

Mikrostrukturna svojstva cinkovog oksida istraživana difrakcijom rendgenskog zračenja pri visokom tlaku

Gazdek, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:067048>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Petra Gazdek

MIKROSTRUKTURNA SVOJSTVA
CINKOVOG OKSIDA ISTRAŽIVANA
DIFRAKCIJOM RENDGENSKOG ZRAČENJA
PRI VISOKOM TLAKU

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

Petra Gazdek

Diplomski rad

**Mikrostrukturna svojstva cinkovog oksida
istraživana difrakcijom rendgenskog
zračenja pri visokom tlaku**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Martina Vrankić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Posebno zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Martini Vrankić na potpori, trudu, uloženom vremenu, pomoći i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada, kao i komentoru izv. prof. dr. sc. Željku Skoku.

Najveća hvala mojoj mami Ivanki te sestri Martini na strpljenju, razumijevanju, motivaciji i podršci tijekom cijelog studiranja.

Sažetak

Metodom rendgenske difrakcije u polikristalu istraživana je utjecaj visokog tlaka (~0–20 GPa) na strukturne i mikrostrukturne parametre cinkovog oksida, ZnO. Podaci o točnim parametrima jedinične ćelije, veličini kristalita i deformacijama kristalne rešetke dobiveni su korištenjem Rietveldove metode utočnjavanja difrakcijske slike. Opaženo je da povećanjem tlaka dolazi do pomicanja difrakcijskih maksimuma prema većem Braggovom kutu što ukazuje na smanjenje bridova kristalne rešetke, kao i do faznog prijelaza iz heksagonske kristalne strukture u kubnu. Postupak utočnjavanja heksagonske i kubne strukture ZnO pokazao je da je heksagonska struktura kompresibilnija u smjeru c , te da dolazi do linearnog smanjenja omjera c/a . Prijelaz iz heksagonske u kubnu strukturu praćen je naglim smanjenjem volumena jedinične ćelije ZnO za ~20%. Pri tome su omjeri $d(100)/d(002)$ za heksagonsku fazu i $d(020)/d(220)$ za kubnu fazu u velikoj korelaciji s promjenama tlaka - omjer $d(100)/d(002)$ raste linearno s tlakom prije faznog prijelaza i odstupa od linearnog odnosa u prijelaznoj zoni, dok omjer $d(020)/d(220)$ lagano opada s tlakom nakon faznog prijelaza. Nakon smanjenja tlaka sa 17,92 GPa na 0 GPa ne dolazi do reverzibilnog povrata kubne strukture ZnO u isključivo heksagonsko uređenje – relativni težinski udio kubne faze pri 0 GPa iznosi ~52%, dok na heksagonsku fazu otpada ~48%. Primjena tlaka uzrokovala je proširenje difrakcijskih maksimuma i smanjenje veličine kristalita s ~35 nm pri atmosferskim uvjetima na 18 nm pri 17,92 GPa. S druge strane, deformacije kristalne rešetke su pod utjecajem mehaničkog tlaka porasle sa 0,35% na 0,68%. Smanjenje tlaka s 17,92 GPa na 0 GPa pokazalo je djelomično reverzibilan učinak na mikrostrukturne parametre – veličina kristalita je porasla s ~18 nm na ~30 nm, dok su se deformacije kristalne rešetke smanjile s 0,68% na 0,39%. Dobiveni rezultati u skladu su s istraživanjima objavljenim u literaturi.

Ključne riječi: visoki tlak, rendgenska difrakcija u polikristalu, sinkrotron, Rietveldovo utočnjavanje, veličina kristalita, deformacije kristalne rešetke, cinkov oksid

Microstructural properties of zinc oxide investigated by high-pressure X-ray diffraction

Abstract

The influence of high pressure (~0–20 GPa) on the structural and microstructural parameters of zinc oxide, ZnO, was investigated using the X-ray powder diffraction. The information on unit cell parameters, crystallite size, and microstrains under both, compression and decompression was obtained using the Rietveld refinement. It was observed that the increase in pressure shifts the diffraction maxima towards higher Bragg angles, and induces a phase transition from hexagonal to cubic structure. The structure refinement revealed that the hexagonal structure of ZnO is more compressible in the *c*-direction, and that there is a linear decrease in the *c/a* ratio. The transition from hexagonal to cubic arrangement was accompanied by a sharp decrease in the volume of the ZnO unit cell by ~20%. It appears that the ratios $d(100)/d(002)$ for the hexagonal and $d(020)/d(220)$ for the cubic phase are highly correlated with the pressure changes - the ratio $d(100)/d(002)$ increases linearly with the pressure before phase transition and deviates from the linear relationship in the transition zone, while the ratio $d(020)/d(220)$ decreases slightly with the pressure after the phase transition. After the pressure drops from 17.92 GPa to 0 GPa, no reversible return of the cubic ZnO structure to the exclusively hexagonal arrangement was observed - the relative weight percentage of the cubic phase at 0 GPa is ~52%, while the hexagonal phase accounts for ~48%. The line profile analysis by Rietveld refinement showed the broadening of the diffraction maxima leading to the reduction of the crystallite size from ~35 nm at atmosphere conditions to ~18 nm at 17.92 GPa. On the other hand, the microstrains increased from 0.35% to 0.68% under the influence of mechanical pressure. Decompression from 17.92 GPa to 0 GPa showed a partially reversible effect on microstructural parameters - crystallite size increased from ~18 nm to ~30 nm, while microstrains decreased from 0.68% to 0.39%. These results are in accordance with the research published in the literature.

Keywords: high-pressure X-ray diffraction, synchrotron, Rietveld refinement, crystallite size, lattice strain, zinc oxide

Sadržaj

1	Uvod.....	2
2	Literaturni pregled strukturnih istraživanja cinkovog oksida	3
2.1	Nanočestice cinkovog oksida - svojstva i primjena.....	3
3	Teorijska osnovica	9
3.1	Difrakcija rendgenskih zraka.....	9
3.2	Određivanje i utočnjavanje parametara jedinične ćelije	14
3.3	Utočnjavanje kristalne strukture.....	15
3.4	Mikrostruktura materijala - veličina kristalita i mikronaprezanja kristalne rešetke 18	
3.5	Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalu pri neambijentalnim uvjetima – primjena visokog tlaka.....	21
4	Eksperimentalni dio	23
5	Rezultati i rasprava	24
6	Zaključak.....	35
7	Metodički dio.....	36
7.1	Istraživački usmjerena nastava fizike	36
7.2	Nastavna priprema	37
7.3	Tijek nastavnog sata.....	38
8	Literatura	46

1 Uvod

Cinkov oksid, ZnO, je materijal velike termičke i kemijske stabilnosti, te niske toksičnosti, što ga čini vrlo pogodnim za primjenu u tehnologiji. Optimalna kombinacija optičkih, električnih i mikrostrukturnih svojstava, široki energijski procijep i velika slobodna energija vezanja eksitona čine ZnO atraktivnim kandidatom za izradu optoelektroničkih uređaja u plavom i ultraljubičastom području spektra [1]. Kako bi se općenito poboljšala željena svojstva određenog materijala i njegova funkcionalnost vrlo je važno odrediti optimalnu kombinaciju mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava materijala.

Cilj ovog rada je metodom rendgenske difrakcije u polikristalu proučiti utjecaj tlaka (~0–20 GPa) na strukturne i mikrostrukturne parametre ZnO, kao i na fazni prijelaz izazvan visokim tlakom. Parametri jedinične ćelije pojedinih faza ZnO određeni su Rietveldovom metodom utočnjavanja - na temelju početnog modela kristalne strukture ispitivanog materijala računa se teorijska difrakcijska slika, koja se potom usklađuje s eksperimentalnom difrakcijskom slikom metodom najmanjih kvadrata. Mikrostrukturne karakteristike ZnO pri atmosferskim uvjetima i visokom tlaku određene su analizom proširenja difrakcijskih maksimuma pojedinih faza ZnO Rietveldovom metodom.

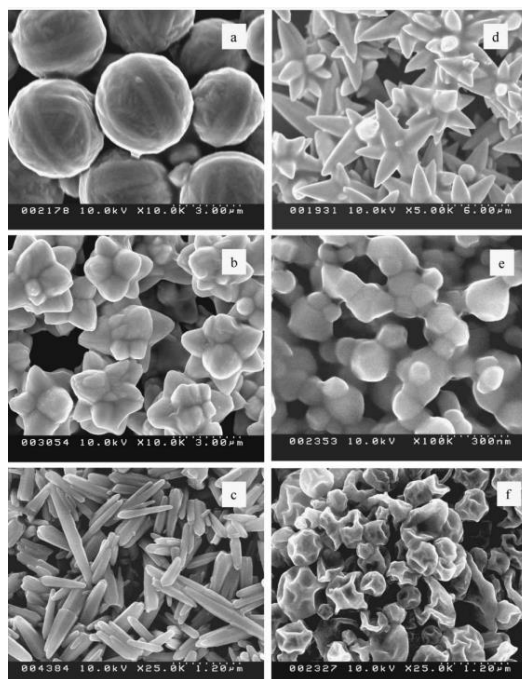
U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada, obrađena je nastavna tema interferencije svjetlosti. U tom dijelu prikazano je kako se učenici, kroz istraživački usmjerenu nastavu, te simulaciju Youngovog pokusa na dvije pukotine, susreću s pojavom interferencije svjetlosti. Vođenjem učenika u razmišljanju te korelacijom s interferencijom mehaničkih valova na vodi, pokazano je kako dolazi do uvjeta za konstruktivnu i destruktivnu interferenciju svjetlosti i određuje izraz za razmak između interferentnih pruga, te je na taj način uspostavljena poveznica s istraživačkim doprinosom ovog diplomskog rada.

2 Literaturni pregled strukturnih istraživanja cinkovog oksida

2.1 *Nanočestice cinkovog oksida - svojstva i primjena*

Intenzivan razvoj nanotehnologije, koja ima ključnu ulogu u stvaranju kvalitetnih proizvoda, integriran je kroz mnogobrojne sektore gospodarstva, te tako značajno utječe na kvalitetu života i razvoj industrijskog potencijala. Nedvojbeno, intenzivni razvoj nanomaterijala temeljen na ZnO doživio je značajan napredak u posljednjih nekoliko desetljeća [3-7]. Činjenica da je u posljednje dvije godine objavljeno nekoliko tisuća znanstvenih radova usko vezanih uz tematiku ZnO također svjedoči o tome koliko je ovo područje istraživanja važno i atraktivno.

