taljevina se ohladi i nastaje neka vrsta „stvrđnute tekućine“. Takva stakla, ovisno o porijeklu nastanka, zovemo fulgurit – kao posljedica udar groma, tektit – pada meteorita ili opsidijan – zbog erupcije vulkana. Već su ljudi u neolitiku uvidjeli odlična svojstva stakla i koristili ih za izradu raznih alata.

Prva ručno rađena stakla nastala su oko 3500. godina prije Krista na području Egipta, Mezopotamije i Sirije [1]. Ta stakla su mutna i neprozirna, a služila su uglavnom za ukrase i nakit. Oko 1500. godine prije Krista Egipćani su počeli proizvoditi šuplje staklene posude koje su im služile za čuvanje ulja ili masti. Neke od tih posuda i danas se nalaze u muzejima. Prvi pisani trag recepture za dobivanje stakla potječe iz knjižnice asirskog kralja Asurbanipala 658. god. pr. Kr. Ta receptura se više-manje i danas koristi. Veliki napredak u proizvodnji stakla dogodio se oko 100. god. pr. Kr. izumom lule za puhanje stakla. Stotinjak godina kasnije tehnikom puhanja u Rimskom carstvu su izrađivali luksuzne predmete od stakla jako tankih stijenki različitih oblika. Iz Rimskog carstva staklo se raširilo cijelom Europom. 1688. god. Izrađena su prva stakla valjanjem na ravnoj podlozi. Na taj način dobivena su ravna zrcala. Također krajem 17. st. uvođenjem olova u proizvodni proces dobiva se staklo veće prozirnosti. To je pridonijelo razvoju astronomije, mikroskopa i kvalitetnih ogledala. Friedrich Siemen je 1867. godine postavio temelje industrijskoj proizvodnji stakla i staklene ambalaže. Izumio je prva kadnu peć za kontinuirano taljenje stakla. Prva veća industrijska proizvodnja staklenih proizvoda, dogodio se 1903. god. u SAD kada M. Owens predstavlja automatski stroj za puhanje stakla. Zahvaljujući Owensovu izumu, počele su se graditi automatizirane staklane.

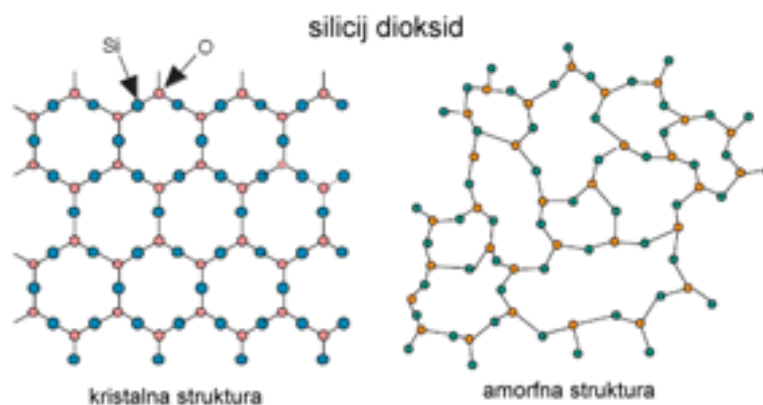


Između 1953. i 1957., sir Alastair Pilkington i Kenneth Bickerstaff razvili su revolucionarni „float“ proces proizvodnje stakla, prvu uspješnu komercijalnu aplikaciju za formiranje kontinuirane vrpce od stakla pomoću kaljene kupke od rastaljenog stakla koja neometano teče pod utjecajem gravitacije [2]. Glavne sirovine za dobivanje stakla, u današnje vrijeme, su soda, vapnenac i kvarcni pijesak zajedno s malom količinom aditiva (~ 72% SiO<sub>2</sub>, ~14% Na<sub>2</sub>O, ~11% CaO i ~3% aditiva) pri čemu se taljenje odvija na oko 1500 °C [3].

## 1. 2. Općenito o staklima

Staklo definiramo kao čvrstu, prozirnu i tvrdnu amorfnu tvar dobivenu taljenjem i hlađenjem minerala. Za razliku od kristalnih struktura kod kojih je prisutna uređenost odnosno periodičnost kristalne rešetke, na makroskopskoj skali, amorfne strukture su neuređene [3].

Glavna razlika uređenosti atoma i iona u kristalnim strukturama i amornim strukturama prikazana je na slici 1.

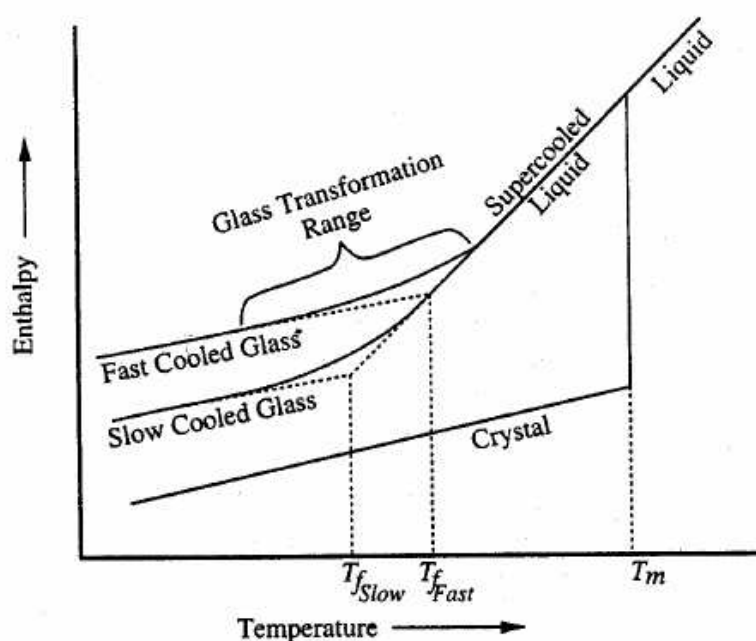


Slika 1. Raspored atoma i iona u kristalnim i amornim strukturama [4].

Sama stakla dijelimo na više vrsta. Najčešće se koriste: komercijalno staklo, staklena vlakna, olovno staklo i borosilikatno staklo. U upotrebi su također staklo keramika, aluminij–silikatna stakla, optička stakla, halogenidna stakla, fosfatna stakla itd.

Najčešće metode nastajanja tehničkim metodama su postupci: hlađenje iz taline, naglo hlađenje taline uz tlak, sol-gel procesom, kondenzacijom para, mljevenjem kristala uz pritisak.

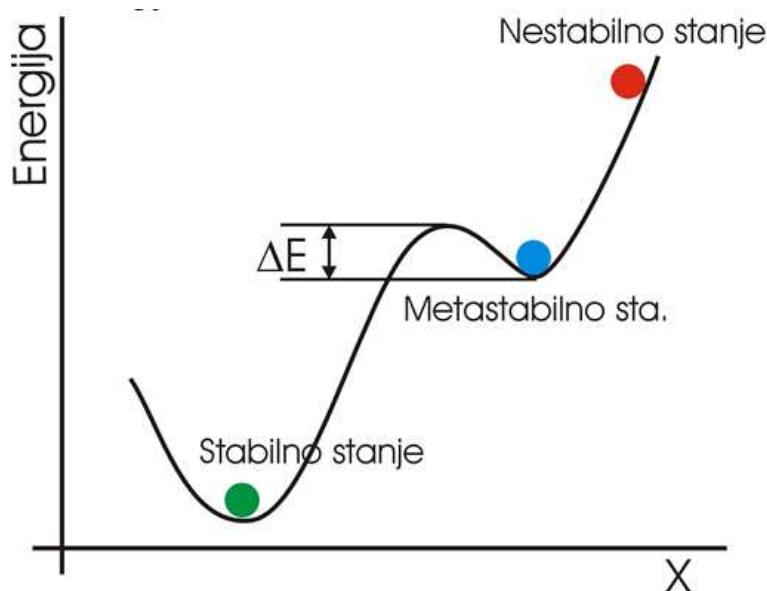
Povijesno gledajući, stakla nastaju naglim hlađenjem taline i skrućivanjem bez pojave kristalizacije. Kako bi se izbjeglo pravilno razmještanje atoma u uređeni (kristalni) oblik i tako dobio amorfni materijal, hlađenje mora biti dovoljno brzo.



Slika 2. ovisnost entalpije o temperaturi [5].

Na slici 2 je prikazan prijelaz iz krutog u tekuće stanje, za brzo hlađeno staklo, sporo hlađeno taklo i kristalni materijal [5]. U slučaju brzo i sporo hlađenog stakla imamo fazni prijelaz drugog reda, tj. prijelaz iz tekućeg u kruto stanje je kontinuiran, nema oštrog prijelaza ( $dH/dT$  je glatka funkcija). U slučaju prijelaza kristalnog materijala iz krutog u tekuće stanje, postoji diskonuitet pri prijelazu, odnosno krivulja koja opisuje ovisnost entalpije o temperaturi je u točki pretvorbe faze (agregatnog stanja sustava) diskontinuirana ( $dH/dT$  nije glatka funkcija).

Kristali na temperaturi ispod temperature taljenja i tekućine na temperaturi iznad  $T_m$  su u stabilnom stanju. Ako su promjene tih stanja male dolazi do njihovog prijelaza u nestabilno stanje iz kojeg se spontano vraćaju u stabilno stanje. Ako se sporim hlađenje temperatura tekućinu spusti ispod  $T_m$ , a pri tom ne dođe do kristalizacije, govorimo o metastabilnom stanju (metastabilnost je stanje sustava u kojem on ima višu energiju od one koju zahtjeva stabilno stanje, a ipak nije u nestabilnom stanju). Za razliku od prijelaza iz nestabilnog u stabilno stanje, prijelaz iz metastabilnog u stabilno stanje nije spontan već je potrebna energija aktivacije čiji iznos odgovara energiji barijere prijelaza (slika 3).



Slika 3. Stabilno, metastabilno i nestabilno stanje

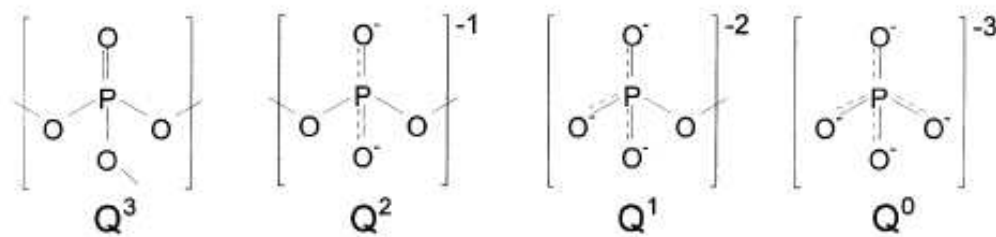
Na slici 2 prikazana su dva načina hlađenja tekućina (iz kojih nastaje staklo), brzo i sporo hlađenje. Za dobivanje metastabilnih stanja koristi se brzo hlađenje. Takve strukture imaju puno bolje osobine nego ravnotežne strukture.

### 1. 3. Fosfatna stakla

Fosfatna stakla se istražuju posljednjih 100 do 150 godina. Prva upotreba bila im je za akromatske optičke elemente i elemente koji su prozirni (transparentni) za

ultraljubičasto svjetlo. Prednost nad silikatno baziranim staklima je mala disperzija i visok indeks loma. Ali, zbog jako slabe kemijske trajnosti upotreba prvih fosfatnih stakala je bila jako ograničena. U drugom djelu 20. stoljeća obnavlja se interes za fosfate, zbog njihove široke primjene u industriji [6]. Osobito su se bitni pokazali za razvoj lasera velike snage. Uočeno je da dodatkom manje od 30% metalnih oksida dolazi do značajnog poboljšanja kemijske stabilnosti stakla (klasična fosfatna stakla su higroskopna i kemijski nestabilna). To otkriće omogućilo je veliki napredak u istraživanju jer je smanjilo problem koji nastaju zbog higroskopnosti  $P_2O_5$  koji je jedan od klasičnih sastojaka stakla (tu su još  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  i  $B_2O_3$ ). Kroz to vrijeme stakla su ušla u gotovo sva područja života i znanosti.

Osnovni građevni element za kristalne i amorfne fosfate su fosfatni – tetraedri nastali  $sp^3$  hibridizacijom koja uključuje elektrone iz treće ljuske ( $3s^2 3p^3$ ) [7]. Tijekom stvaranja veza peti elektron se prebacuje u  $3d$  orbitalu gdje se formira snažna  $\pi$ -vezana molekularna orbitala s  $2p$  elektronima kisika. Ovi tetraedarski građevni blokovi se povezuju kovalentnim vezanjem, premošćivanjem kisika, pri čemu, ovisno o načinu povezivanja nastaju razni fosfatni anioni. Ti fosfatni tetraedri klasificirani su korištenjem  $Q^i$  terminologije, gdje, 'i' predstavlja broj 'premošćivanja kisika' po tetraedru (broj kisika koji su kovalentno povezani s kisicima iz susjednih gradivnih blokova). Mreža fosfatnih stakala može se klasificirati na temelju omjera kisika i fosfora u njihovoj staklenoj kompoziciji. Fosfatna stakla kreću se od umrežene mreže  $Q^3$  tetraedra do polimera kao metafosfatno staklo koje se sastoji od  $Q^2$  tetraedra te invertiranih stakala baziranih na malim fosfatnim anionima  $Q^1$  i  $Q^0$ . Priroda fosfatnih aniona ovisi o množinskom omjeru  $[O]/[P]$ , a također o molnom omjeru modifikatora stakla (oksidi alkalijskih ili zemnoalkalnih metala) dodanih tijekom pripreme stakla [7].