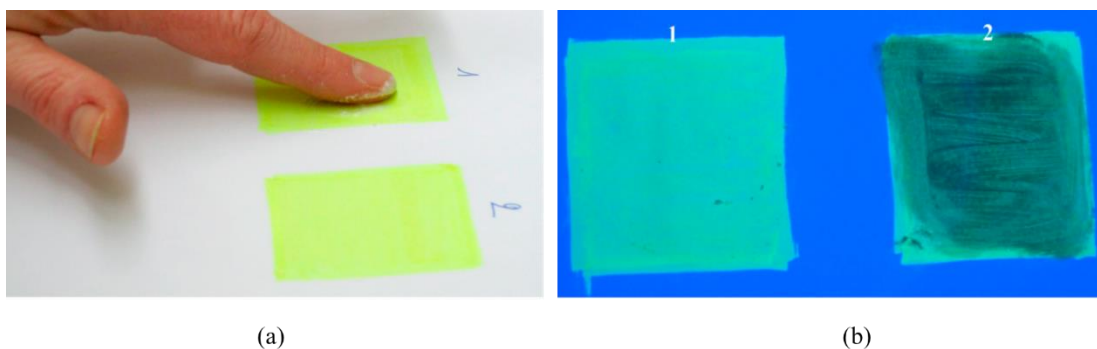
Sprega optičkih, poluvodičkih, piezoelektričnih i katalitičkih svojstava [8], izvrsna toplinska i kemijska stabilnost [2], te biokompatibilne, biorazgradive i fotokatalitičke karakteristike [9] određuju tehnološku multifunkcionalnost materijala na bazi ZnO [10,11]. Priređivanje ZnO različitim sintetskim putevima (npr. hidrotermalno, sol-gelmetodom, elektrokemijski, termičkim raspadom, izravnim taloženjem) uvjetuje dobivanje produkata koji su s morfološkog stajališta različiti [12,13] – nanočestice različite veličine kristalita (u rasponu od 1–100 nm) i oblika uspješno se koriste u elektroničkoj, medicinskoj i farmaceutskoj industriji. Primjerice, poznato je da je fotokatalitička aktivnost ZnO usko povezana s veličinom kristalita, i u pravilu, manji kristaliti pogoduju boljoj fotokatalitičkoj aktivnosti [10].



Slika 1. Uvid u različite morfologije ZnO dobiven primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa [15].

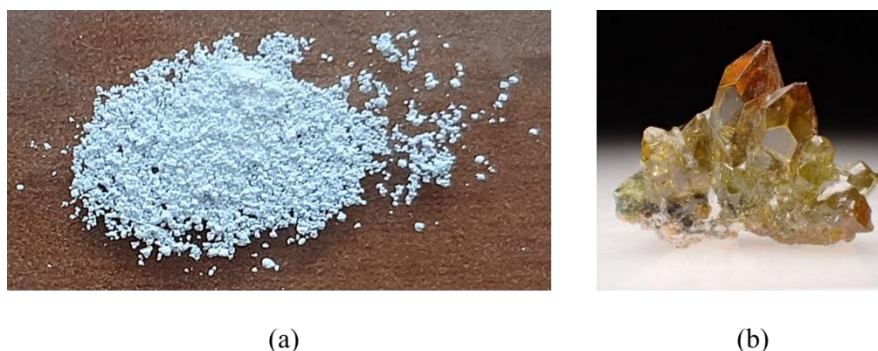
ZnO je poluvodič širokog energijskog procijepa od $\sim 3,37$ eV, a činjenica da može apsorbirati štetno ultraljubičasto zračenje, primjenjuje se u proizvodnji krema za zaštitu od sunčevog zračenja [16]. Wiesmann, Tremel i Briegera su 2020. u svojim istraživanjima istaknuli snažan antitumorski potencijal sfernih nanočestica ZnO [17], obzirom da one mogu inducirati oksidativni stres i apoptozu u stanicama raka jetre i dojke unutar 24 sata. Upravo zbog velike primjene ZnO upodručju nanotehnologija i njegovog utjecaja na svakodnevni život vrlo je važno istaknuti interdisciplinarni karakter ovog područja na svim razinama nastave, uvođenjem eksperimenata prilagođenim učenicima srednjih škola, ali i studentima. Primjerice, spoznavanje temeljnih svojstava nanočestičnog ZnO može se na vrlo zanimljiv način uvesti u nastavu kemije, biologije i fizike, a kao okvir može poslužiti nanokrema za sunčanje [18] – temeljna svojstva nanočestica i jednostavni putovi sinteze nanočestičnog ZnO usvajaju se u nastavi kemije, pojava kožnih oboljenja uzrokovanih štetnim Sunčevim zračenjem unastavi biologije, dok se u nastavi fizike objašnjava emisijski spektar Sunčeve svjetlosti i uspoređuje se sa spektrom koji se koristi u solariju. Na praktičan način, uvođenjem primjera iz svakodnevnog života, uz interaktivan oblik nastave, predočuje se povezanost triju znanstvenih područja – kemije, biologije i fizike. Naime, nanokrema za sunčanje sadrži nanočestice ZnO ili TiO₂ (titanijev(IV) oksid) koji djeluju kao aktivni sastojci. Sposobnost ZnO i TiO₂ da apsorbiraju ne samo UVB, nego i

UVA zračenje čini ove materijale posebno zanimljivim za primjenu u kremama za sunčanje. Korištenjem nanočestica, krema za sunčanje izgleda prozirno kada se nanese na kožu, pri čemu veće mikročestice raspršuju više svjetlosti i ostavljaju nepoželjan, bijeli trag na koži. Osim toga, veća površina nanočestica u usporedbi s mikročesticama pokazuje tendenciju apsorpcije UV zračenja. Štoviše, sposobnost apsorpcije UV zračenja kreme za sunčanje može se vrlo jednostavno pokazati učenicima osnovnih i srednjih škola na nastavi fizike. Naime, učenici mogu pripremiti vlastitu kremu za sunčanje tako da kremu za ruke pomiješaju s prahom koji sadrži mikročestice ZnO, te potom analizirati promjene koje nastaju uslijed ozračivanja UV svjetlom, pri čemu se kao referentni uzorak koristi krema za ruke (bez dodanog ZnO).



Slika 2. Fluorescentni kvadrati (a) prekriveni (1) kremom za ruke i (2) kremom za sunčanje, i (b) prekriveni (1) kremom za ruke i (2) kremom za sunčanje i osvijetljeni UV svjetlom ($\lambda=365$ nm) [19].

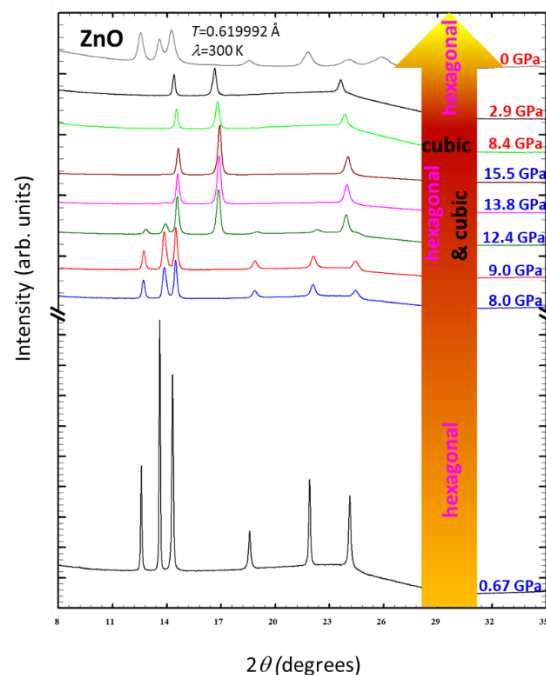
ZnO je amfoteran spoj, slabo topljiv u vodi, no s druge strane dobro je topljiv u većini kiselina i baza. Čisti ZnO je bijeli prah, dok se u Zemljinoj kori nalazi u obliku minerala cinkita, sastavljenog od heksagonskih kristala (Slika 3).



Slika 3. Uzorak ZnO (a) dobiven sintetskim putem u laboratoriju, (b) prisutan u Zemljinoj kori.

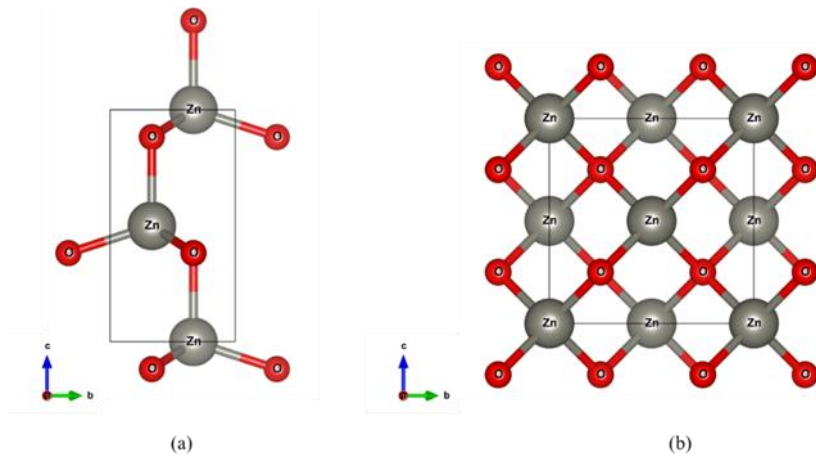
Rasvjetljavanje utjecaja mikrostrukture na svojstva ZnO pri neambijentalnim uvjetima (npr. visokom tlaku) osnova je za istraživanje fizikalnih i kemijskih mehanizama koji

oslikavaju isprepletenu međuovisnost strukture, mikrostrukture i svojstava ovog materijala. Pri standardnim uvjetima ZnO kristalizira u heksagonskom sustavu, prostornoj grupi $P6_3mc$ s parametrima jedinične ćelije $a = 3.252 \text{ \AA}$ i $c = 5.210 \text{ \AA}$ [20] i često se naziva vurcicitna struktura. Pri uvjetima povišenog tlaka od $\sim 10 \text{ GPa}$ heksagonska gusta slagalina ZnO prelazi u kubnu strukturu, prostorne grupe $F-43m$ s parametrom jedinične ćelije $a = 4.489 \text{ \AA}$ [21], koja je poznata pod nazivom struktura kamene soli (Slika 4) i vrlo je pogodna za primjenu u optoelektronici [2], obzirom na činjenicu da se u takvu strukturu može ugraditi značajno veća koncentracija dopanda.