Slika 4. Shematski prikaz  $Q^i$  vrsta [7].

$Q^3$  – sastoji se od tri prenosna kisika i jednog neprenosnog kisika po fosforu;

$Q^2$  - sastoji se od dva prenosna kisika i dva neprenosna kisika po fosforu;

$Q^1$  - sastoji se od jednog prenosnog kisika i tri neprenosna kisika po fosforu;

$Q^0$ - sastoji se od nula prenosnog kisika i četiri neprenosna kisika po fosforu;

## 1. 4. Metalna stakla

Premda metalna stakla svrstavamo u stakla, ona se po svojim sastavima razlikuju od klasičnog poimanja stakla. Možemo reći da su metalna stakla neka vrsta metastabilnih metalnih materijala, koji se pretežito sastoje od metalnih elemenata (70%-80% je udio metalnih elemenata). Imaju karakteristike stakla, metala, tekućina i krutih materijala. Metalna stakla izgledom podsjećaju na metale, također poput metala provode toplinu i električnu struju, ali su puno čvršća od većinu metala (mogu podnijeti puno veće sile bez da se deformiraju). Također imaju odličnu mogućnost primanja i otpuštanja elastične potencijalne energije, otporni su na koroziju i lako se oblikuju. Zbog navedenih svojstava nalaze veliku primjenu u svim granama znanosti i industrije.

Prva metalna stakla proizvedena su kombinacijom zlata i silicija. Ali njihova upotreba je bila jako ograničena nemogućnosti proizvodnje stakla veće debljine od  $10^{-7}$  m. Razvojem metalnih stakla otkrilo se kako kombinacije nekoliko različitih metala, koji se lagano miješaju ali teže kristaliziraju, obično zbog velike razlike u veličinama atoma, dobivaju materijali koji se sporije hlade pa samim time mogu biti puno deblji (do nekoliko centimetara).

## 1. 5. Željezna fosfatna stakla

Kako smo već i ranije spomenuli, dodavanje oksida metala povećava se kemijska stabilnost fosfatnih stakla. Istraživanja su pokazala da su osobito efikasni oksidi prijelaznih metala, npr. Mo, Ni, Ag, Au, Zn i Fe.[8] U posljednje vrijeme željezna fosfatna stakla se više koriste u svrhu pohrane nuklearnog otpada. Trenutno se nuklearni otpad imobilizira procesom zvanim *vitrifikacija*. Taj postupak podrazumijeva otapanje otpada u visokotemperaturnim pećima čime se dobiva taljevina koja se zatim hladi i dobiva kemijski trajno stabilno staklo koje se zatim može pohraniti na dugi vremenski period. Ovoj proces je međunarodno prihvaćen i smatra se da to najbolja tehnologija koju trenutno imamo na raspolaganju. Borosilikatna stakla se zbog njihove stabilnosti koriste za vitrifikaciju nuklearnog otpada u cijelom svijetu. Borosilikatna stakla su vrlo učinkovita u skladištenju nuklearnog otpada koji ima relativno jednostavan sastav. No, kako sastav nuklearnog goriva postaje sve kompleksniji pojavila se potreba za alternativnim staklima različitog sastava. Veliki dio nuklearnog otpada sadrži komponente koje su lako hlapljive, poput sulfata, cezija, halida (F, Cl i I), te oksida poput  $\text{CrO}_3$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  i teških metala (Mo, Zr, Pu, Pd) koji se ili kemijski nekompatibilni (dolazi do separacije faza) ili se teško otapaju u borosilikatnim staklima. Zbog tih razloga oni mogu pohranjivati samo malene količine otpada čime se povećava ukupni volumen otpada a samim time ukupno vrijeme i cijena vitrifikacije.

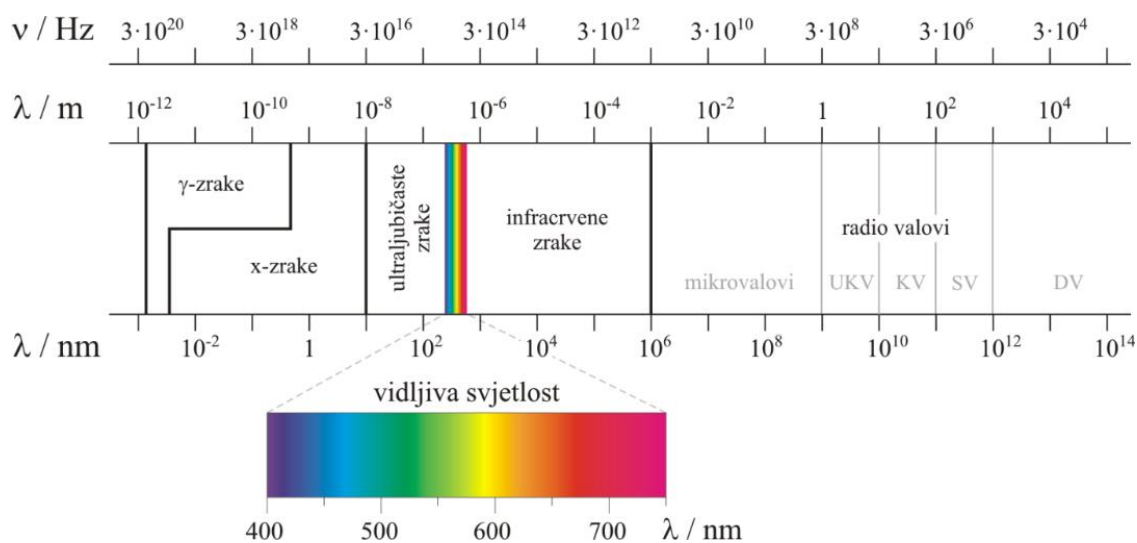
Za fosfatna stakla, koja su prvobitno bila razmatrana za vitrifikaciju otpada, se smatralo da imaju inferiornu kemijsku trajnost. No, već više od stoljeća visokokvalitetna optička fosfatna stakla se komercijalno proizvode. Dodavanjem aluminij oksida ili sličnih oksida, posebice željezo oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fosfatnim staklima njihova trajnost se uvelike povećava. Pokazalo se da dodavanje olovo i željezo oksida uvelike povećava trajnost fosfatnih stakala. Željezna fosfatna stakla se već u velikoj mjeri koriste za vitrifikaciju nuklearnog otpada u SAD-u, Rusiji, Francuskoj, Velikoj Britaniji, Brazilu, Japanu, Koreji, Indiji, Njemačkoj, Kini i Slovačkoj. Budući da željezna fosfatna stakla predstavljaju veliki potencijal u pohrani nuklearnog otpada obavlja se veliki broj istraživanja njihovih svojstava a u ovom diplomskom je prikazano istraživanje strukture željeznih fosfatnih

stakala koja su toplinski tretirana na različitim temperaturama i različitim vremenima i istraživana je utjecaj tih faktora na kristalizaciju stakala.

## 1. 6. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija je metoda analize koja je temelji na difrakciji, odnosno ogibu, rendgenskih (X-zraka) na elektronskom oblaku uzorka i primjenjuje se u različitim područjima istraživanja. Najčešća upotreba rendgenske difrakcije je pri istraživanju kristalnih struktura, kvantitativne analize faznog sustava, veličine kristala i mikro deformacija, a koristi se i za otkrivanje defekata u uzorku, karakterizaciju polimorfnih struktura, te u analizi amorfni materijala. Većina materijala sastavljena je od sitnih kristala, poput pijeska. Svaki od tih kristala sastoji se od pravilno raspoređenih atoma, a svaki od atoma sastoji se od jezgre okružene s oblakom elektrona. Pravilni raspored atoma u kristalu podrazumijeva periodičko ponavljanje njihovog rasporeda u prostoru. Drugim riječima čine prostornu rešetku sazdanu od niza jediničnih kristalnih ćelija. Kažemo da je struktura kristala poznata ako je poznat položaj i vrsta atoma u jediničnoj ćeliji.

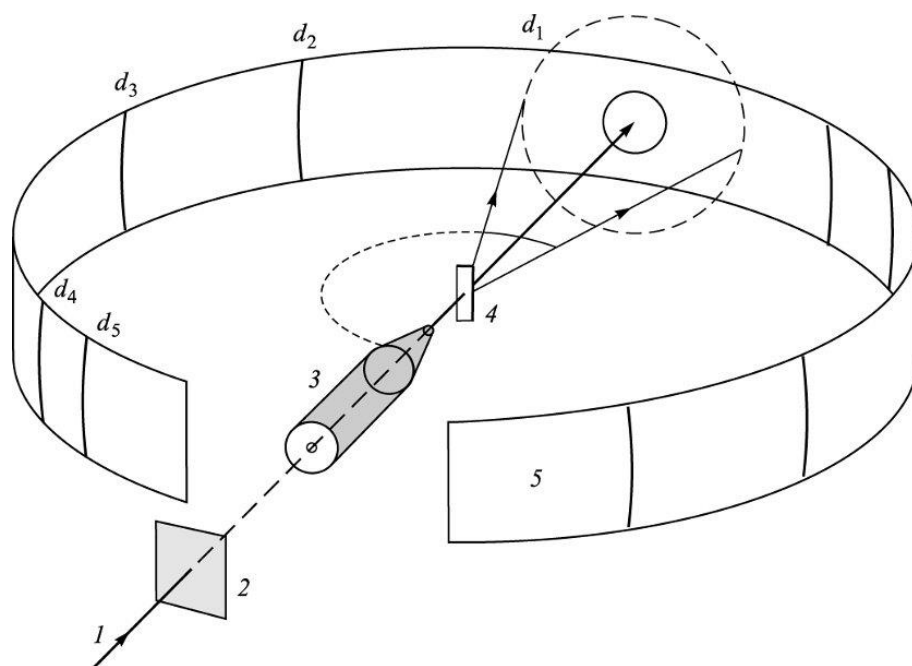
Rendgenske zrake su visokoenergetsko elektromagnetsko zračenje s valnom duljinom  $\lambda$  raspona od  $10^{-12}\text{m}$  do  $10^{-8}\text{m}$ . Za istraživanje strukture materijala najčešće se koriste rendgenske zrake valne duljine od oko  $1\text{\AA}$  ( $10^{-10}\text{m}$ ) budući da to odgovara udaljenostima atoma u molekulama i kristalima.



Slika 5. Spektar elektromagnetskog zračenja [9]

U eksperimentu s rendgenskom difrakcijom, uzorak (najčešće je to kristal) je smješten u središtu instrumenta, tj. između izvora pobude (rendgenske cijevi) i detektora koji se sinkronizirano pokreću. Pri prolazu kroz kristal rendgenske zrake pobuđuju atome kristala na emisiju sekundarnih rendgenskih zraka, koje zbog periodičnosti rešetke međusobno interferiraju, što rezultira pojačavanjem signala, odnosno maksimumima ogibnih zraka. Ako su valovi rendgenskih zraka izvan faze signal se gubi, to se zove destruktivna interferencija. Do emisija sekundarnih rendgenskih zraka dolazi nakon što ih apsorbiraju elektroni atoma u uzorku. Količina apsorbirane energije nije dovoljna za izbacivanje elektrona iz orbitala već samo za njihovu pobudu. Prijelazom iz tog pobuđenog energetskog stanja elektroni emitiraju sekundarne rendgenskih zraka čija energija odgovara energiji pobude. Taj proces naziva se elastično raspršenje [10].



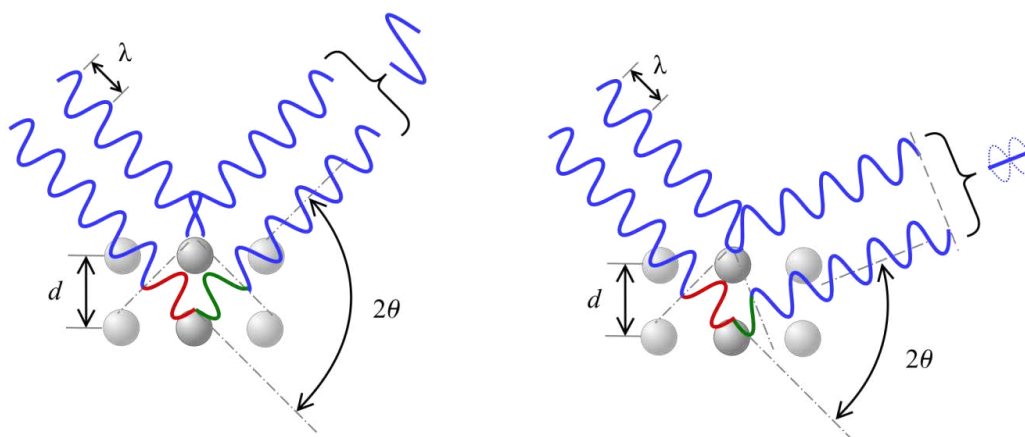


Slika 6. Snimanje uzorka rendgenskim (X-) zrakama: 1. upadni snop rendgenskih zraka, 2. filtar, 3. kolimator, 4. uzorak, 5. fotografski film; d difrakcijske linije [10].

Iz smjera ogibnih zraka (položaja difrakcijskih maksimuma) može se odrediti veličina i geometrija elementarne ćelije kristala. Na temelju intenziteta detektiranog zračenja određuje se gustoća kristala, a poznavanjem relativne molekulske mase, broj molekula. Nadalje, mjerenjem intenziteta ogibnih zraka i određivanjem elemenata simetrije kristala može se izračunati položaj atoma i tako utvrditi kristalna i molekularna struktura.

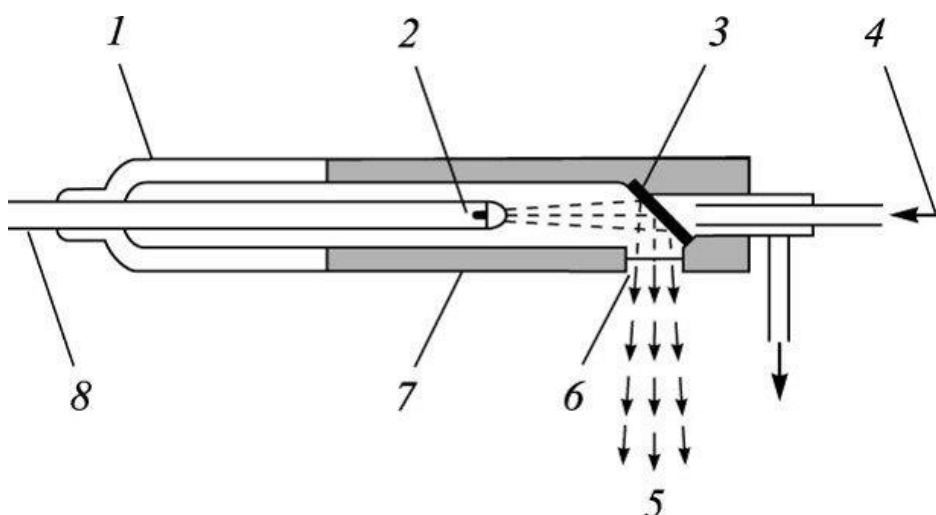
U kristalu, pravilna raspodjele atoma tvore različite ravnine razdvojene dobro definiranim udaljenostima ( $\mathbf{d}$ ). Kad se atomi u ravnini izlože rendgenskim zrakama dolazi do njihovog raspršenja, koje zbog pravilnog rasporeda atoma, pod specifičnim kutovima, snažno interferira što rezultira maksimuma signala. Kut između ulaznog i raspršenog vala (snopa) zove se  $2\theta$ . Kako bi došlo do konstruktivne interferencije raspršeni valovi moraju biti u fazi (što znači da razlika njihovih puteva mora odgovarati cjelobrojnom umnošku valnih duljina). Relacija koja povezuje kut defrakcije i udaljenost između atoma zove se Braggov zakon. Braggov zakon nam govori o kutu difrakcijskog maksimuma nastalog rendgenskom difrakcijom u kristalu, a glasi:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Za ovaj

zakon otac i sin, Sir Wiliam Henry i Wiliam Lawrence Bragg dobili su Nobelovu nagradu 1915. godine. Osim za elektromagnetsko zračenje Braggov zakon vrijedi i za elektronsku i neutronska difrakciju.



Slika 7. Raspršenje upadnog zračenja valne duljine  $\lambda$  pod kutem  $\theta$  na pravilno raspoređenim atomima. Slika lijevo prikazuje konstruktivnu, a slika desno destruktivnu interferenciju [11].

Kao izvor rendgenskog zračenja najčešće se koristi rendgenska cijev (slika 8), a u novije vrijeme sve češće sinkrotron.

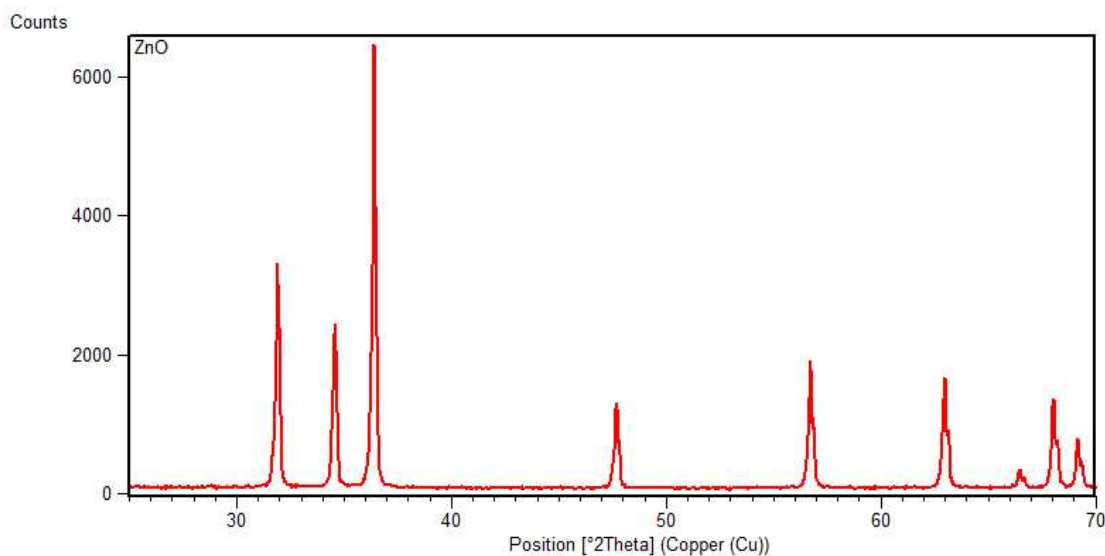


Slika 8. Rendgenska cijev - 1. stakleni izolator, 2. zaslon za fokusiranje, 3. antikatoda (anoda), 4. voda za hlađenje, 5. rendgenske zrake, 6. prozor, 7. metalno kućište, 8. Katoda [12].

Za potrebu ovo diplomskog, koristili smo metodu rendgenske difrakcije u polikristalu. Polikristal je idealan uzorak za proučavati jer ga je jednostavno proizvesti i koristiti, za razliku od monokristala koje je puno kompliciranije sintetizirati.

Mjerenje se izvodi tako da se uzorak, u obliku polikristala, stavi u nosač uzorka te se podese uvjeti snimanja: početni kut, konačni kut, veličina koraka te vrijeme snimanja po koraku. U našem slučaju početni kut je bio  $2\Theta=10^\circ$  a konačni kut  $2\Theta=70^\circ$ . Veličina koraka je bila  $0.02^\circ$  a vrijeme snimanja po koraku 1 s. Osim mogućnosti snimanja na sobnoj temperaturi, ovaj difraktometar može snimati na niskoj temperaturi (do 80 K) te povišenoj temperaturi (do 600 K). Uz visokotemperaturni dodatak temperatura snimanja može se dizati do 1500 K. Ova mogućnost je izvrsna za praćenje faznih pretvorbi izazvanih promjenom temperature, ali i za proučavanje fizički značajnih svojstava koje se dešavaju pri niskim temperaturama, npr. supravodljivosti. Samo mjerenje traje u prosjeku 1 h a podaci se mogu eksportirati u ASCII obliku i zatim učitati u neki program za grafički prikaz.

Tipična difrakcijska snimka prikazana je na slici 9.



Slika 9. Difrakcijska slika cink oksida (ZnO)

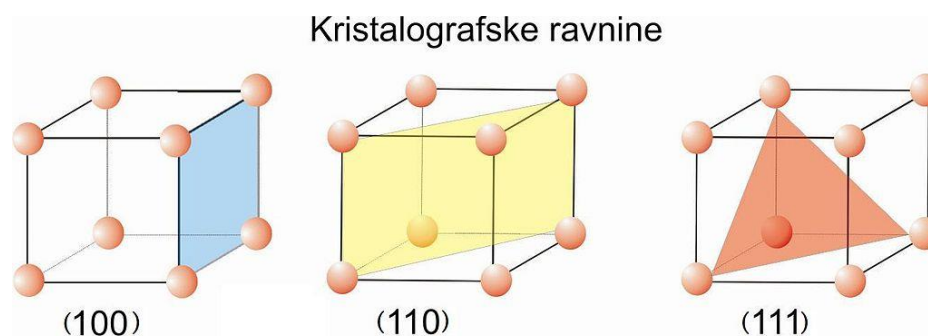
Podaci se crtaju tako da se difrakcijski kut nalazi na apscisi a intenzitet difraktiranog zračenja na ordinati. Maksimumi se nalaze na položajima Braggovog difrakcijskog kuta i svaki maksimum odgovara difrakciji na jednom skupu mrežnih ravnina koje su određene Millerovim indeksima,  $hkl$ .

### 1. 6. 1. Millerovi indeksi

Millerovi indeksi su uvedeni 1839. g. od strane britanskog mineraloga William Miller. Millerovi indeksi predstavljaju sistem kristalografske notacije ravnine u Bravaisovim kristalnim rešetkama [13]. Ravnine kristala određeni su cjelobrojnim indeksima  $l, m, n$  koje zapisujemo u zagradama  $(l,m,n)$ . Tako smo odredili ravninu kristala. Ako gledamo Kartezijev koordinatni sustav u kojem  $a, b$  i  $c$  predstavljaju točke presjeka kristalografskih ravnina, redom, s  $x, y$  i  $z$ . Tada su Millerovi indeksi određeni s vrijednostima:

$$l = \frac{1}{a}, m = \frac{1}{b} \text{ i } n = \frac{1}{c}.$$

Zahvaljujući ovoj notaciji, ako ravnina ne presijeca os kao rezultat Millerov indeks dobivamo 0 a ne beskonačno. Na slici 10 prikazan je jedan primjer kristalne ravnine.



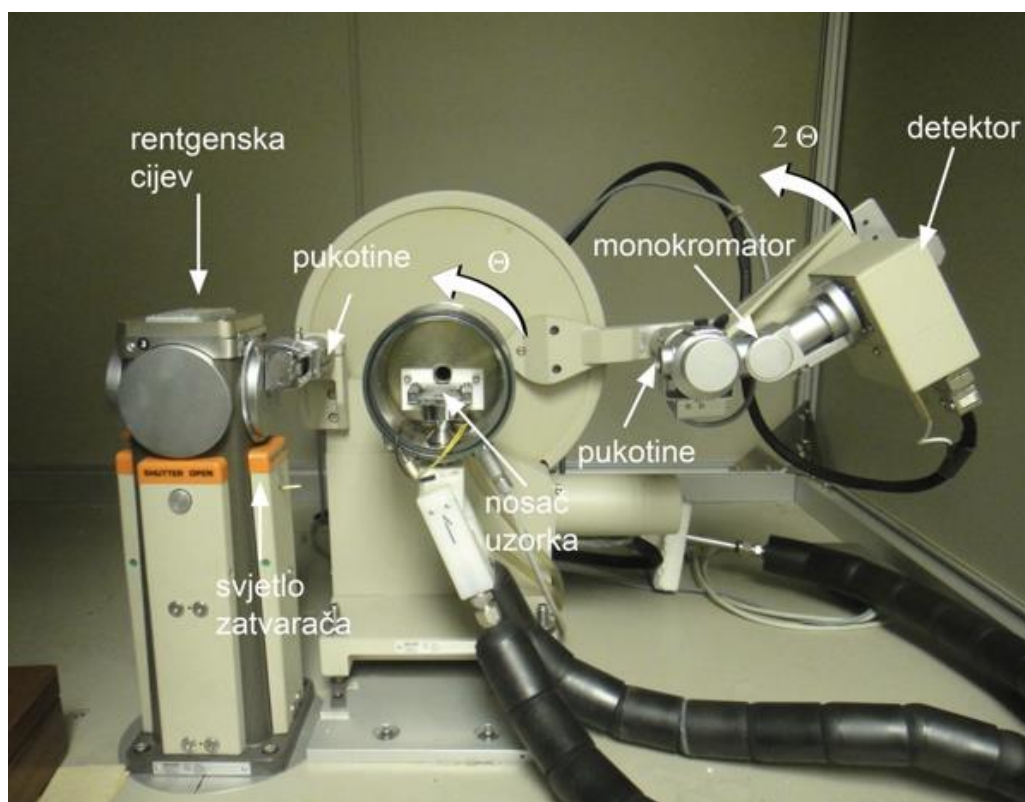
Slika 10 Prikaz kristalnih ravnina. Pojedine ravnine su obilježene odgovarajućom bojom i svaka pojedina ravnina definirana Millerovim indeksima (100), (110), (111) [14].