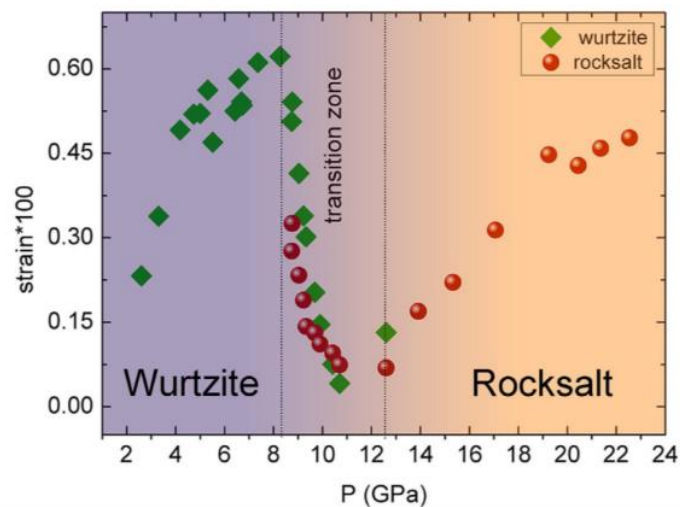
Slika 4. Evolucijski prikaz difraktograma nanočestičnog uzorka ZnO snimljenih pri uvjetima povišenog tlaka, uslijed kompresije i nakon kompresije, pri sobnoj temperaturi [10].

Pored toga, ZnO može kristalizirati i u kubnoj strukturi sfalerita, koja se stabilizira isključivo rastom na kubnim podlogama [22]. Heksagonska i kubna kristalna struktura ZnO prikazane su na slici 5.



Slika 5. Heksagonska i kubna kristalnastruktura ZnO [19,20].

Fazni prijelaz pod utjecajem tlaka prati značajno smanjenje volumena od ~17%, kako su objavili Bates i sur. u svom radu iz 1962. godine [23]. U području istraživanja nanočestica ZnO postoji značajan broj znanstvenih radova u kojima je težište stavljeno na postupak pripreme ovog materijala, s ciljem da se postigne optimalna kontrola veličine, oblika i disperzibilnosti čestica. Međutim, vrlo je mali broj dosadašnjih istraživanja u kojima se detaljno pojašnjava sprega mikrostrukturnih parametara (veličine čestica i deformacije kristalne rešetke) u uvjetima tlaka i temperature koji nisu standardni, a koji su jedan od odlučujućih parametara kada je u pitanju izravna primjena ovog materijala [10,24-26]. Yan i sur. su 2016. godine *in situ* rendgenskom difrakcijom u sinkrotronu pri visokom tlaku opazili da tijekom faznog prijelaza heksagonske u kubnu strukturu dolazi do pojave unutrašnjih elastičnih deformacija na određenim ravninama u kristalnoj rešetki ZnO, što se pripisuje neusklađenosti kristalnih rešetki heksagonske i kubne faze [27].



Slika 6. Deformacija kristalne rešetke ZnO uslijed primjene visokog tlaka [28].

Pri tome unutarnje elastične deformacije dovode do "omekšavanja" obiju kristalnih struktura tijekom faznog prijelaza pri uvjetima visokog tlaka (Slika 6). Navedeni rezultati pružili su čvrste dokaze o postojanju elastične deformacije uslijed fazne promjene pri visokom tlaku, te njezinom utjecaju na fizikalna svojstva materijala.

3 Teorijska osnovica

3.1 Difrakcija rendgenskih zraka

Rendgenska difrakcija je jedna od najvažnijih, ali i najčešće korištenih metoda za proučavanje strukturnih i mikrostrukturnih svojstava polikristalnih materijala. Naime, analizom difrakcijske slike može se odrediti kristalna struktura nepoznatog spoja (tj. raspored i vrstu atoma u jediničnoj ćeliji), ali i veličina kristalita i raspon mikrodeformacija kristalne rešetke, što je u konačnici od velike važnosti za objašnjenja fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava materijala. Pored toga, rendgenska difrakcija je metoda koja omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu smjesa, te određivanje faznih dijagrama.

Informacije o obliku i veličini jedinične ćelije kristala, te prostornoj grupi dobivaju se iz položaja difrakcijskih maksimuma, dok intenziteti difrakcijskih linija, koji ovise o raspodjeli atoma unutar jedinične ćelije, daju podatke o vrsti i položaju atoma u jediničnoj ćeliji kristala, te o količini materijala koji doprinosi difrakciji. S druge strane, oblik i širina difrakcijskih maksimuma omogućavaju ekstrakciju podataka o mikrostrukтури materijala (veličina kristalita i deformacije kristalne rešetke), pri čemu treba uzeti u obzir da je profil difrakcijske linije konvolucija instrumentalnih parametara i doprinosa samog materijala.

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi, valne duljine u rasponu od 0,01–10 nm, odnosno istog reda veličina kao i razmak između susjednih atoma u kristalu. Upadom snopa rendgenskih zraka u kristal dolazi do raspršenja tih zraka na elektronskim oblacima atoma, pri čemu se u određenim smjerovima raspršene zrake pojačavaju interferencijom, a cijeli se proces naziva ogibom ili difrakcijom.

Za otkriće rendgenskih zraka zaslužan je njemački znanstvenik, Wilhelm Conrad Röntgen, koji je 1895. na Sveučilištu u Würzburgu, koristeći katodnu cijev, otkrio novu vrstu nevidljivih zraka koje uzrokuju fluorescenciju, prolaze kroz materiju, te se ne otklanjaju u magnetskom polju. S druge strane, pojavu difrakcije rendgenskih zraka u monokristalima modre galice ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) prvi je opazio Max von Laue 1912. koji je zaključio da difrakcijska slika ovisi o orijentaciji kristala prema smjeru upadnog snopa rendgenskih zraka [28]. Općenito se zakonitost po kojoj se razmještaj istovrsnih točaka periodički ponavlja u prostoru i to u smjeru kristalografskih osi naziva kristalna rešetka. Nadalje, u svakoj kristalnoj rešetki može se zamisliti niz međusobno paralelnih ravnina jednakog međurazmaka. Sve ravnine tog niza sadržavaju iste čvorove kristalne rešetke.

Takav niz mrežnih ravnina, sa stalnim međurazmakom, d_{hkl} , naziva se skupom mrežnih ravnina i označava indeksima (hkl).

Objašnjenje opaženih pojava dali su sin i otac Bragg 1913. izrazivši uvjet za difrakciju pomoću analogije s refleksijom na mrežnim ravninama u kristalu [29]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

gdje je n cijeli broj, λ valna duljina rendgenskih zraka, d_{hkl} razmak između susjednih mrežnih ravnina, θ kut između upadne zrake i kristalografske ravnine. Da bi došlo do difrakcije odnosno pojačanja koherentnog rendgenskog zračenja reflektiranog na nekoj kristalografskoj ravnini, moraju biti zadovoljeni geometrijski uvjeti sadržani u gornjoj jednadžbi. Kako razmak između mrežnih ravnina ovisi o duljinama perioda kristalne rešetke a , b , c vrijednost d_{hkl} se u kubnom sustavu računa prema sljedećem izrazu [30]:

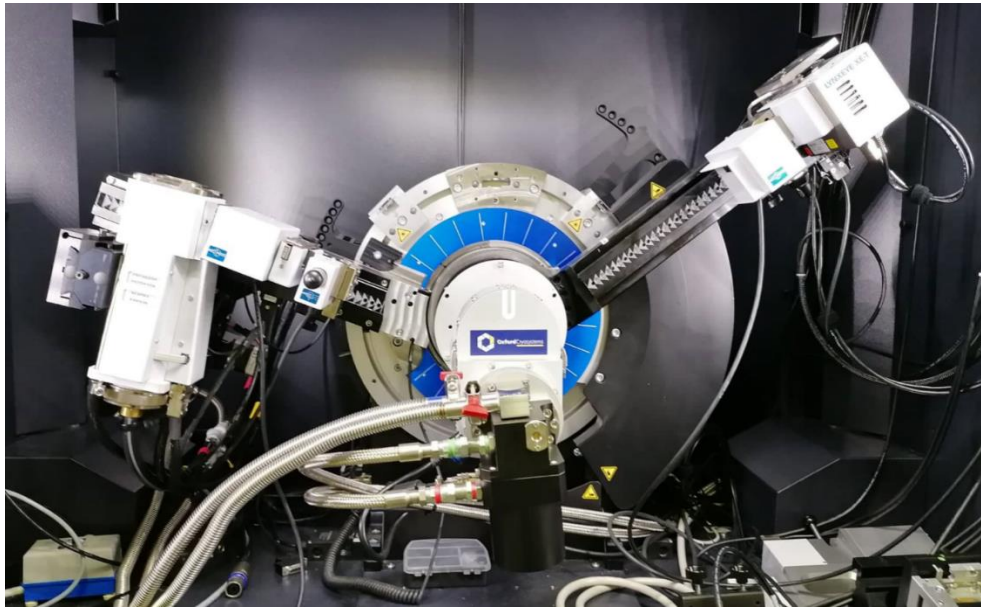
$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

odnosno, u heksagonskom sustavu korištenjem jednadžbe:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

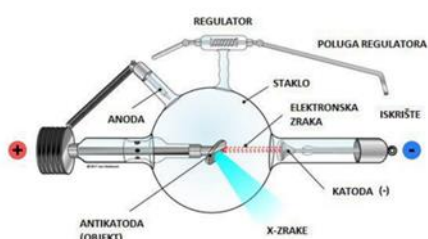
Prvu difrakciju rendgenskih zraka u polikristalima litijeva fluorida, LiF, izveli su 1915./1916. izveli su P. Scherrer i P. W. Debye na Sveučilištu u Göttingenu u Njemačkoj, a što je rezultiralo prvim radom o difrakciji rendgenskih zraka u polikristalnom materijalu [31]. Naime, svaki polikristalni uzorak sastoji se od mnoštva različito orijentiranih kristalita. Statistički gledano, ako se polikristalni uzorak nalazi u snopu rendgenskih zraka uvijek će se naći mnoštvo kristalita koji zadovoljavaju Braggov uvjet za difrakciju. Difrakcijski maksimumi polikristalnog uzorka registriraju se pomoću detektora koji tok fotona pretvara u električne impulse, a kao rezultat dobivaju se podaci o intenzitetu refleksa i difrakcijskom kutu.