Iz slike vidimo da Millerovi indeksi (100) predstavljaju ravninu koja ne presijeca  $y$  i  $z$  os, odnosno ortogonalna je na  $x$ -os. Također vidimo kako (110) ne presijeca  $z$ -os. Navedeni indeksi predstavljaju stranice kubnih kristala.

U ovom diplomskom glavni naglasak je na identifikaciji različitih kristalnih faza koje se pojavljuju u uzorku. Postupak se sastoji od toga da se eksperimentalna snimka uspoređuje s bazom podataka (PC PDF baza koja sadrži snimke od više od 300 000 materijala) i na taj način se identificiraju faze. Svaki danas poznati materijal ima vlastitu karakterističnu difrakcijsku snimku (poput „otiska prsta“ kod ljudi) i na taj način se mogu identificirati razne faze u uzorku.

## 1. 6. 2. Rendgenski difraktometar

Na slici 11. prikazan je rendgenski difraktometar PW1820 koji se nalazi na Fizičkom odsjeku PMF-a na kojem su učinjena mjerenja koja su prikazana u ovom radu.



Slika 11. Rendgenski difraktometar PW1820, Fizički odsjek PMF-a

Na slici su označeni glavni dijelovi rendgenskog difraktometra a to su: rendgenska cijev koja služi kao izvor zračenja, pukotine kojima se određuje širina rendgenskog snopa koji pada na uzorak, nosač uzorka, te detektor zračenja s monokromatorom.

Rendgenskom difrakcijom možemo obaviti sljedeće zadatke:

identificirati elemente/spojeve (kvalitativna fazna analiza)

- odrediti udjel elemenata/spojeva u smjesi (kvantitativna fazna analiza)
- odrediti razmak susjednih atoma – duljina i narav kemijske veze
- ustanoviti pravilni prostorni raspored atoma – kristalna struktura
- odrediti defekti (nepravilnosti) u kristalnoj strukturi
- pratiti promjene kristalne strukture uslijed promjene temperature, tlaka, kemijskog sastava – fazna pretvorba
- odrediti fazni dijagram višekomponentnog sustava
- izračunati veličina i oblik kristalita, orijentacija kristalita u uzorku
- riješiti nepoznatu kristalnu strukture

## 1. 7. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop konstruirao je Ernes Ruska 1933. u Njemačkoj. Prije nego je Ruska konstruirao prvi elektronski mikroskop, u razdoblju od 1926. do 1933. godine, nekoliko njemačkih fizičara izumilo je i konstruiralo različite dijelove potrebne za njegovu izgradnju.

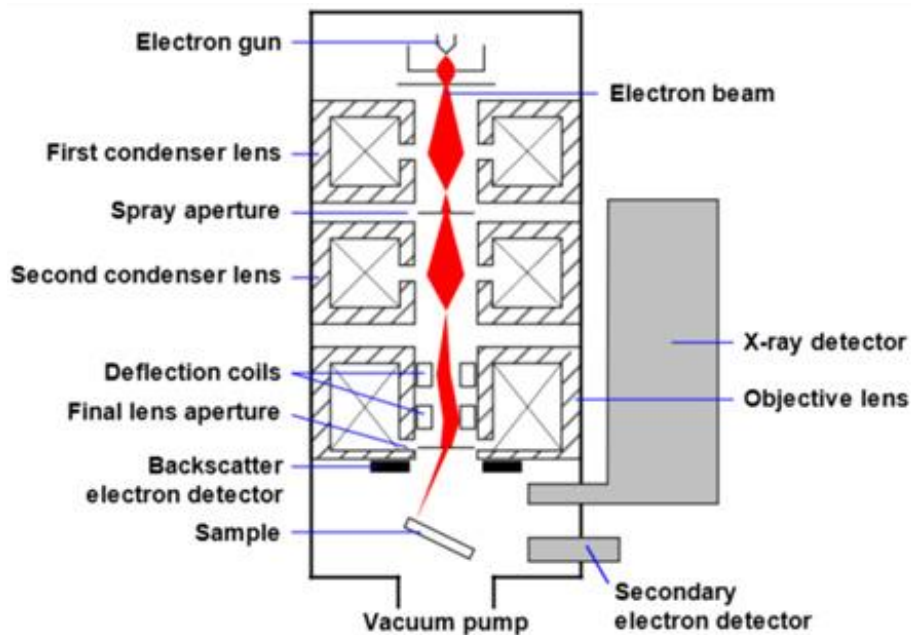
Glavna razlika između elektronskog i optičkog mikroskopa je, što kod optičkog mikroskopa koristimo svjetlost i staklene leće kako bi dobili povećanje, dok kod elektronskog mikroskopa umjesto svjetlosti koristimo uski snop elektrona koji se pomoću elektromagnetskog polja fokusira i usmjerava. Razlika u razlučivosti između ove dvije vrste mikroskopa je 0,1 – 0,2 nm kod elektronskog mikroskopa u usporedbi s 200 – 350 nm kod svjetlosnog mikroskopa.

Elektronske mikroskope najčešće dijelimo na dvije skupine. To su transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Iako oba koriste elektrone za interakciju s uzorkom mehanizmi dobivanja slike su posve različiti.

Kod TEM slika se dobiva odašiljanjem elektrona kroz preparat, dok se kod SEM-a slika dobiva skeniranjem površine preparata i promatranjem elektrona koji se odbijaju od vanjske površine. Preparati u oba slučaja moraju biti izuzetno tanki i dobro pripremljeni. Debljina preparata izravno utječe na kvalitetu slike. Što su preparati deblji to napon mora biti veći. Primjena elektronskih mikroskopa je izuzetno velika i koristi se gotovo u svim područjima znanosti, no treba napomenuti da je izuzetno skupa.

### 1. 7. 1. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Za potrebe ovog diplomskog koristili smo FE - SEM JSM 7000 (JEOL) elektronski mikroskop. Na slici 12, prikazana je shema skenirajućega elektronskog mikroskopa [15].



Slika 12. shematski prikaz SEM-a [15].

Glavni dijelovi SEM-a su: Izvor elektrona, cijev s elektromagnetskim lećama kroz koju putuju elektroni, detektor, komora za uzorke i računalo za prikaz slike.

Kako je prikazano na slici 12. elektroni su proizvedeni u izvoru i ubrzavaju se kroz cijev pomoću kombinacije leća i otvora. Takva fokusirana zraka elektrona pogađa površinu uzorka. Uzorak je postavljen u vakuum, razina vakuuma ovisi o konstrukciji mikroskopa. Položaj zrake elektrona na uzorku, kontrolira se pomoću skenirajućih zavojnica koje se nalaze iznad leće objektivna. Ove zavojnice omogućava zraci da skenirana preko površine uzorka. Ovo skeniranje zrake omogućava prikupljanje podataka o određenoj površini. Zrake se detektiraju pomoću detektora.



## 2. Željezna fosfatna stakla

### 2. 1. Fosfatna stakla

Nedavno je revidirana definicija staklo-keramike koja glasi da je staklo-keramika anorganski, nemetalni materijal dobiven kontroliranom kristalizacijom stakala putem različitih metoda izrade [16]. Staklo-keramiku karakterizira postojanje najmanje jednog tipa funkcionalne kristalne faze, te zaostalo (rezidualnog) staklo [17]. Proces pretvorbe iz stakla u staklokeramiku odvija se kontroliranim procesom nukleacije i rasta kristala što rezultira nastajanjem razvijene nano- i mikro-strukture[18, 19].Svojstva staklo-keramike ovisna su o veličini, morfologiji i raspodjeli kristalne faze u Staklenoj matrici što nudi širok dijapazon mogućnosti razvoja ovih materijala i široku primjenu.

Posljednjih nekoliko godina porastao je interes za istraživanje fosfatnih stakala i staklo-keramika. Sa znanstvenog i tehnološkog gledišta, fosfatna stakla zanimljiva su radi njihovih svojstava – niske temperature tališta, visokog temperaturnog koeficijenta ekspanzije i visoke UV propusnosti [20, 21]. S druge strane njihovu malenu kemijsku izdržljivost možemo značajno poboljšati dodatkom različitih oksida prijelaznih metala(TMO), primjerice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  ili  $\text{WO}_3$ . [22 – 35]

Time dobivamo ne samo kemijski otporna stakla već i dobre elektroničke vodiče s polaronskim mehanizmom električne vodljivosti. [26 – 33] Među TMO-fosfatnim staklima, željezni fosfati su najpoznatiji po svojoj kemijskoj postojanosti i topivosti različitih komponenti nuklearnog otpada, stoga se koriste kod zbrinjavanja nuklearnog otpada. [34]

Posebice, staklo molnog sastava  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  pokazalo je najbolju kombinaciju visoke kemijske izdržljivosti [23, 35] i nisku tendenciju kristalizaciji. [23, 36] Fokus dosadašnjih istraživanja uglavnom je bio usmjeren na strukturne promjene koje ovise o sastavu i uvjetima kristalizacije stakala, a manje na njihov utjecaj na električnu vodljivost. [24, 37-

41] Nedavna istraživanja su, međutim, pokazala da je kontrolirana kristalizacija moćno oruđe za ugađanje električnih svojstva ovih materijala. [42. 43] Studija staklo-sustava  $10\text{ZnO}-30\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  (mol %) [42] pokazala je da u početnom stadiju kristalizacije istog, električna vodljivost opada, dok s povećanjem kristalizacije ona raste kao posljedica rasta veličine kristalnih zrna i promjene njihove raspodjele u staklenoj matrici. Nadalje, istraživanje električnih svojstava staklokeramike  $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  (mol%) [43] pokazalo je da toplinski uvjetovane mikrostrukturne promjene i nastanak različitih kristalnih faza također imaju značajan utjecaj na električni transport. U tom staklo-keramičkom sustavu identificirani su različiti električni procesi i utvrđen je njihov doprinos ukupnoj električnoj vodljivosti. [33]

Još jedna TMO vrlo bitan za fosfatna stakla je volfram oksid. Više istraživanja je pokazalo da dodavanjem veće količine  $\text{WO}_3$  fosfatnim staklima dovodi do njihove veće temperaturne postojanosti u odnosu na pojavu kristalizacije i visokog staklišta. [44 – 46] Utvrđeno je da su ta svojstva čvrsto povezana s dodavanjem  $\text{WO}_3$  u fosfatna stakla. [45 – 50] Štoviše, stakla s visokim udjelom  $\text{WO}_3$  sadrže nakupine  $\text{WO}_6$  oktaedara koji igraju ključnu ulogu u polaronskom transportnom mehanizmu čineći ova stakla odličnim vodičima. [47, 48] Široka fleksibilnost u kompoziciji fosfatnih stakala nudi mogućnost spajanja ionske vodljivosti s polaronskim transportom dodavanjem mobilnih kationa poput iona  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  i  $\text{Ag}^+$  u TMO fosfatne sustave. U takvim miješanim ionsko-polaronskim staklima, polaronski doprinos proizlazi iz skokova polarona između prijelaznih metalnih iona u različitim oksidativnim stanjima [27, 28], dok je ionska vodljivost rezultat migracije monovalentnih kationa kroz stakleni medij. [51, 52] S tehnološkog stajališta miješana ionsko-polaronska vodljivost, od izuzetne je važnosti za katodne materijale u baterijama [53, 54] budući da se najbolja učinkovitost postiže kada je iznos ionske vodljivosti manja od dvostruke jakosti polaronske vodljivosti. [55, 56] Dok u staklo-sustavima doprinos polaronske i ionske vodljivosti kontroliramo pomoću sastava i strukture stakla, toplinski inducirana kristalizacija predstavlja napredniji postupak za razvoj novih ionsko-polaronskih materijala zbog mogućnosti preciznog podešavanja njihovih električnih svojstava putem mikro-strukturnih promjena. [57, 58] Nedavna istraživanja električnog transporta u cink fosfatnim staklima koja sadrže alkalne [47] i srebro [48] okside u

kombinaciji s WO<sub>3</sub> pokazala su da sustavna zamjena Li<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>O s WO<sub>3</sub> rezultira oštrim minimumom u jednosmjernoj vodljivosti koja upućuje na prijelaz vodljivosti iz pretežno ionske u polaronsku. Rezultati ukazuju da ovi staklo-sustavi sadrže značajna svojstva dva tipa nosača naboja, ione i polarone koji mogu sudjelovati u procesu vodljivosti čineći takva stakla perspektivnim miješanim vodičima.

S obzirom na proces kristalizacije u fosfatnim staklima koja sadrže WO<sub>3</sub>, postoji mnogo radova o binarnim volfram-fosfatnim i fluorofosfatnim staklo-keramikama te njihovim optičkim svojstvima.[59 – 62] S druge pak strane, radovi o kontroliranoj kristalizaciji volframovih fosfatnih stakala koja sadrže alkalijeve okside veoma su rijetki.[63]

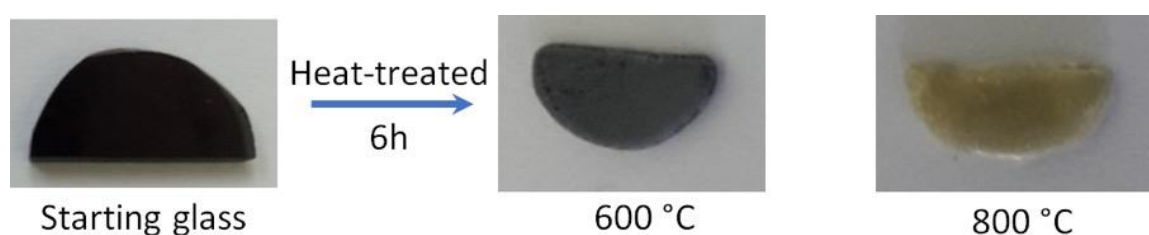
Cilj ove studije, bio je sustavno ispitati utjecaj kontrolirane kristalizacije na električnu vodljivost dvaju staklo-sustava: ona s isključivo polaronskom vodljivošću 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) i ona s predominantno polaronskom vodljivošću 5Li<sub>2</sub>O-5ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50WO<sub>3</sub> (mol%). Kristalizacija prvog sustava je kontrolirana mijenjanjem temperature i vremena u širokom rasponu, kroz 1, 6, 12 i 48 sati. To je omogućilo da koreliramo i dopunimo rezultate s prijašnjom studijom ovog sustava u kojoj je isti kristalizirao na različitim temperaturama u vremenu od 24 sata. [43]

S druge strane, kristalizacija drugog staklo-sustava je postignuta zagrijavanjem na različitim temperaturama kroz vremenski period od 1 i 6 sati. Takve razlike u uvjetima grijanja omogućile su nam da pripremimo staklo-keramiku s različitim uzorcima i udjelom kristalne faze te detaljno istražimo njihovu ulogu u električnom transportu. Ovo istraživanje pruža nov uvid u promjene električnih svojstava i doprinosi boljem razumijevanju mehanizama prijenosa naboja u isključivo elektronskoj i predominantno polaronskoj staklokeramici.

## 2. 2. Materijali i metode;

Detaljan opis pripreme stakala molne kompozicije 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (F40) i 5Li<sub>2</sub>O-5ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50WO<sub>3</sub> (Li-50W) opisan je u radovima pod brojem [43] i [47]. Stakla F40 i Li-50W dobivena su standardnom metodom brzog taljenja. Sastavni materijali za staklo

F40 taljeni su 2 sata na temperaturama 1150-1200 °C u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posudama. Potom je taljevina izlivena u prethodno ugrijane kalupe oblika dugačkih poluga, popuštan 4-6 sati u zraku temperature 450 °C te ohlađen na sobnu temperaturu. S druge strane sastavni materijali za staklo Li-50W su grijani na 1350 °C na atmosferskom zraku te izliveni u kružni grafitni kalup. Dobiveno Li-50W staklo je popuštan 3 sata na 463 °C te sporo ohlađeno na sobnu temperaturu. Dobivena stakla bila su prozorna, u slučaju F40 crne a Li-50W tamno plave boje, kao što se vidi na slici 13.



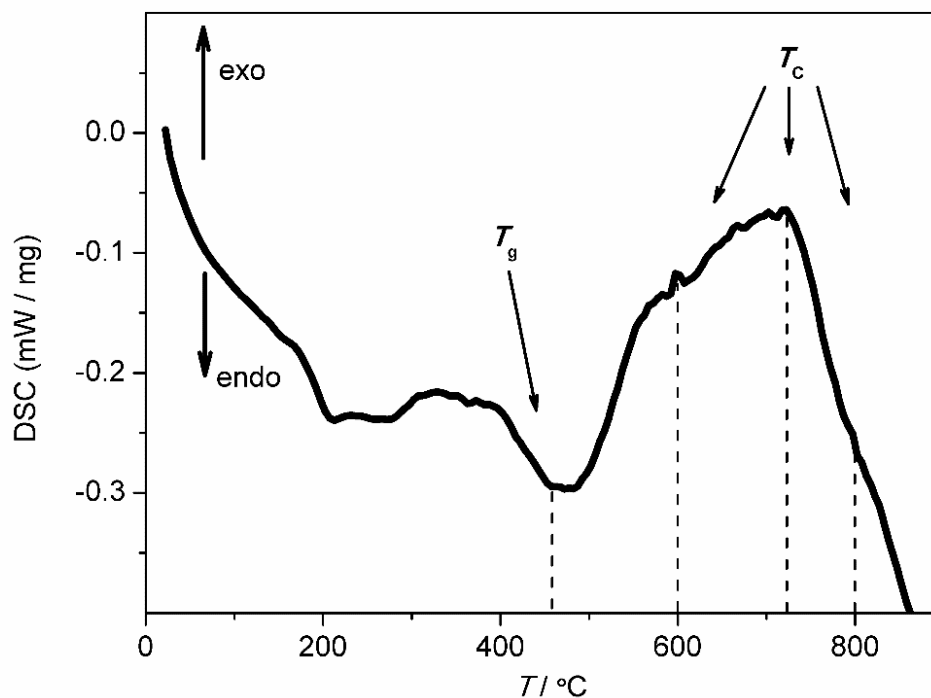
Slika 13. Početno Li-50W staklo (tamno plavo) i staklo-keramika koja je nastala nakon toplinske obrade pri dvije temperature (boja se promijenila iz plave u mutno bijelu).

Amorfni karakter staklenih uzoraka je rendgenskom difrakcijom. Udio željeznih iona u različitim oksidacijskim stanjima, Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> u dvije dobivene staklene šipke sastava F40 utvrđene su Mossbauerovom spektroskopijom. Utvrdili smo da za jednu staklenu šipku udio Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> iznosi 0.16 dok za drugu 0.18. Uočena razlika je posljedica izrazite osjetljivosti udjela Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> na uvjete taljenja. [39] Budući da se očekuje da tako male razlike nemaju utjecaja na proces kristalizacije niti električna svojstva staklokeramike dobivene ovim putem, obje šipke korištene su u daljnjem istraživanju. Stakla s 16% udjela Fe<sup>2+</sup> su korištena za strukturnu karakterizaciju staklokeramike pomoću Mossbauerove spektroskopije a ona sa 18% udjela Fe<sup>2+</sup> su korištena za električnu karakterizaciju staklokeramike.

Udio volframovih iona u različitim oksidacijskim stanjima, W<sup>5+</sup> i W<sup>6+</sup> u Li-50W staklima je utvrđen mjerenjima magnetizacije SQUID magnetometrom. Udio W<sup>5+</sup> iznosio je 1.26%. Temperatura staklišta, T<sub>g</sub>, za F40 i Li-50W stakla određena je iz mjerenja diferencijalne pretražne kalorimetrije (eng. differential scanning calorimetry, DSC). Iz literature je dobro

poznato da F40 staklo ima  $T_g$  pri  $520\text{ }^\circ\text{C}$  s dva egzotermna maksimuma pri temperaturama  $650$  i  $800\text{ }^\circ\text{C}$  koji se podudaraju s temperaturama kristalizacije. [39] Prvi, širi, maksimum pokriva temperaturni raspon od  $550$  do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  i odgovara  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , dok drugi, uži, koji pokriva temperaturni raspon od  $750$  do  $830\text{ }^\circ\text{C}$  odgovara  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . [39] Trebalo bi istaknuti, da, iako u ovako dobivenim staklima postoje male razlike u koncentraciji  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $18\%$  odnosno  $16\%$ , njihove kristalne faze dobivene u toplinskoj obradi su jednake. Temperature njihovog nastajanja blago odudaraju no to ne ometa cjelokupni (krajnji) proces kristalizacije.

Za Li-50W staklo, temperatura staklišta je određena iz DSC mjerenja koja su provedena na polikristalnim uzorcima ( $100\text{ mg}$ ) promjera  $10\text{ }\mu\text{m}$  postavljenim u otvoreni platinasti nosač ispod struje dušika pri brzini grijanja od  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . DSC krivulja pokazuje  $T_g$  pri  $470\text{ }^\circ\text{C}$  te dva široka egzotermna maksimuma pri  $600$  i  $725\text{ }^\circ\text{C}$ . DSC mjerenja prikazana su na slici 14.



Slika 14. DSC krivulja početnog Li-50W stakla

Inducirana kristalizacija izvornih stakala F40 i Li-50W provedena je grijanjem uzoraka u obliku diskova debljine 1mm pri kontroliranim temperaturama i vremenima. Stakla F40 su zagrijavana u Barnstedovoj cijevnoj peći 21100, brzinom grijanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u postojanoj zračnoj atmosferi do izabrane temperature (530, 560, 590, 620, 670, 720, 770, 800  $^{\circ}\text{C}$ ) i držana na toj temperaturi različit vremenski period (1, 6, 12, 24 i 48 sati).

Kontrolirana kristalizacija Li-50W stakala je provedena u Naberthermnoj peći zagrijavanjem uzorka brzinom  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u postojanoj zračnoj atmosferi do izabrane temperature (600, 725 i 800  $^{\circ}\text{C}$ ) u vremenskom periodu od 6 sati.

### 2. 3. Karakterizacija staklokeramike

Difrakcijske snimke uzoraka snimane su već navedenim difraktometrom na Fizičkom odsjeku PMF-a, u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja. U eksperimentu je korišteno zračenje Cu K $\alpha$  napona 40kV i struje 30mA. Identifikacija kristalnih faza provedena je pomoću ICDD – PDF baze podataka. Udio kristalnih faza određen je pomoću Rietveldove metode . praha. Rietveldova analiza izvedena je pomoću X'Pert HighScore (Plus) softvera.

Mikrostruktura uzoraka analizirana je FE - SEM JSM 7000 (JEOL) pretražnim elektronskim mikroskop. Uzorci nisu bili presvučeni nikakvim električno vodljivim sredstvom, a napon je držan nisko.

Fe Mössbauerovi spektri snimani su da bi se karakterizirala valentno stanje željeznih iona i njihovo koordinacijsko okruženje u staklo-keramikama F40. Spektri su snimani pri sobnoj temperaturi u transmisivskoj geometriji sa spektrometrom konstantnog ubrzanja i izvorom  $^{57}\text{Co/Rh}$  jakosti 20 mCi. Prilagodba spektara obavljena je na određeni broj Lorentziana metodom najmanjih kvadrata.

Električna svojstva proučavana su pomoću impedancijske spektroskopije (IS). Elektrode od zlata nanosene (eng. sputtered) su na obje strane diskova približne debljine od 1mm

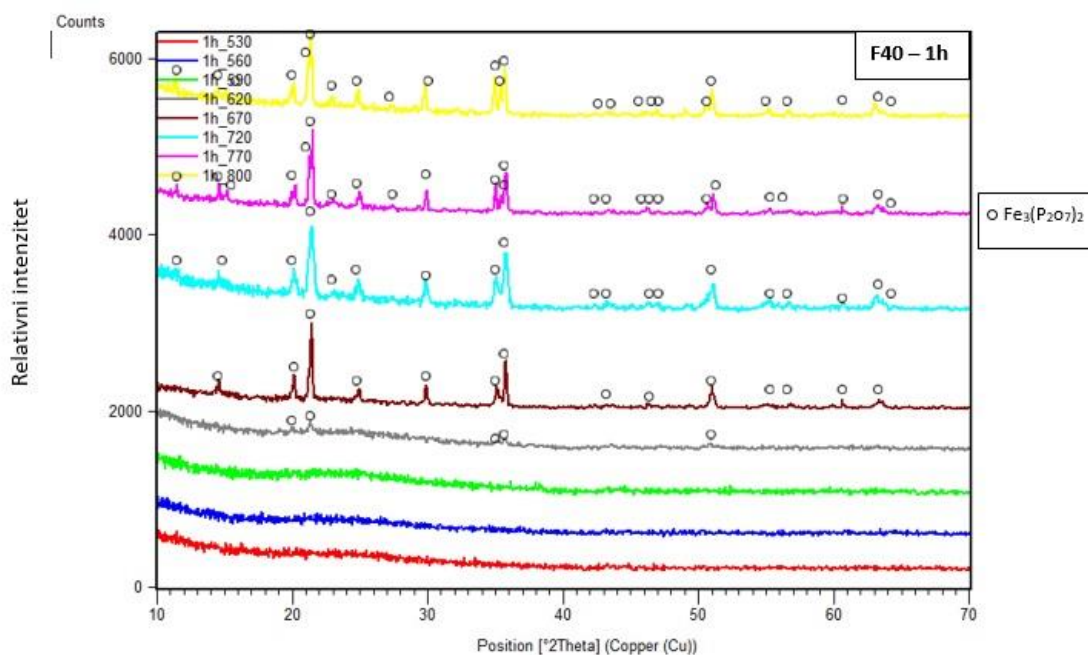
pomoću Sputter coater SC7620. Kompleksna impedancija  $Z^*$ , mjerena je pomoću mjerača impedancije (Novocontrol Alpha-AN Dielectric Spectrometer, Novocontrol Technologies GmbH & Co.) u rasponu frekvencije od 0,01 Hz do 1 MHz pri temperaturama između 30 i 250 °C. Temperatura se kontrolirala s točnošću od  $\pm 0,2$  K. Podaci su analizirani pomoću tri međusobno povezana formalizma: složena impedancija,  $Z^*$ , složeni električni modul,  $M^*$  i složena vodljivost,  $\sigma^*$ .