Suvremeni automatski rendgenski difraktometar sastoji se od tri osnovna elementa: rendgenske cijevi s kolimatorom i monokromatorom, držača uzorka na četverokružnom goniometru i detektora (Slika 7).



Slika 7. Difraktometar za polikristalne uzorke na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu.

Rendgenske zrake nastaju unutar rendgenske cijevi u difraktometru, gdje se elektroni ubrzavaju razlikom potencijala između anode i katode, te udaraju u anodu koja emitira rendgensko zračenje (Slika 8a). Za razliku od laboratorijskog difraktometra, nabijene čestice se pomoću promjenjivih magnetskih i električnih polja mogu ubrzati na vrlo velike energije u sinkrotronu, koji je sastavljen od pojedinačnih magneta raspoređenih uzduž kružnoga prstena (Slika 8b).



(a)



(b)

Slika 8. Shematski prikaz (a) rendgenske cijevi [31], i (b) sinkrotrona SOLEIL u Parizu [33].

Svaki od njih zakreće stazu čestice za mali kut te je električno polje u procjepima prstena ubrzava. Postrojenje za sinkrotronsko zračenje sastoji se od injektora i skladišnog prstena, pri čemu injektor stvara snop elektrona i ubrzava elektrone do visokih energija, dok kružni prsten za skladištenje akumulira ubrzane elektrone. Unutar prstena za skladištenje smještene su mjerne postaje, konstruirane za točno određenu vrstu eksperimenta. Postrojenje s visokoenergetskim skladišnim prstenom većim od 5 GeV spada u kategoriju

postrojenja za sinkrotronsko zračenje treće generacije. U svijetu trenutno postoje tri velika postrojenja za sinkrotronsko zračenje treće generacije: SPring-8 (8 GeV, Hyogo, Japan) (Slika 9), APS (7 GeV, Argonne, SAD) i ESRF (6 GeV, Grenoble, Francuska).



(a)



(b)

Slika 9. Fotografija (a) sinkrotrona Spring-8 [33] i (b) mjernih postaja unutar skladišnog prstena sinkrotrona SPring-8 u Japanu (privatna fotografija).

Kada se uspoređuju rendgenski izvori, važna mjera kvalitete izvora zračenja je briljantnost definirana (*i*) brojem fotona stvorenih u sekundi, (*ii*) kutnom divergencijom fotona, (*iii*) površinom poprečnog presjeka zrake, te (*iv*) fotonima koji padaju unutar širine pojasa od 0,1% središnje valne duljine [35]. Što je veći sjaj, to se više fotona određene valne duljine i smjera koncentrira na mjestu u jedinici vremena. Vrlo visoka briljantnost, koherentnost, široka prilagodljivost energije i kolimiranost snopa, te visoka razina polarizacije predstavljaju glavne prednosti sinkrotronskog rendgenskog zračenja u odnosu na ono koje se dobiva u laboratoriju, korištenjem difraktometra. S druge strane, ograničeni pristup i manipulacija eksperimentalnom opremom predstavljaju glave nedostatke ove metode. Nadalje, primjenom sinkrotronskog rendgenskog zračenja, koje je tisuću puta intenzivnije od zračenja koje nastaje u rendgenskoj cijevi, moguće je prikupiti difrakcijske podatke u vrlo kratkom vremenu. Rendgenska difrakcija je idealan alat za mnoge vrste istraživanja u fizici i kemiji, mineralogiji, biologiji, biomedicini i ekologiji. Ova metoda također ima veliku primjenu i u proizvodnji građevinskog materijala, keramičkoj i farmaceutskoj industriji, te kriminalističkim istraživanjima. Ovom eksperimentalnom metodom istraživati se mogu praškasti materijali, monokrstali i tanki filmovi, pri sobnim uvjetima, ali i pri visokom tlaku, te visokoj/niskoj temperaturi.

U kristalografiji se koriste rendgenske zrake valnih duljina od $\sim 0,05$ do $\sim 0,25$ nm. Pri tome, fizikalno mjerljiv intenzitet je tzv. integrirani intenzitet – površina ispod krivulje difrakcijskog maksimuma određena jednadžbom [31]:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2B} \quad (4)$$

gdje je F strukturni faktor, p faktor multipliciteta, trigonometrijski član u zagradi Lorentzov - polarizacijski faktor, a B Debye-Wallerov (temperaturni) faktor koji pokazuje količinu vibracija atoma oko ravnotežnog položaja. Naime, kada rendgensko zračenje padne na rešetku, tada svaki element rešetke (atom) djeluje kao izvor novog kuglastog vala, pa je intenzitet funkcija kuta raspršenja.

Strukturni faktor, F , sadrži informacije o položaju i vrsti atoma na atomskim ravninama i određen je izrazom [30]:

$$F_K = \sum_{j=1}^{m\Sigma} [2\pi i (hx_j + hy_j + hz_j)] N_j f_j \exp \quad (5)$$

gdje je N_j udio ekvivalentnih položaja zaposjednutih atomom j , f_j faktor raspršenja, x_j , y_j , z_j su frakcijske koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji. Strukturni faktor dobije se kao rezultat superpozicije svih valova difraktiranih na elektronima u jediničnoj ćeliji. Faktor raspršenja, f_j , pokazuje međudjelovanje rendgenskih zraka i elektrona u atomu, te je određen izrazom [30]:

$$f = f_0 \exp \left[-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \quad (6)$$

Atomski faktor raspršenja raste porastom rednog broja atoma, a smanjuje se s kutom raspršenih zraka te ovisi o omjeru $\sin(\theta/\lambda)$. Općenito, intenzitet pojedinog refleksa ovisi o raspodjeli gustoće elektrona i fazama difraktiranih valova. Pojava odsutnosti difrakcijskih maksimuma ili sistematska pogašenja refleksa uvjetovana je simetrijom u kristalu. Ako je kristalna rešetka primitivna, tad se javljaju svi refleksi. Međutim, ako je rešetka plošno centrirana, tad se pojavljuju samo refleksi kod kojih su Millerovi indeksi ili svi neparni ili svi parni, s tim da su neparni slabijeg intenziteta. U pravilu, refleksi s miješanim parnim i neparnim indeksima se ne pojavljuju kod plošno centrirane rešetke. Za prostorno centriranu rešetku zbroj Millerovih indeksa uvijek je paran. Na temelju sistematskih pogašenja, osim Bravaisove rešetke, moguće je utvrditi prisutnost i prostornu grupu kojoj kristal pripada. Općenito, klasifikaciju difrakcijskih podataka u bazi difraktograma (*engl.* Powder Diffraction Files, PDF) provodi Združeno povjerenstvo za standarde u difrakciji praha (*engl.* Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS), a koje danas djeluje pod nazivom Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (*engl.* International Centre for Diffraction Data, ICDD).

3.2 Određivanje i utočnjavanje parametara jedinične ćelije

Nakon prikupljanja difrakcijskih podataka polikristalnog uzorka, prvi korak u postupku obrade eksperimentalnih podataka je točno određivanje kutnih položaja i intenziteta difrakcijskih maksimuma, što je ujedno i preduvjet za uspješan postupak (i) indiciranja difrakcijske slike, (ii), određivanja parametara jedinične ćelije kristala i tipa kristalne rešetke.

Parametri jedinične ćelije kristala, a , b , c i kutovi između njih α , β , γ , povezani su s razmacima između mrežnih ravnina u kristalnoj rešetci, d_{hkl} [36]. Za koordinatne osi x , y , z , sa tri razmaka a , b , c na svakoj od njih, jedna od hkl ravnina može se vizualizirati kao ravnina koja siječe x , y i z osi na udaljenostima a/h , b/k i c/l . Naime, za ortogonalne rešetke, veza međuplošnog razmaka, parametara jedinične ćelije a i indeksa hkl dana izrazom (2). Za bilo koje dvije mrežne ravnine može se promatrati omjer jednadžbi, pa slijedi:

$$\frac{1}{d^2_{h_1k_1l_1}} : \frac{1}{d^2_{h_2k_2l_2}} = (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \quad (7)$$

Kako su Millerovi indeksi cijeli brojevi, a zbroj kvadrata cijelih brojeva je opet cijeli broj, slijedi da se i dvije vrijednosti $1/d^2$ moraju odnositi kao cijeli brojevi. Korištenjem Braggovog uvjeta, položaj difrakcijskog maksimuma određen je relacijom:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2} = \frac{s\lambda^2}{4a^2} \quad (8)$$

za cijeli broj $s = h^2 + k^2 + l^2$.