## 2. 4. Struktura željeznih fosfatnih stakala

S obzirom na DTA rezultate, toplinsko tretiranje F40 stakla provođeno je u rasponu temperatura između 530 i 800 °C. [40, 41] Pri svakoj temperaturi (530, 560, 590, 620, 670, 720, 770, 800 °C) tretiranje je provođeno u vremenskim intervalima od 1, 6, 12, 24 do 48 sati. Na slikama 15-19 prikazani su difraktogrami stakla F40 grijanih na različitim temperaturama 1, 6, 12, 24 i 48 sati.

Sa snimki je očito da tijekom kristalizacije nastaju tri kristalne faze:  $Fe_3(P_2O_7)_2$ ,  $Fe_4(P_2O_7)_3$  te manjinski  $Fe(PO_3)_3$ . Uz to, kod uzoraka tretiranih na višim temperaturama pojavljuju se i naznake faze  $FePO_4$ . Pojava svake od kristalnih faza u staklenoj matrici ovisi o duljini i temperaturi temperature obrade

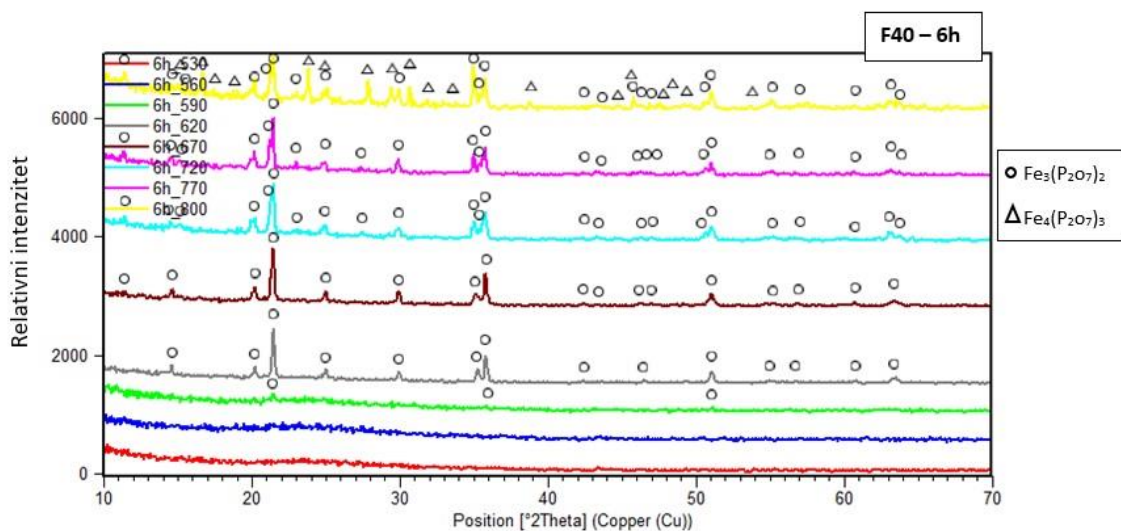
Na slikama 15-19 prikazani su difraktogrami stakla F40 grijanih na različitim temperaturama 1, 6, 12, 24 i 48 sati.



Slika 15. Difraktogram uzorka F40 grijanog na različitim temperaturama u vremenu od 1 sata.

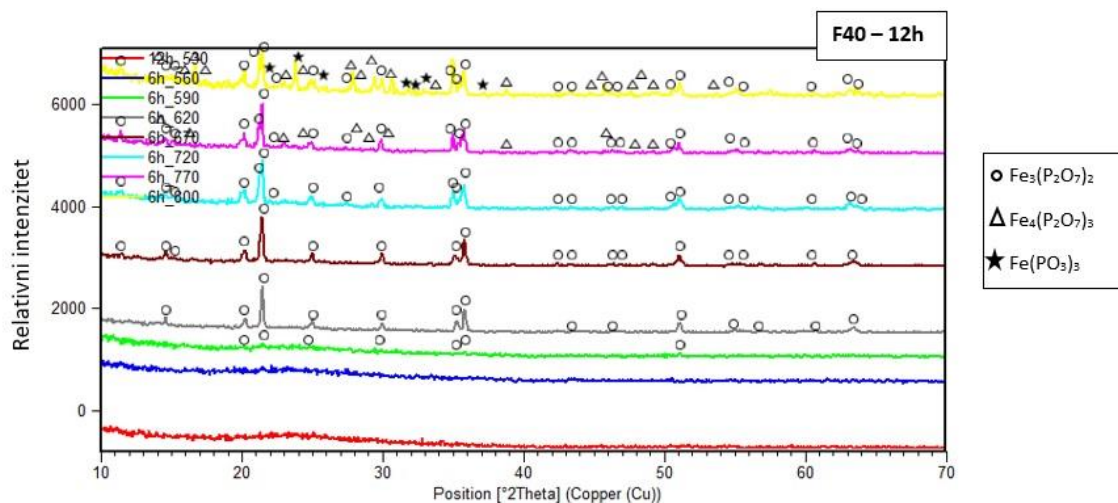
S difrakcijske slike 15. koja prikazuje uzorak F40 grijan na različitim temperaturama u vremenu od 1 sata očito je da je sustav u amorfnom stanju (nema vidljivih difrakcijskih maksimuma) za temperature grijanja 530-590°C. Pri temperaturi od 620°C dolazi do početka kristalizacije i vidljive su naznake kristalne faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Pri toj temperaturi još je očit amorfni halo (široki difuzni maksimum) centriran oko  $2\theta \approx 23^\circ$  koji indicira da je još uvijek prisutan veliki dio amorfne faze. Na višim temperaturama uzorak je u potpunosti u kristalnom stanju i sastoji se od faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Identifikacija je obavljena usporedbom s PDF karticom spoja  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (PDF kartica broj: 01-080-2315).





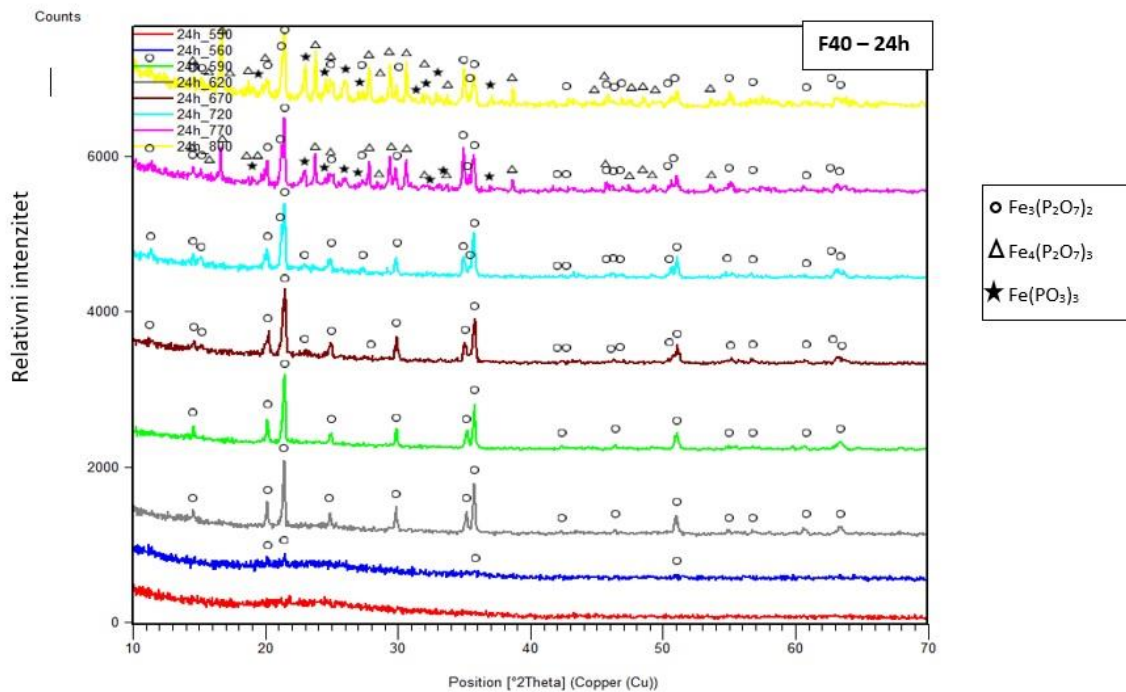
Slika 16. Difraktogram uzorka F40 grijanog na različitim temperaturama u vremenu od 6 sata.

Na slici 16. prikazane su difrakcijske slike uzorka F40 grijanog 6 sati na različitim temperaturama: 530°C, 560°C, 590°C, 620°C, 670°C, 720°C, 770°C i 800°C. Strukturne karakteristike ovog uzorka nešto su drugačije od uzorka grijanog 1 h. Na temperaturama 530°C i 560°C uzorak je u potpunosti amorfan – ne postoji nikako periodičko uređenje atoma. Kristalizacija počinje pri temperaturi od 590°C gdje se uočavaju prve difrakcijske linije faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Uzorak je tada još uvijek većinski u amorfnom stanju što možemo zaključiti iz vrlo malih intenziteta difrakcijskih linija a dosta zamjetnim amorfnim haloom. Na temperaturama od 620°C do 770°C uzorak je kristalan i u njemu je prisutna samo faza  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Na temperaturi od 800°C opažaju se dodatne difrakcijske linije (označeni plavom oznakom na slici). Identificirano je da te linije pripadaju fazi  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (identifikacije pomoću PDF kartice broj 01-073-6768).



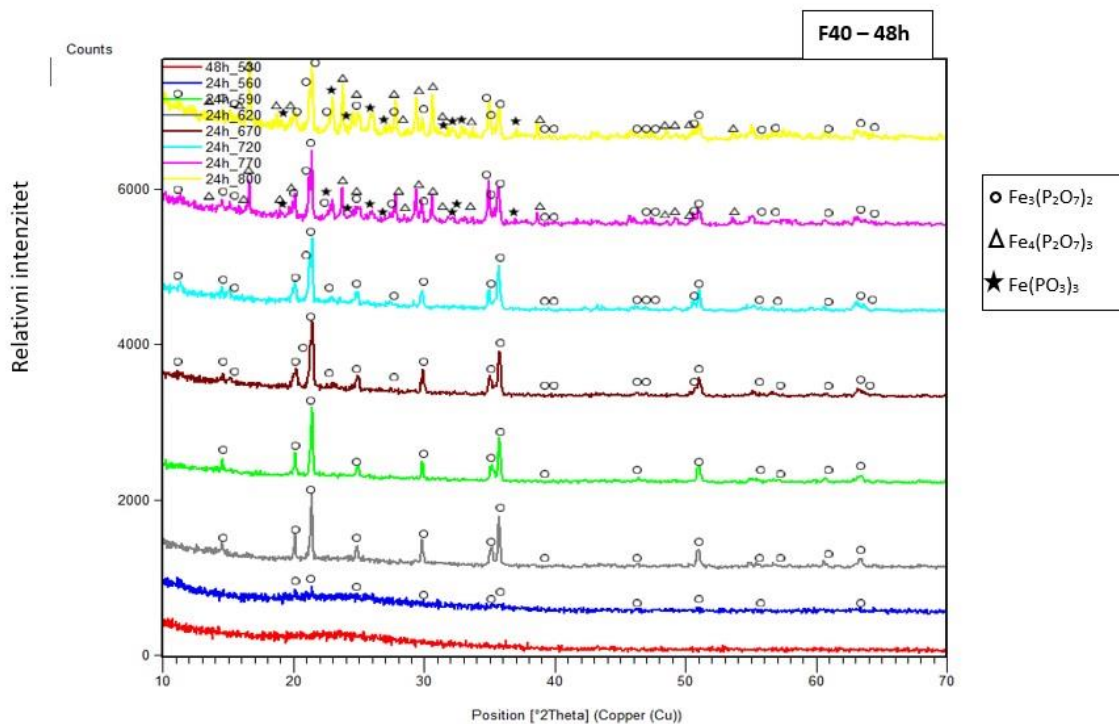
Slika 17. Difraktogram uzorka F40 grijanog na različitim temperaturama u vremenu od 12 sati.

Na slici 17. prikazane su difrakcijske slike uzorka F40 grijanog 12 h na temperaturama 530°C, 560°C, 590°C, 620°C, 670°C, 720°C, 770°C i 800°C. Kao i kod prijašnjih uzoraka, na temperaturama 530°C i 560°C uzorak je u potpunosti u amorfnom stanju. Kristalizacija počinje pri 590°C pojavom malenih maksimuma faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . S povećanjem temperature uzorak sve više kristalizira i na temperaturama 620°C, 670°C i 720°C sastoji se samo od faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Pri temperaturi 770°C pojavljuju se dodatne difrakcijske linije koje odgovaraju fazi  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  koja je opažena i kod uzorka grijanog 6 h. No, kod uzorka grijanog 12 h na temperaturi 800°C pojavljuju se i dodatne difrakcijske linije (označene ružičastom zvjezdicom na slici) koje ukazuju na pojavu dodatne kristalne faze. Usporedbom s bazom podataka identificirano je da je riječ o fazi  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  (identifikacija PDF karticom broj 01-089-8524)



Slika 18. Difraktogram uzorka F40 grijanog na različitim temperaturama u vremenu od 24 sati.