Smanjenjem simetrije, indiciranje i računanje parametara jedinične ćelije još je složenije, te se izračun provodi nizom iteracija koristeći metodu najmanjih kvadrata. U ovom radu su za potrebe utočnjavanja kristalnih struktura uzeti u obzir približni parametri jediničnih ćelija, pohranjeni u kristalografskoj bazi podataka (engl. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD). Pored približnih vrijednosti parametara jedinične ćelije, kao ulazni podatak koristi se difrakcijska slika, koja sadrži izmjerene intenzitete profila difrakcijske linije u i -tom koraku, $y(2\theta)_{op}$, pri čemu je teorijski intenzitet, $y(2\theta)_{teor}$ određen izrazom [37]:

$$y(2\theta_i)_{teor} = B(2\theta_i) + \sum_j \sum_k I_{jk} P(2\theta_i)_{jk}, \quad (9)$$

gdje je $B(2\theta_i)$ intenzitet pozadinskog šuma, I_j integrirani intenzitet j -te difrakcijske linije, $P(2\theta_i)_j$ matematička funkcija kojom se modelira profil j -te difrakcijske linije k -te komponente. Zbrajanje se provodi po svim preklapljenim linijama, j , koje pridonose

intenzitetu u i -tom koraku. Osnovni princip metode usklađivanja je prilagođavanje teorijskog i izmjerenog intenziteta difrakcijskih linija metodom najmanjih kvadrata, pri čemu se funkcija:

$$D = \sum_i^N w_i [y(2\theta_i)_{op} - y(2\theta_i)_{teor}]^2 \quad (10)$$

svodi na minimalnu vrijednost (N je broj mjernih koraka intenziteta, w_i statistička težina dodijeljena i -tom koraku koja se računa kao $1/y(2\theta_i)_{op}$). Kvaliteta usklađivanja opažene i teorijske difrakcijske slike određena je kvantitativnim pokazateljima, R_p i R_{wp} , definiranim sljedećim izrazima [38]:

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y(2\theta_i)_{op} - y(2\theta_i)_{teor}|}{\sum_i^N y(2\theta_i)_{op}} \quad (11)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i^N w_i [y(2\theta_i)_{op} - y(2\theta_i)_{teor}]^2}{\sum_i^N w_i y(2\theta_i)_{op}^2} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

3.3 Utočnjavanje kristalne strukture

Općenito, posljednji korak u postupku rješavanja kristalne strukture iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka predstavlja utočnjavanje strukturnih parametara metodom najmanjih kvadrata, s ciljem da se teorijski model kristalne strukture što više približi stvarnoj kristalnoj strukturi. Za postupno mijenjanje strukturnih parametara vrlo često se koristi Rietveldova metoda [39-41]. Rietveldovim algoritmom se analizira cijela difrakcijska slika - razlikom kvadrata izmjerenih i teorijskih vrijednosti intenziteta svakog koraka digitalne slike radi se prilagodba te slike, izmjerenoj difrakcijskoj slici. U cilju dobivanja približnog rješenja iz teorijske i eksperimentalne vrijednosti računa se težišna suma kvadrata razlike opaženih i izračunatih vrijednosti za sve točke određena izrazom (10), uz zbroj preko svih snimljenih točaka. Za pojedini kutni položaj, intenzitet pri i -tom koraku, $y(2\theta_i)_{teor}$ određuje se iz vrijednosti strukturnog faktora $|F_K|^2$ izračunatog iz strukturnog modela zbrajanjem doprinosa intenziteta pozadinskog šuma, te susjednih difrakcijskih maksimuma:

$$y(2\theta_i)_{teor} = S_F \sum_{j=1}^{N_{faza}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{maksimuma}} L_K |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + I_{bi} \quad (13)$$

pri čemu je S faktor skaliranja, K Millerovi indeksi, L_K parametar koji sadrži Lorentzovu polarizaciju multipliciteta, \emptyset matematička funkcija profila, P_K funkcija preferirane

orijentacije, A apsorpcijski faktor, F_K strukturni faktor K -tog Braggovog maksimuma, a I_{bi} intenzitet pozadinskog šuma pri i -tom koraku određen relacijom:

$$I_b(2\theta)_i = \sum_{n=0}^{Nb} a_n (2\theta_i)^n \quad (14)$$

U slučaju Bragg-Brentano geometrije, apsorpcijski faktor uzima u obzir linearni apsorpcijski koeficijent uzorka, μ :

$$A_j = \frac{1}{2\mu} \quad (15)$$

Funkcija preferirane orijentacije $P_{k,j}$ određena je March-Dollaseovom formulom:

$$P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \sum_{n=1}^{m_k} \left(P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{P_{MD}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (16)$$

gdje je P_{MD} March-Dollaseov parametar, a α_n je kut između kristalografske ravnine hkl i vektora preferirane orijentacije. Metodom najmanjih kvadrata dobiva se skup jednadžbi koje uključuju derivacije izračunatih intenzitea, $y(2\theta_i)_{teor}$, a rješavaju se inverzijom normalne matrice, M_{jk} , određene izrazom:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left\{ [y(2\theta_i)_{op} - y(2\theta_i)_{teor}] \frac{\partial^2 y(2\theta_i)_{op}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y(2\theta_i)_{teor}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y(2\theta_i)_{teor}}{\partial x_k} \right) \right\} \quad (17)$$

gdje su x_j i x_k parametri prilagodbe. Konačno rješenje dobiva se iteracijom, te su pomaci Δx_k izraženi kao:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial S_k} \quad (18)$$

Za uzorak visoke simetrije prihvatljivo je $R_{wp} < 0,08$. Za srednje složenu polikristalnu strukturu R_{wp} bi trebao biti manji od 0,1, dok su za simetrijski kompleksniju strukturu prihvatljive su vrijednosti $R_{wp} < 0,15$. Glavne pogreške pri primjeni Rietveldove metode mogu potjecati od preferirane orijentacije i loše statistike čestica u polikristalnom uzorku, te od načina modeliranja funkcija profila i pozadinskog šuma, rezanja repova funkcije profila, ali i od velikog stupnja korelacije između parametara koji se utočnjavaju [38,42]. U ovom radu za utočnjavanje kristalne strukture polikristalnih materijala Rietveldovom metodom korišten je program HighScore Plus 4.1 [43] utočnjavanjem: (i) globalnih parametara (pomak kuta 2θ i/ili pomak visine uzorka, pozadinski šum), (ii) pojedinačnih parametara za svaku od prisutnih faza (faktor skaliranja, preferirana orijentacija, parametri jedinične ćelije, koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji, izotropni temperaturni faktor, te parametara profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta). Profili difrakcijskih linija utočnjeni su upotrebom pseudo-Voigtove funkcije (linearna kombinacija Gaussove i Lorentzove funkcije) zapisane u obliku [43]:

$$p(2\theta)_{p-v} = \frac{(1+A)[\eta_h + (1-\eta_h)\sqrt{\pi \ln 2}]}{\eta_l + (1-\eta_l)\sqrt{\pi \ln 2} + A[\eta_h + (1-\eta_h)\sqrt{\pi \ln 2}]} \times \left\{ \eta_l \frac{2}{\pi W} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \cdot \left(\frac{2\theta-T}{W} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_l) \frac{2}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \ln 2 \left(\frac{2\theta-T}{W} \right)^2 \right] \right\} \quad (19)$$

gdje je T položaj maksimuma difrakcijske linije, W širina profila difrakcijske linije na polovici visine, A parametar asimetrije, R_l i R_h parametri brzine smanjivanja intenziteta u kutnom području $2\theta \leq T$, odnosno $2\theta > T$. Parametar asimetrije, A , računa se kao omjer W_l/W_h , gdje su W_l i W_h širine profila difrakcijske linije u području malog, odnosno velikog kuta difrakcije. Promjena širine na pola visine difrakcijskog maksimuma, tzv. FWHM (*engl.* FullWidth at Half Maximum) u programu HighScore Plus 4.1 određena je funkcijom koju definira Cagliotijeva jednažba [45]:

$$H_K = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (20)$$

gdje su U , V i W parametri profila koji se utočnjavaju, dok je za pozadinski šum korišten polinomni model.

Metoda rendgenske difrakciju u polikristalu, osim identifikacije faza u višefaznim uzorcima, omogućava određivanje njihovih relativnih udjela, odnosno kvantitativnu analizu smjese. Prema metodi koju su predložili Hill i Howard, relativni težinski udio kristalne faze α , W_α , u smjesi koja sadrži n faza, određen izrazom [46]:

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha(ZMV)_\alpha}{\sum_{j=1}^n S_j(ZMV)_j} \quad (21)$$

gdje je S faktor skaliranja u Rietveldovom utočnjavanju, Z broj formulske jedinice u jediničnoj ćeliji, M masa formulske jedinice, V volumen jedinične ćelije komponente čiji se težinski udio određuje.

Kvantitativna fazna analiza u programu HighScore Plus 4.1. temelji se na računanju vrijednosti referentnog omjera intenziteta (*engl.* Reference Intensity Ratio, RIR), i naposljetku određivanju masenih udjela identificiranih faza. Ova metoda je poznata kao normalizirana RIR metoda, a objavio ju je F. H. Chung [47]. Normalizacija korištena u ovoj metodi pretpostavlja da je zbroj svih identificiranih faza 100%. To znači da u uzorku nema neidentificiranih kristalnih faza niti amorfne faze. Samo pod tim uvjetima mogu se dobiti značajni kvantitativni rezultati.

Prednost Rietveldove metode u kvantitativnoj faznoj analizi pred klasičnim metodama koje uzimaju u obzir doprinos samo jednog difrakcijskog maksimuma, jest da se svi maksimumi u difrakcijskoj slici koriste u analizi, neovisno o stupnju preklapanja difrakcijskih linija, a također se uzima u obzir i preferirana orijentacija.

Program HighScore Plus 4.1 koristi Cagliottievu jednadžbunao konvoluciju funkcija instrumentalnog i fizikalnog profila difrakcijskih linija. Ako se koristi profilna funkcija pseudo-Voigt, veličina kristalita i -te faze, D_i , je u programu HighScore Plus 4.1 određena izrazom:

$$D_i = \left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{\lambda}{(W_i - W_{std})^{1/2}} \quad (22)$$

gdje je W_i parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija i -te faze, W_{std} parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija standarada. Varijancija kristalita određena je relacijom:

$$\sigma^2(D_i) = \frac{A_D^2}{4(W_i - W_{std})^3} [\sigma^2(W_i) - \sigma^2(W_{std})] \quad (23)$$

Mikrodeformacije kristalne rešetke i -te faze, e_i , određene su izrazom:

$$e_i = \frac{[(U_i - U_{std}) - (W_i - W_{std})]^{1/2}}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi}\right)^4 (2 \ln 2)^{1/2}} \quad (24)$$

gdje su U_i , W_i parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija i -te faze, a U_{std} , W_{std} parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija standarda. Varijancija mikrodeformacija računa se prema izrazu:

$$\sigma^2(e_i) = \frac{A_e^2}{4[U_i - U_{std}] - (W_i - W_{std})} \times [\sigma^2(U_i) + \sigma^2(U_{std}) + \sigma^2(W_i) + \sigma^2(W_{std}) - 2cov(U_i, W_i) - 2cos(U_{std}, W_{std})] \quad (25)$$

gdje je parametar A_e određen relacijom:

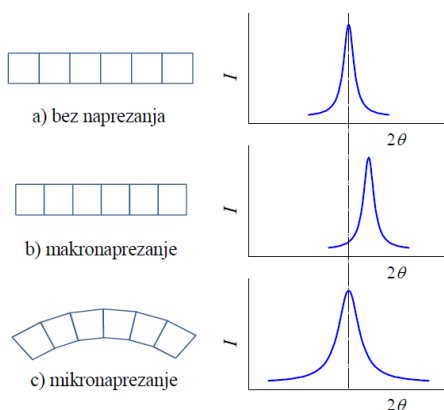
$$A_e = \frac{1}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi}\right)^4 (2 \ln 2)^{0.5}} \quad (26)$$

3.4 Mikrostruktura materijala - veličina kristalita i mikrodeformacije kristalne rešetke

Za razumijevanje svojstava materijala neophodno je provesti sistematsku karakterizaciju njihovih strukturnih i mikrostrukturnih osobina, te je stoga važno međusobno razlikovanje ta dva pojma. Kristalna struktura materijala opisana je prosječnim položajima atoma unutar jedinične ćelije i definirana je vrstom rešetke i frakcijskim koordinatama atoma. S druge strane, mikrostruktura materijala se definira kao razmještaj faza i defekata unutar materijala nastalih uslijed promjene temperature i/ili tlaka. Saznanja o strukturi i mikrostrukturi materijala imaju znanstvenu i industrijsku važnost, jer je u većini slučajeva težište stavljeno na pripremu materijala željenih svojstava. Mikrostrukturu čine kristaliti jedne ili više kristalnih faza, a razlikuju se vrstom, veličinom, oblikom,

raspodjelom i međusobnom orijentacijom. Veličina kristalita je pojam različit od veličine čestica, koje se pak mogu sastojati od nekoliko različitih kristalita.

U kristalima se opažaju dva tipa deformacija - uniformne deformacije ili makrodeformacije koja su posljedica izotropne ekspanzije ili kontrakcije jedinične ćelije, te neuniformne deformacije ili mikrodeformacije koja su posljedica različitih točkastih ili linijskih defekata kristalne strukture koji su često posljedica plastičnih deformacija (Slika 10). Zbog uniformne deformacije, na difrakcijskoj slici dolazi do promjene parametara jedinične ćelije, što dovodi do pomaka difrakcijskih maksimuma prema nižim ili višim kutevima. U slučaju plastične deformacije metala, mikrodeformacije se pojavljuju zajedno s makrodeformacijama, budući da ovakvim načinom obrade dolazi i do promjena međuplošnih udaljenosti između kristalita i do odstupanja srednje vrijednosti međuplošnih udaljenosti od nedeformiranog metala. Plastična deformacija može biti posljedica mehaničkog, kemijskog i termičkog procesa, a karakteristična je za nanomaterijale poput nanočestica ili nanocijevčica.



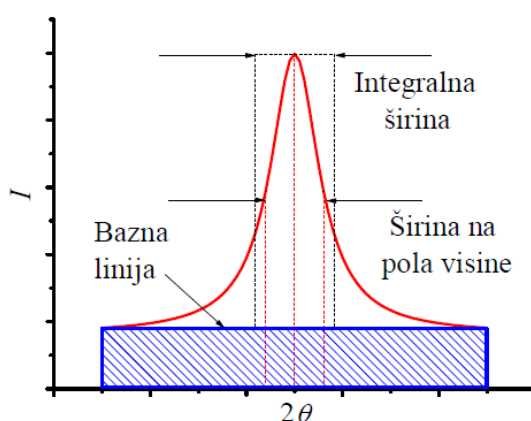
Slika 10. Utjecaj makro i mikrodeformacija na položaj i širinu profila difrakcijskog maksimuma [48].

Veličina kristalita, te mikrodeformacija kristalne rešetke materijala mogu se odrediti korištenjem metode rendgenske difrakcije, analizom proširenja difrakcijskih linija. Profil difrakcijske linije je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog (čistog) profila, pri čemu je instrumentalni profil posljedica konačnih dimenzija upadnog snopa i njegove aksijalne divergencije, geometrijskih aberacija, te spektralne disperzije rendgenskih zraka [36]. Nausprot tome, fizikalni profil ovisi o kristalnoj strukturi i volumenu istraživanog uzorka, veličini i obliku kristalita, te o defektima kristalne rešetke. Da bi se odredili čimbenici koji uzrokuju proširenje profila difrakcijske linije, potrebno je razlučiti čisti

profil od instrumentalnog profila, a zatim analizirati samo čisti profil. Najstarija metoda kojom se izdvaja fizikalni profil difrakcijske linije je Stokesova metoda dekonvolucije [49] pri čemu se snimljeni instrumentalni i čisti difrakcijski razvijaju u Fourierove redove (za instrumentalni profil koriste se difrakcijske linije standarda sa zanemarivim čistim difrakcijskom profilom). Pored širine difrakcijske linije na polovici visine maksimuma, širina difrakcijske linije može se izraziti i pomoću integralne širine, određene izrazom [49]:

$$\beta = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (27)$$

gdje je $I(2\theta)$ integrirani intenzitet profila difrakcijske linije iznad profila pozadinskog šuma, a I_p visina maksimuma difrakcijske linije. Integralna širina (Slika 11) je veličina koja pokazuje povezanost između veličine kristalita i mikrodeformacija.



Slika 11. Širina na polovici visine i integralna širina profila difrakcijskog maksimuma [48].

Matematičku vezu između integralne širine i veličine kristalita izveo je P. Scherrer 1918. poznatu kao Scherrerova jednadžba [50]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (28)$$

gdje je β širina difrakcijskog profila na polovici visine difrakcijskog maksimuma, D prosječna veličina kristalita u smjeru normale na difrakcijske ravnine, K Scherrerova konstanta koja poprima vrijednost od 0,85 do 0,99, θ Braggov kut pri kojem dolazi do difrakcije, λ valna duljina rendgenskog zračenja. Vrijednost Scherrerove konstante određena je oblikom kristalita, i načinom na koji su određene vrijednosti β i D . Za slučaj kristalita sfernog oblika vrijednost K najčešće iznosi 0,99. Iz Scherrerove jednadžbe slijedi da se širina difrakcijskih maksimuma mijenja s $\frac{1}{\cos \theta}$. Proširenje zbog veličine kristalita je najizraženije kod viših kutova, no isto tako je značajan doprinos od instrumentalnog

proširenja i proširenja zbog mikrodeformacija. Mikrodeformacije kristalne rešetke, ε , zbog prisutnosti mikrodefekata, su prema Stokesu i Willsonu određene izrazom [51,52]:

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \quad (29)$$

Uzimajući u obzir Lorentzovu funkciju za opisivanje intenziteta Williamson i Hall su razvili metodu istovremenog računanja veličine kristalita i napreznja kristalne rešetke [53]. Koristeći Scherrerovu i Stokes-Wilsonovu jednadžbu Williamson i Hall su izrazili ovisnost integralne širine difrakcijskog maksimuma o kutu θ , tako da za konvolucijski doprinos vrijedi:

$$\beta_{ukupno} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (30)$$

te uz definiciju tangensa kuta:

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (31)$$

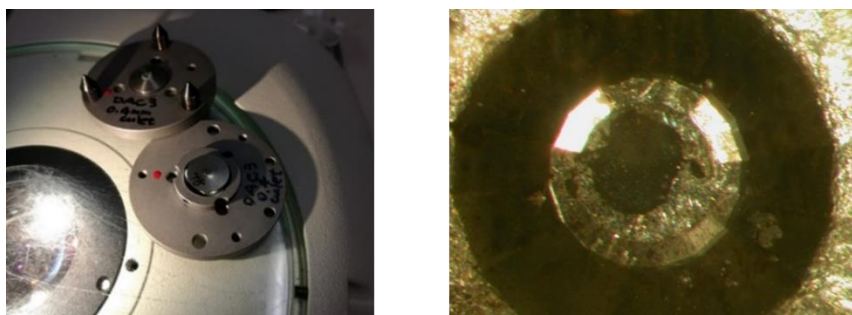
slijedi linearna ovisnost $\beta\cos\theta$ o $4\sin\theta$:

$$\beta_{ukupno}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (32)$$

Metoda daje grafički prikaz vrijednosti $\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}$ u ovisnosti o $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ pri čemu je odsječak pravca na ordinati jednak inverznoj vrijednosti veličine kristalita, a nagib pravca vrijednosti mikrodeformacija kristalne rešetke. Kada uzorak sadrži kristalite malih dimenzija i ima zanemarivu mikrodeformaciju, Williamson - Hall grafički prikaz jest pravac paralelan s x-osi, a za uzorak s velikim kristalitimima i značajnim mikrodeformacijama dobiva se pravac koji prolazi ishodištem.

3.5 *Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalu pri neambijentalnim uvjetima – primjena visokog tlaka*

Uvjeti visokog tlaka i temperature pružaju vrijedan alat za proučavanje fizičkih svojstava krutina, uključujući materijale kao što su poluvodiči, supravodiči kao i minerali koji tvore Zemljinu jezgru i plašt. Tlak je fizikalna varijabla, koja se relativno lako može primijeniti na mali volumen uzorka, a nastale promjene u karakteristikama materijala mogu se istraživati *in situ* metodom rendgenske difrakcije, najčešće u rasponu od 0 GPa pa sve do nekoliko stotina GPa koristeći odgovarajuću dijamantnu tlačnu ćeliju (*engl.* Diamond Anvil Cell, DAC) (Slika 12), a čiji izbor ovisi o vrsti eksperimenta i rasponu tlaka koji se želi postići.