Na slici 18. prikazane su difrakcijske slike uzorka F40 grijanog 24 h na temperaturama 530°C, 560°C, 590°C, 620°C, 670°C, 720°C, 770°C i 800°C. Kao i kod prijašnjih uzoraka, na temperaturi od 530°C uzorak je u potpunosti u amorfnom stanju. Kristalizacija počinje ovaj put već pri 560°C pojavom malenih maksimuma faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . S povećanjem temperature uzorak sve više kristalizira i na temperaturama 590°C, 620°C, 670°C i 720°C sastoji se samo od faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Pri temperaturi 770°C pojavljuju se dodatne difrakcijske linije koje odgovaraju fazi  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  koja je opažena i kod uzoraka grijanih 6 i 12 h, ali i difrakcijske linije koje pripadaju fazi  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ .



Slika 19. Difraktogram uzorka F40 grijanog na različitim temperaturama u vremenu od 2 sata.

Na slici 19. prikazani su difraktogrami uzorka F40 grijanog 48 h na istim temperaturama kao i prije. Situacija je identična uzorku grijanom 24 h. Na temperaturi 530°C uzorak je u potpunosti amorfan, a kristalizacija počinje na temperaturi 560°C pojavom slabih difrakcijskih maksimuma faze  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . U temperaturnom rasponu 770°C-800°C u uzorku su prisutne još dvije faze;  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  i  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Očito je da kristalizacija i stvaranje određenih faza ovise i temperaturi i vremenu toplinske obrade. Pri niskim temperaturama uzorci ostaju u potpuno amorfnom stanju a s povišenjem temperature obrade dolazi do procesa kristalizacije koji raste s povišenjem temperature. Drugi bitan faktor je duljina trajanja temperaturne obrade. Što je trajanje temperaturne obrade duže dolazi do kristalizacije većeg broja kristalnih faza, tako da za visoke temperature obrade i dugo trajanje u uzorku postoje čak tri faze. Rezultati su sumirani u tablici 1.

Temperatura (°C)	Vrijeme termičke obrade (h) / sastav uzorka				
	1 h	6h	12h	24 h	48 h
530	amorfno	amorfno	amorfno	amorfno	amorfno
560	amorfno	amorfno	amorfno	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
590	amorfno	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
620	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
670	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
720	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
770	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
800	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Tablica 1. Sastav uzorka F40 u ovisnosti i temperaturi i vremenu termičke obrade.

## 2. 5. Određivanje udjela kristalne faze

Za svojstva materijala (električna, magnetska, toplinska, itd.) iznimno je bitan udio amorfne faze budući da su svojstva različita za kristalne i amorfne sustave. Određivanje udjela amorfne faze je jedna od glavnih zadaća rendgenske difrakcije u polikristalu. Postoji veliki broj metoda kvantitativne fazne analize, neke od njih su utočnjavanje cijele difrakcijske slike (Rietveldova metoda), metode dopiranja ili metoda upotrebe kalibracijske krivulje. Sve ove metode su vremenski dosta zahtjevne i zahtijevaju poznavanje faznog sastava materijala. Relativno jednostavna i brza metoda kvantitativne analize za određivanje udjela amorfne faze je procjena površine ispod amornog haloa i kristalnih difrakcijskih maksimuma. Na taj način se može procijeniti udio amorfne faze i ukoliko je nepoznat fazni sastav materijala. Upravo tako je procijenjen udio amorfne faze u ovim uzorcima a rezultati su prikazani u tablici 2

Temperatura (°C)	Vrijeme termičke obrade (h) / udio amorfne faze				
	1 h	6h	12h	24 h	48 h
530	100%	100%	100%	100%	100%
560	100%	100%	100%	90%	90%
590	100%	90%	90%	30%	30%
620	90%	90%	60%	25%	25%
670	80%	85%	45%	20%	20%
720	70%	80%	30%	10%	10%
770	60%	70%	20%	5%	5%
800	50%	60%	10%	5%	0%

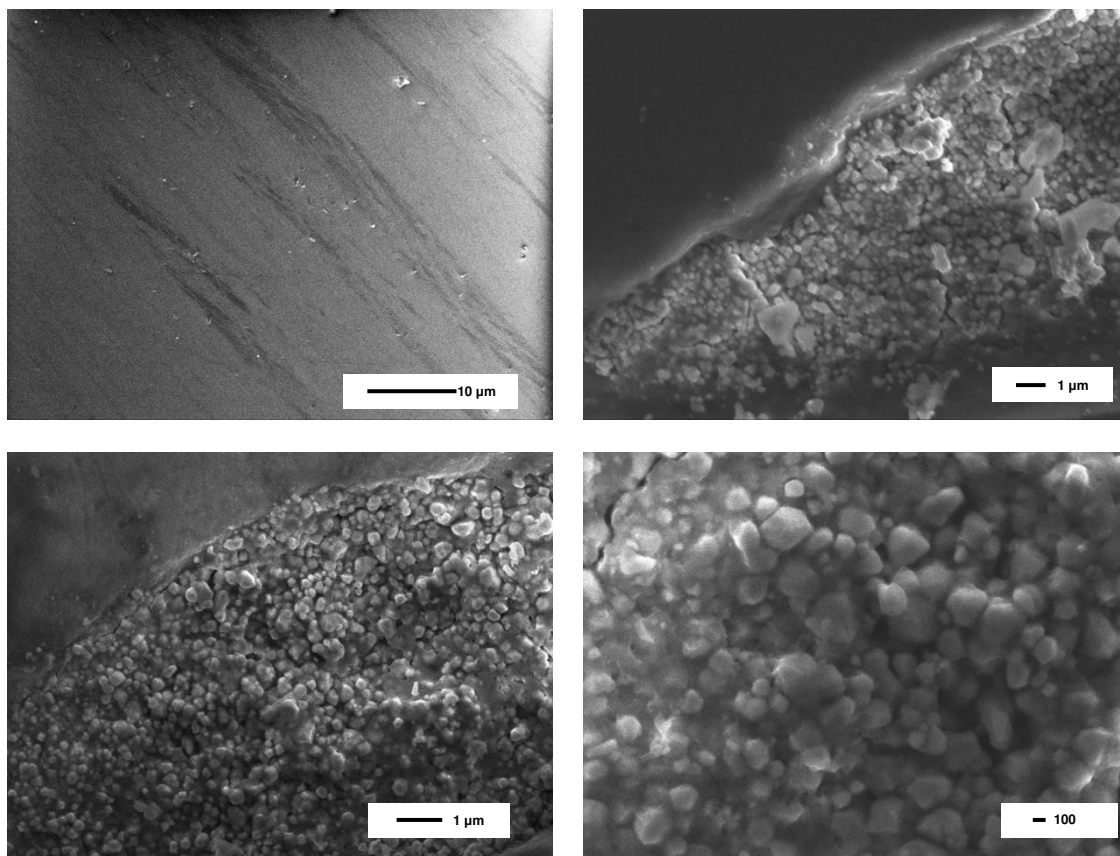
Tablica 2. Udio amorfne faze u uzorku F40 u ovisnosti i temperaturi i vremenu termičke obrade.

Dobiveni rezultati su očekivani, udio amorfne faze se smanjuje s temperaturom i vremenom termičke obrade. To je poznato i iz literature. Zanimljivo je da uzorak koji je tretiran samo jedan sat neovisno o temperaturi grijanja nije postigao više od 50% kristalne faze. Čak i uzorak koji je grijan 24 h na 800°C nije u potpunosti postao kristalan već je ostalo cca. 5% udjela amorfne faze. Tek uzorak koji je grijan 48 h na temperaturi od 800°C je u potpunosti kristalizirao. Ovi podaci ukazuju na to koliko je jaka tendencija stakala da ostanu u amorfnom stanju i potrebno je uložiti mnogo termičke energije za pretvaranje ovih sustava u kristalno stanje.

## 2. 6. Mikroskopska analiza

Mikroskopska analiza obavljena je visokom rezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. Field Emission Scanning Electron Microscope – FE SEM) u Laboratoriji za sintezu novih materijala, Institut Ruđer Bošković, Zagreb. FE SEM slike snimljene su na uređaju JEOL, model JSM 7000F.

Na slici 20. prikaza je snimka uzorka F40 koji je grijan 24 sata na temperaturama 560°C, 590° i 620°C.



Slika 20. SEM snimka uzorka F40 koji je grijan 24 sata na temperaturama 560°C (gore lijevo), 590° (gore desno) i 620°C (dolje lijevo i desno).

Sa slike je očito da je početni uzorak u amorfnom stanju (slika gore lijevo) dok mu se struktura mijenja s temperaturom grijanja i prelazi u kristalno stanje (slike gore desno i dolje lijevo i desno). Kao što je potvrđeno i rendgenskom difrakcijom, viša temperatura termičke obrade izaziva kristalizaciju uzorka.

## 2. 7. Zaključak

U ovom diplomskom radu izučavana su strukturna svojstva željeznog fosfatnog stakla molnog sastava  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ . Uvriježeno je mišljenje da je staklo „prozirni“, amorfni, materijal ali ova istraživanja pokazala su da i staklo može biti u kristalnom obliku. Amorfni materijali karakterizirani su neuređenom kristalnom strukturom, odnosno kod njih ne postoji uređenje dugog doseg. S druge strane, kristalni materijali se sastoje od strukturnog motiva (jedinična ćelija) koja se ponavlja u prostoru i imaju u potpunosti periodičko uređenje. Materijal  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  termički je tretiran na nizu temperatura –  $530^\circ\text{C}$ ,  $560^\circ\text{C}$ ,  $590^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$ ,  $670^\circ\text{C}$ ,  $720^\circ\text{C}$ ,  $770^\circ\text{C}$  i  $800^\circ\text{C}$  u raznim vremenima – 1h, 6 h, 12 h, 24 h i 48 h. Očekivano, kristalna struktura ovisila je o vremenu i duljini termičke obrade. Za niže temperature ( $530^\circ\text{C}$ ,  $560^\circ\text{C}$  i  $590^\circ\text{C}$ ), te kraća vremena obrade (1 h i 6 h) struktura je bila amorfna. To je i očekivano za stakla. No, kako je rasla temperatura i duljina tretiranja materijal je postajao u sve većoj mjeri kristalan. Za najvišu temperaturu i najdulje vrijeme grijanja ( $800^\circ\text{C}$  i 48 h) materijal je bio u potpunosti kristalan. Za temperature i vremena obrade između krajnjih, udio kristalne faze mijenjao se od 0% do 100%, potvrđujući pretpostavku da kristalizacija ovisi (raste) o temperaturi termička obrade, ali i duljini obrade. U radu su korištene dvije metode za karakterizaciju kristalne strukture – rendgenska difrakcija u polikristalu i pretražna elektronska mikroskopija. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti a za potpunu strukturnu karakterizaciju materijala potrebna je njihova komplementarnost. Daljnja istraživanja ovog sustava, provedena u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković, koja su se bavila električnim svojstvima pokazala su električnu vodljivost polaronskog tipa potvrdila su jaku ovisnost električne vodljivosti o strukturnim svojstvima. Opažen je pad električne vodljivosti u temperaturnom intervalu između  $590^\circ\text{C}$  i  $620^\circ\text{C}$  koji se pripisuje postojanju samo jedne kristalne faze ( $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ). S druge strane, nastajanjem dvije dodatne kristalne faze ( $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  i  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ) dolazi do povećanja električne vodljivosti zbog veće koncentracije parova  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  iona. Iz toga se postavlja zaključak da su višefazni sustavi (barem u željeznim fosfatnim staklima) oportunistički u smislu električne vodljivosti.



## Literatura

- [1] *Povijest stakla*, dostupno na <https://www.vetropack.hr/hr/staklo/povijest-stakla/>
- [2] *Glass*, dostupno na <https://en.wikipedia.org/wiki/Glass>
- [3] *Staklo*, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2020.
- [4] P. Pervan, *Grada tvari*, Institut za Fiziku, Zagreb, dostupno na [https://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Gradja\\_tvare.pdf](https://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Gradja_tvare.pdf)
- [5] A. Buff, A Study of Crystallization Behavior in Phase Separated Chalcogenide Glasses, Masters Thesis, University of Florida 2016. Dostupno na [https://stars.library.ucf.edu/etd/?utm\\_source=stars.library.ucf.edu%2Fetd%2F5140&utm\\_medium=PDF&utm\\_campaign=PDFCoverPages](https://stars.library.ucf.edu/etd/?utm_source=stars.library.ucf.edu%2Fetd%2F5140&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages).
- [6] W. Vogel (prijevod E. Tkalčec, R. Laslo), *Kemija stakla*, Kemija u industriji, Zagreb, 1985.
- [7] R. K. Brow, *Review: the structure of simple phosphate glasses*, J. Non-Crystalline Solids 263 (2000) 1-28.
- [8] A. Šantić, *Strukturna i električna svojstva željeznih fosfatnih stakala dopiranih metalnim oksidima*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005.
- [9] E. Generalić, *Spektar elektromagnetskog zračenja*, Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar, KTF-Split, 2020, dostupno na <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektar+elektromagnetskog+zra%C4%8Denja>
- [10] *Rendgenska strukturna analiza*, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2020.