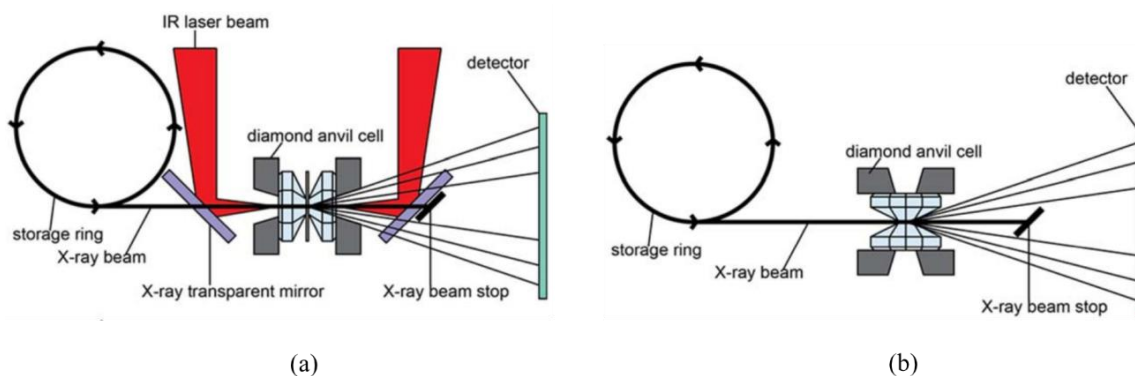


(a)

(b)

Slika 12. (a) Dijamantna tlačna ćelija za rendgensku difrakciju pri visokom tlaku i (b) uzorak u dijamantnoj tlačnoj ćeliji neposredno prije mjerenja rendgenske difrakcije na visokom tlaku.

Termoelastična svojstva materijala i fazna stabilnost obično se ispituju rendgenskom difrakcijom u aksijalnoj geometriji, vrlo često uz istovremeno zagrijavanje uzorka u dijamantnoj tlačnoj ćeliji (Slika 13a). U aksijalnoj geometriji dijamantna tlačna ćelija je u ravnini s kompresijskom osi, paralelnom s upadom rendgenskog zračenja. S druge strane, čvrstoća materijala i plastična deformacija ispituju se rendgenskom difrakcijom u radijalnoj geometriji (Slika 13b).



(a)

(b)

Slika 13. (a) Shema eksperimentalnog postava rendgenske difrakcije pri visokom tlaku uz lasersko grijanje, u aksijalnoj geometriji i (b) radijalnoj gemoetriji [54].

Izvori sinkrotronskog zračenja, dijamantne tlačne ćelije i sustavi za prikupljanje podataka stalno se razvijaju, što rezultira bržim prikupljanjem podataka visoke kvalitete - istraživanja rendgenske difrakcije provedena pri visokom tlaku rezultirala su dubljim razumijevanjem strukturnih i mikrostrukturnih karakteristika za velik broj materijal.

4 Eksperimentalni dio

In situ mjerenja rendgenske difrakcije polikristalnog uzorka ZnO provedena su na sinkrotronu SPring-8 (Hyogo, Japan). U tu svrhu korištena je dijamantna tlačna ćelija promjera 400 mm. Mala količina usitnjenog polikristalnog uzorka ZnO (~1 µg) je zajedno s malom količinom Al₂O₃ (< 1 µg), koji se koristi kao standard za određivanje vrijednosti primijenjenog mehaničkog tlaka postavljena u dijamantnu tlačnu ćeliju. Ravnomjerno širenje tlaka unutar dijamantne tlačne ćelije osigurano je upotrebom helija, dok je pojedinačna vrijednost tlaka određena očitanjem pomaka fluorescencijske krivulje Al₂O₃, korištenjem relacije [55]:

$$p = \frac{A}{B} \{ [1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)]^B - 1 \} \quad (33)$$

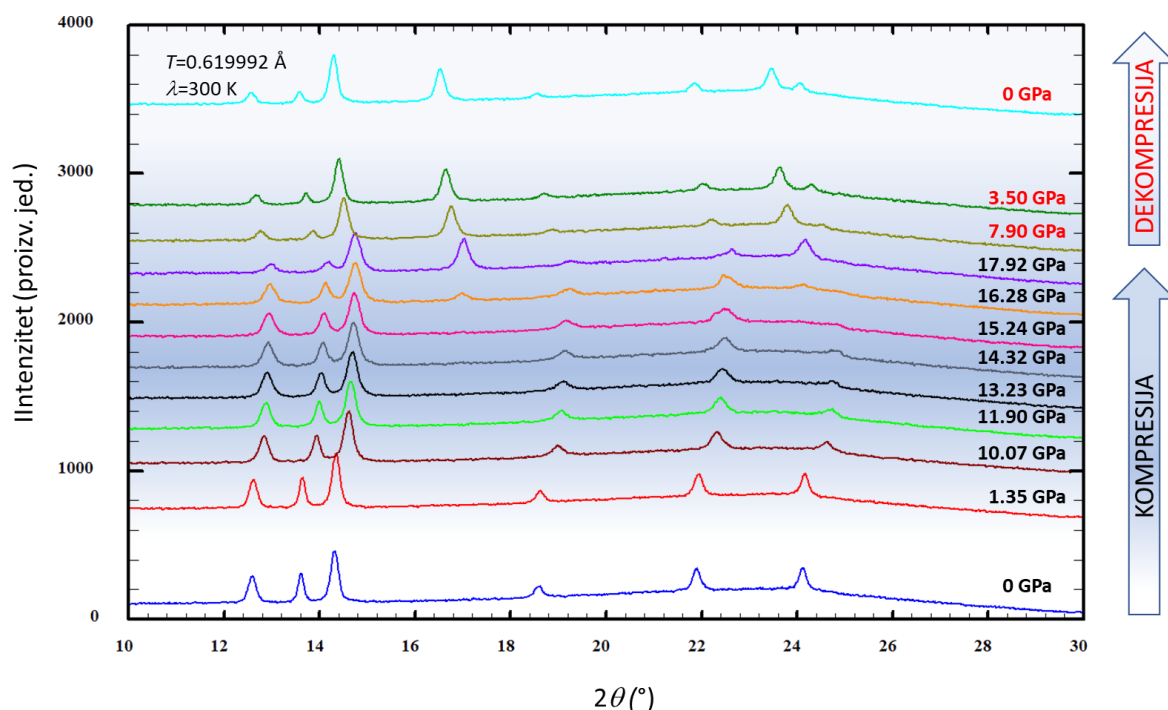
gdje je p tlak u megabarima, λ valna duljina linije Al₂O₃, A i B konstante vrijednosti iznosa 19,04 Mbar i 7,665 [56]. Mjerenja rendgenske difrakcije na sinkrotronu pri visokom tlaku provedena su pri sobnoj temperaturi. Kao izvor zračenja korišten je monokromatski snop rendgenskih zraka valne duljine 0,619992 Å (19,9972 keV).

Utočnjavanje podataka dobivenih sinkrotronskim mjerenjima rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku ZnO izvršeno je Rietveldovom metodom u programu HighScore Plus 4.1 [43]. Programom HighScore Plus 4.1 utočnjeni su globalni parametri zajednički za sve faze prisutne u uzorku (pomak kuta 2θ , pozadinski šum), te pojedinačni parametri za svaku od prisutnih faza (faktor skaliranja, preferirana orijentacija, parametri jedinične ćelije, koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji i izotropni temperaturni faktor), te parametri profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta.

Informacije o mikrostrukturi tj. veličini kristalita i deformacijama kristalne rešetke dobivene su analizom proširenja difrakcijskih linija upotrebom Rietveldove metode. U svrhu određivanja veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke korišten je polikristalni silicij (99,999 % čistoće; sferne čestice polumjera 1 µm) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veličine kristalita pri odabranim tlakovima također su određene i Scheererovom metodom, kako bi se usporedili rezultati dobiveni korištenjem dviju metoda.

5 Rezultati i rasprava

Rendgenske snimke pokazale su da bijeli polikristalni prah ZnO ne sadrži nečistoće (Slika 14), te pri sobnim uvjetima sadrži difrakcijske maksimume koji odgovaraju isključivo heksagonskom uređenju u prostornoj grupi $P6_3mc$ ($a=3,2535 \text{ \AA}$, $c=5,2151 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=47,81 \text{ \AA}^3$, $Z=4$), a što je u skladu s difrakcijskim podacima prema ICDD PDF kartici: 01-080-0074 (Slike 15 i 16a).



Slika 14. Profili difrakcijskih linija uzorka ZnO snimljeni uslijed kompresije i dekompresije pri sobnoj temperaturi. Evolucija snimljenih difraktograma prikazuje razdvajanje difrakcijskih maksimuma i ireverzibilni fazni prijelaz iz heksagonske u kubnu kristalnu strukturu. Na desnoj strani prikazane su vrijednosti mehaničkih tlakova primijenjenih u mjerenjima.

Povećanjem tlaka dolazi do pomicanja difrakcijskih maksimuma prema većem kutu 2θ , pri čemu se kod tlaka od 16,28 GPa opažaju dodatni difrakcijski maksimumi na položajima $16,95$ i $24,06^\circ 2\theta$ koji odgovaraju nastanku, nove, kubne faze ZnO, koja kristalizira u prostornoj grupi $F43m$ ($a=4,2800 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=78,40 \text{ \AA}^3$, $Z=2$) (Slika 15).