- [11] dostupno na dostupno na <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524146>.
- [12] *Rendgensko zračenje*, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2020.
- [13] *Millerovi indeksi*, dostupno na <https://web.math.pmf.unizg.hr/~bruckler/pdf/miller-reciprocal.pdf>.
- [14] *Kristalografija*, dostupno na <https://hr.wikipedia.org/wiki/Kristalografija>
- [15] *Scanning-electron-microscopy*, dostupno na <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy>
- [16]. Pavić L, Nikolić J, Graca MPF, et al. *Effect of controlled crystallization on polaronic transport in phosphate- based glass- ceramics*. *Int J Appl Glass Sci*. 2019;00:1–15.
- [17]. Deubener J, Allix M, Davis MJ, et al. *Updated definition of glassceramics*. *J Non-Cryst Solids*. 2018;501:3–10.
- [18]. Zanotto ED. *Bright future for glass-ceramics*. *J Non-Cryst Solids*. 2018;501:3–10.
- [19]. McMillan PW. *Glass-Ceramics*. New York: Academic Press; 1979.
- [20]. Brow RK. *The structure of simple phosphate glasses*. *J Non-Cryst Solids*. 2000;263–264:1–28.
- [21]. Sales BC, Boatner LA. *Lead-iron phosphate glass: a stable storage medium for high-level nuclear waste*. *Science*. 1984;226:45–8.
- [22]. Day DE, Wu Z, Ray CS, Hrma P. *Chemically durable iron phosphate glass wasteforms*. *J Non-Cryst Solids*. 1998;241:1–12.

- [23]. Yu X, Day DE, Long GJ, Brow RK. *Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses*. J Non-Cryst Solids. 1997;215:21–31.
- [24]. Fang X, Ray CS, Moguš-Milanković A, Day DE. *Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses*. J Non-Cryst Solids. 2001;283:162–72.
- [25]. Bridge B, Patel ND. *Composition dependence of the infra-red absorption spectra molybdenum phosphate and some crystalline analogues*. J Non-Cryst Solids. 1987;91:27–41.
- [26]. Sayer M, Mansingh A. *Transport properties of semiconducting phosphate glasses*. Phys Rev B. 1972;6:4629.
- [27]. Mott NF. *Conduction in glasses containing transition metal ions*. J Non-Cryst Solids. 1968;1:1–17.
- [28]. Austin IG, Mott NF. *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*. Adv Phys. 1969;18:41–102.
- [29]. Murawski L, Chung CH, Mackenzie JD. *Electrical properties of semiconducting oxide glasses*. J Non-Cryst Solids. 1979;32:91–104.
- [30]. Moguš-Milanković A, Day DE, Šantić B. *DC conductivity and polarisation in iron phosphate glasses*. Phys Chem Glasses. 1999;40:69–74.
- [31]. Šantić A, Moguš-Milanković A. *Charge carrier dynamics in materials with disordered structures: a case study of iron phosphate glasses*. Croat Chem Acta. 2012;85:245254.
- [32]. Sales BC, Boatner LA. *Radioactive waste forms for the future*. In: Lutze W, Ewing RC editors. Amsterdam: North-Holland, 1988; p. 193–231.

- [33]. Jermoumi T, Hafid M, Niegisch N, Mennig M, Sabir A, Toreis N. *Properties of  $(0.5-x)Zn-xFe_2O_3-0.5P_2O_5$  glasses*. Mater Res Bull. 2002;37:49–57.
- [34]. Mesko MG, Day DE. *Immobilization of spent nuclear fuel in ironphosphate glass*. J Nucl Mater. 1999;273:27–36.
- [35]. Brow RK, Arens CM, Yu X, Day DE. *XPS study of iron phosphate glasses*. Phys Chem Glasses. 1994;35:132.
- [36]. Marasinghe GK, Karabulut M, Ray CS, et al. *Structural features of iron phosphate glasses*. J Non-Cryst Solids. 1997;222:144–52.
- [37]. Doupovec J, Sitek J, Kákoš J. *Crystallization of iron phosphate glasses*. J Therm Anal Calorim. 1981;22:213–9.
- [38]. Moguš-Milanković A, Rajić M, Drašner A, Trojko R, Day DE. *Crystallisation of iron phosphate glasses*. Phys Chem Glasses. 1998;39:70–5.
- [39]. Ray CS, Fang X, Karabulut M, Marasinghe GK, Day DE. *Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses*. J Non-Cryst Solids. 1999;249:1–16.
- [40]. Pavić L, Graca M, Skoko Ž, Moguš-Milanković A, Valente MA. *Magnetic properties of iron phosphate glass and glass-ceramics*. J Am Ceram Soc. 2014;97:2517–24.
- [41]. Moguš-Milanković A, Šantić A, Pavić L, Sklepić K. *Iron phosphate glass-ceramics*. Croat Chem Acta. 2015;88:553–60.
- [42]. Moguš-Milanković A, Sklepić K, Skoko Ž, Mikac L, Musić S, Day DE. *Influence of nanocrystallization on the electronic conductivity of zinc iron phosphate glass*. J Am Ceram Soc. 2012;95:303–11.

- [43]. Pavić L, Skoko Ž, Gajović A, Su D, Moguš-Milanković A. *Electrical transport in iron phosphate glass-ceramics*. J Non-Cryst Solids. 2018;502:44–53.
- [44]. Poirier G, Messadeq Y, Ribeiro S, Poulain M. *Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy*. J Solid State Chem. 2005;178:1533–8.
- [45]. De Araujo CC, Strojek W, Zhang L, et al. *Structural studies of NaPO<sub>3</sub>–WO<sub>3</sub> glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy*. J Mater Chem. 2006;16:3277–84.
- [46]. Santagnelli SH, de Araujo CC, Strojek W, et al. *Structural studies of NaPO<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> glasses by solid-state nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy*. J Phys Chem B. 2007;111:10109–17.
- [47]. Nikolić J, Pavić L, Šantić A, et al. *Novel insights into electrical transport mechanism in ionic-polaronic glasses*. J Am Ceram Soc. 2018;101:1221–35.
- [48]. Pavić L, Šantić A, Nikolić J, et al. *Nature of mixed electrical transport in Ag<sub>2</sub>O–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses containing WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>*. Electrochim Acta. 2018;276:434–45.
- [49]. Subbalakshmi P, Veeraiah N. *Study of CaO–WO<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system by dielectric properties, IR spectra and differential thermal analysis*. J Non-Cryst Solids. 2002;298:89–98.
- [50]. Sambasiva Rao K, Srinivasa Reddy M, Ravi Kumar V, Veeraiah N. *Dielectric, magnetic and spectroscopic properties of Li<sub>2</sub>O–WO<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system with Ag<sub>2</sub>O as additive*. Mat. Chem. Phys. 2008;111:283–92.
- [51]. Dyre C, Maas P, Roling B, Sidebottom DL. *Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids*. Rep Prog Phys. 2009;72:046501.
- [52]. Martin SW. *Ionic conduction in phosphate glasses*. J Am Ceram Soc. 1991;74:1767–84.

- [53]. Goodenough JB, Kim Y. *Challenges for rechargeable Li batteries*. Chem Mater. 2010;22:587–603.
- [54]. Park M, Zhang X, Chung M, Less GB, Sastry AM. *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. J Power Sources. 2010;195:7904–29.
- [55]. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. *Li-ion battery materials: present and future*. Mater Today. 2015;18:252–64.
- [56]. Wang C, Hong J. *Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials*. Electrochem Solid-State Lett. 2007;10:A65–A69.
- [57]. Ma J, Wang C, Wroblewski S. *Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries*. J Power Sources. 2007;164:849–56.
- [58]. Riess I. *Electrochemistry of mixed ionic-electronic conductors*. In: Gellings PJ, Bouwmeester H editors. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997.
- [59]. Poirier G, Cassanjes FC, Messadeq Y, Ribeiro SJ. *Crystallization of monoclinic WO<sub>3</sub> in tungstate fluorophosphate glasses*. J Non-Cryst Solids. 2009;355:441–6.
- [60]. Poirier G, de Araujo CC, Messadeq Y, Ribeiro SJ. *Tungsten fluorophosphate glass as optical limiters*. J Appl Phys. 2002;9: 100221.
- [61]. Poirier G, Nalin M, Messadeq Y, Ribeiro SJ. *Photochromic properties of tungstate-based glasses*. Solid State Ionics. 2007;178:871–5.
- [62]. Mączka M, Kępiński L, Hanuza J, Kojima S. *Studies of nanostructuring in cesium magnesium tungsten phosphate glass*. J Non-Cryst Solids. 2007;353:4681–90.
- [63]. Maddukuri S, Upadhyayula VV. *Electrochemical lithium and sodium insertion studies on tungsten oxyphosphate*. Chemistry Select. 2017;2:9186–92.

## Sažetak

Cilj ovog diplomskog rada bilo je pobliže se upoznati sa željeznim fosfatnim staklima i istražiti strukturalna svojstva željeznog fosfatnog stakla molnog sastava  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ .

Prvi dio rada govori općenito o staklim, o povijesnom razvoju, te vrstama i primjeni stakala. Slijedi opis metoda (rendgenska difrakcija i elektronska mikroskopija) i uređaja koji su korišteni pri izradi ovog rada.

U drugom dijelu rada detaljno su opisana željezna fosfatna stakla i prikazani su rezultati naših istraživanja provedenih na tim staklima, točnije na  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ .  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  je grijan na visokim temperaturama, raspona od  $530^\circ\text{C}$  do  $800^\circ\text{C}$ , tijekom različitih vremenskih perioda (1h, 6 h, 12 h, 24 h i 48 h) i praćen je utjecaj provedenih termičkih postupaka obrade na strukturu. Postupci s kraćim vremenima grijanja (1 h i 6 h) na temperaturama do  $590^\circ\text{C}$  ( $530^\circ\text{C}$ ,  $560^\circ\text{C}$  i  $590^\circ\text{C}$ ) rezultirali su nastankom amorfnih struktura. Što je bilo potpuno očekivano za staklo. Rastom temperature i duljine tretiranja, udio amorfne faze u strukturi  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  se sve više smanjivao, pri čemu je dugotrajno grijanje materijala na vrlo visokoj temperaturi ( $800^\circ\text{C}$  i 48 h) rezultiralo njegovom potpunom kristalizacijom. To nam je potvrdilo pretpostavku da kristalizacija ovisi o temperaturi ali i vremenu grijanja.

Daljnja istraživanja ovog sustava, provedena u Laboratoriju za funkcionalne materijale na Institutu Ruđer Bošković, pokazala su električnu vodljivost polaronskog tipa pri čemu se električna vodljivost povećava nastajanjem dodatnih kristalnih faza ( $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  i  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_3)_3$ ) zbog veće koncentracije parova  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  iona.

## Summary

The main aim of this work was to learn more about properties of iron phosphate glasses and to investigate the structural properties of iron phosphate glasses of molar composition  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ .

The first part of the diploma thesis deals with glasses in general; their historical development, types and possible applications. Also, description of methods (X-ray diffraction and electron microscopy) and devices used in this diploma work is given in this section.

Ferrous phosphate glasses are described in the second part of the work and the results of our study of molar composition  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  are given. We heated  $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$  at different temperatures ranging from  $530^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  during time periods of 1h, 6 h, 12 h, 24 and 48 h and monitored the influence of different procedures on formation of the crystal structure. Treatment at temperatures up to  $590^\circ\text{C}$  ( $530^\circ\text{C}$ ,  $560^\circ\text{C}$  and  $590^\circ\text{C}$ ), with shorter times (1 h and 6 h) resulted in the formation of amorphous structures, as expected for this type of glass. By increasing temperature and the heating time proportion of amorphous phase in structure decreased, wherein the long-term heating of the material to very high temperature ( $800^\circ\text{C}$  and 48 h) resulted in its complete crystallization. In this way, assumption that crystallization depends of the temperature as well as of the heating time was confirmed.

Further studies of this system, performed at Rudjer Boskovic Institute, Laboratory for Functional Materials revealed polaronic conductivity with an increase in electrical conductivity upon formation of two additional crystalline phases faza ( $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  and  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ) mostly due to higher concentration of the  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  ion pairs.



## Životopis

Rođena sam 20. srpnja 1987. u Zagrebu. Školovanje započinjem 1994. godine u Osnovnoj školi Jordanovac. 2002. upisujem prirodoslovno-matematički smjer u III Gimnaziji u Zagreb. 2006. godine završava srednjoškolsko obrazovanje te upisujem integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Matematika i fizika; smjer: nastavnički na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

Od 2014. godine u braku sam Goranom Žuvelom s kojom imam dvije djevojčice Mariju i Paulu. Dugi niz godina bio sam košarkaški sudac i radio u dvije osnovne škole kao učitelj matematike.