Name and formula

Reference code: 01-080-0074
 Compound name: Zinc Oxide
 ICSD name: Zinc Oxide
 Empirical formula: ZnO
 Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63mc
 Space group number: 186
 a (Å): 3.2535
 b (Å): 3.2535
 c (Å): 5.2151
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 5.65
 Volume of cell (10⁻⁶ pm³): 47.81
 Z: 2.00
 RIR: 5.44

Comments

ICSD collection code: 067848
 Cross-References: ICSD:067848
 ICSD Collection Code: 067848
 Calculated Pattern Original Remarks: REM RVP
 Calculated Pattern Original Remarks: REM K ZnO obtained from beta-Zn(OH)Cl
 Temperature Factor: ITF.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Garcia-Martinez, O., Rojas, R.M., Vila, E., Martin de Vidales, J.L., *Solid State Ionics*, **63**, 442, (1993)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2.91761	31.732	56.4
2	0	0	2	2.60755	34.364	41.4
3	1	0	1	2.47894	36.207	100.0
4	1	0	2	1.91378	47.469	21.6
5	1	1	0	1.62675	56.526	30.7
6	1	0	3	1.47945	62.754	27.0
7	2	0	0	1.40851	66.292	4.1
8	1	1	2	1.38019	67.850	22.2
9	2	0	1	1.36006	68.995	10.7
10	0	0	4	1.30378	72.430	1.7
11	2	0	2	1.23947	76.848	3.4
12	1	0	4	1.18324	81.235	1.7
13	2	0	3	1.09451	89.463	6.9

(a)

Name and formula

Reference code: 01-077-0191
 Compound name: Zinc Oxide
 ICSD name: Zinc Oxide
 Empirical formula: ZnO
 Chemical formula: ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 4.2800
 b (Å): 4.2800
 c (Å): 4.2800
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 6.89
 Volume of cell (10⁻⁶ pm³): 78.40
 Z: 4.00
 RIR: 5.84

References

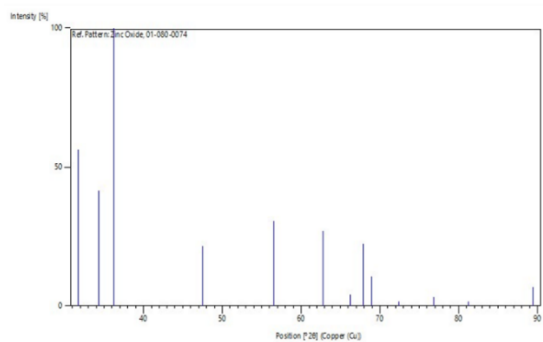
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Bates, C.H., White, W.B., *Science*, **137**, 993, (1962)

Peak list

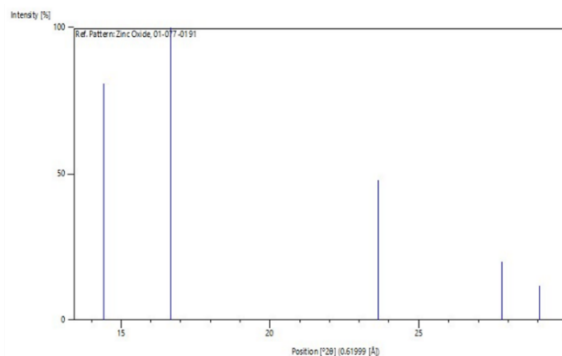
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.47106	14.414	81.1
2	2	0	0	2.14000	16.658	100.0
3	2	2	0	1.51321	23.643	47.7
4	3	1	1	1.29047	27.799	19.9
5	2	2	2	1.23553	29.062	11.8

(b)

Slika 15. Difrakcijski podaci o (a) heksagonskoj i (b) kubnoj fazi ZnO prema ICDD PDF karticama: 01-080-0074 I 01-077-0191 [43].



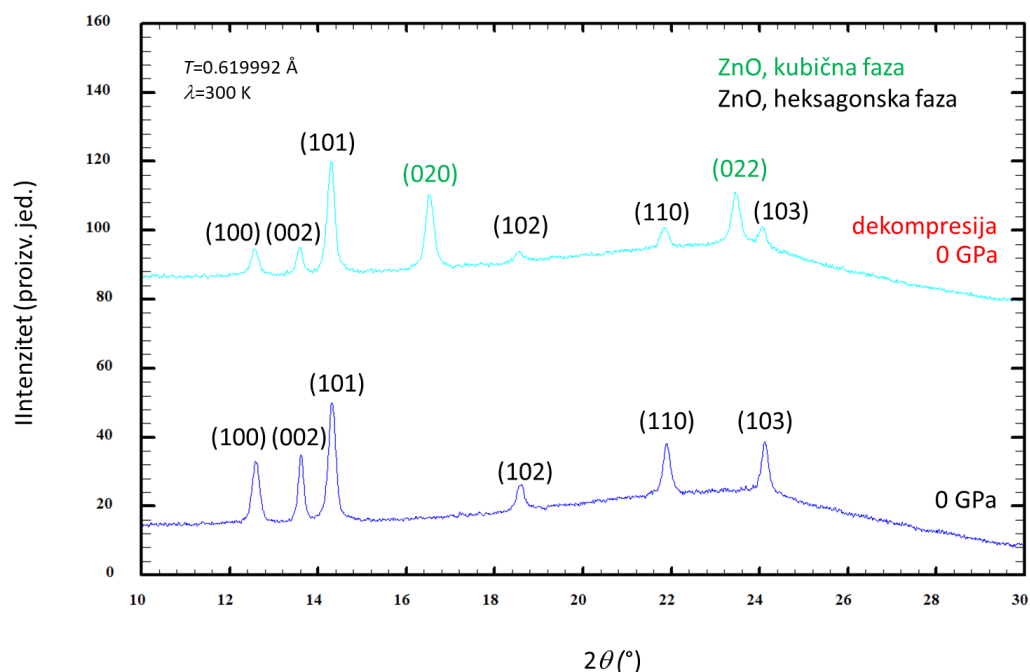
(a)



(b)

Slika 16. Simulirani difraktogrami (a) heksagonske i (b) kubne faze ZnO prema podacima u ICDD PDF karticama: 01-080-0074 i 01-077-0191 [43].

Porastom tlaka iznad 16,28 GPa rastu također i intenziteti kubnih (020) i (022) refleksa, pri čemu nakon smanjenja tlaka sa 17,92 GPa na 0 GPa ne dolazi do reverzibilnog povrata kubne strukture ZnO u isključivo heksagonsko uređenje (Slika 17) – udio kubne faze pri 0 GPa nakon dekompresije iznosi 52,2 tež.%, dok na heksagonsku faza otpada 47,8 tež.% (Tablica 1).



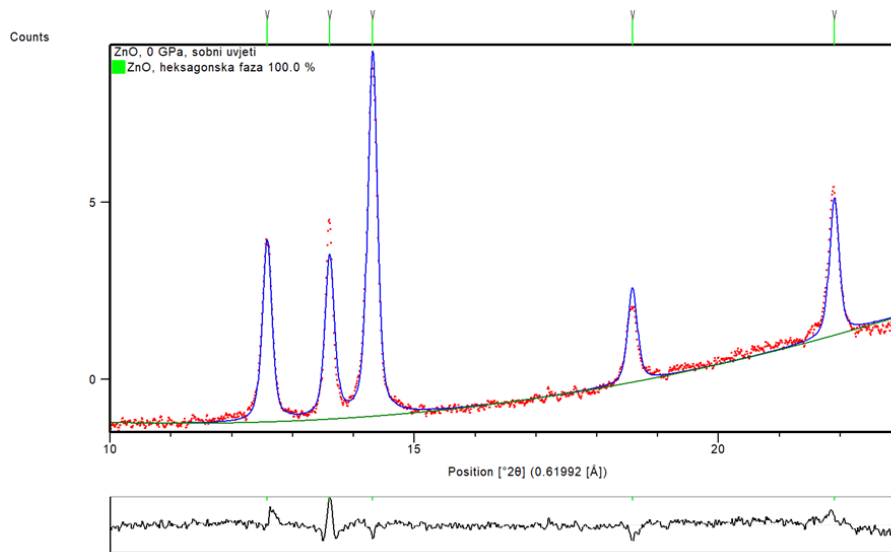
Slika 17. Difraktogrami uzorka polikristalnog ZnO snimljeni pri sobnoj temperaturi pri 0 GPa prije kompresije i pri 0 GPa, nakon kompresije.

Kristalne strukture polikristalnog uzorka ZnO utočnjene su Rietveldovom metodom. Početni strukturni model korišten za utočnjavanje heksagonske strukture je struktura ZnO koju su objavili Dengpan i sur. [57], dok je za početni model za kubičnu strukturu, koja se javlja pri 16,28 GPa, i prisutna je u cijelom rasponu tijekom popuštanja tlaka do 0 GPa, korišten strukturni model koji su objavili Xin i sur. [58].

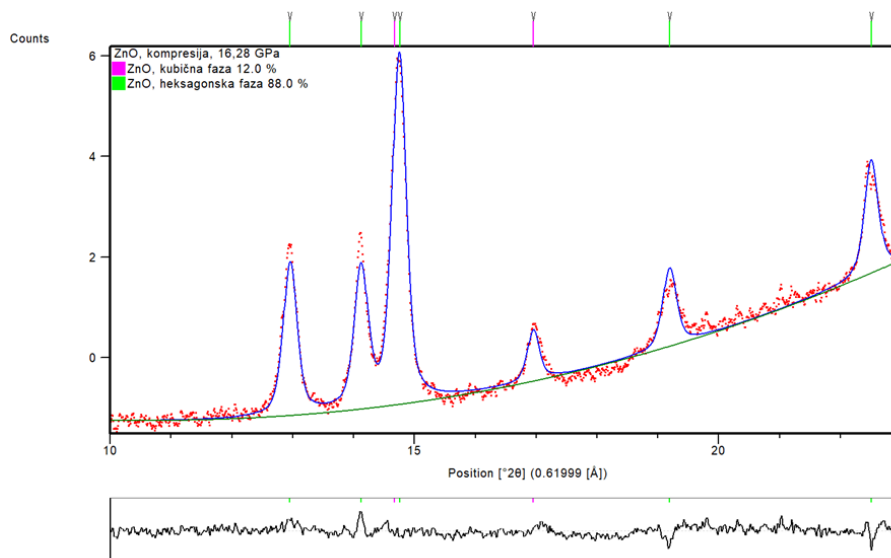
p (GPa)	ZnO (tež.%)	
	heksagonska faza (p.g. $P6_3mc$, $Z=2$)	kubna faza (p.g. $F-43m$, $Z=4$)
0	100	
1,35	100	
10,07	100	
11,90	100	
13,23	100	
14,32	100	
15,24	100	
16,28	88	12
17,92	47,6	52,4
7,90	30,6	69,4
3,50	40,8	59,2
0	47,8	52,2

Tablica 1. Rezultati određivanja relativnih udjela faza u uzorku ZnO pri sobnim uvjetima, uslijed kompresije i dekompresije.

Postupak utočnjavanja heksagonske i kubne strukture ZnO uključivao je utočnjavanje faktora skaliranja, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedinične ćelije, parametra položaja kisika (heksagonska struktura) i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja pri 0 GPa, 16,28 GPa, 7,5 GPa (dekompresija) i 0 GPa (dekompresija) prikazani su na Slici 18.

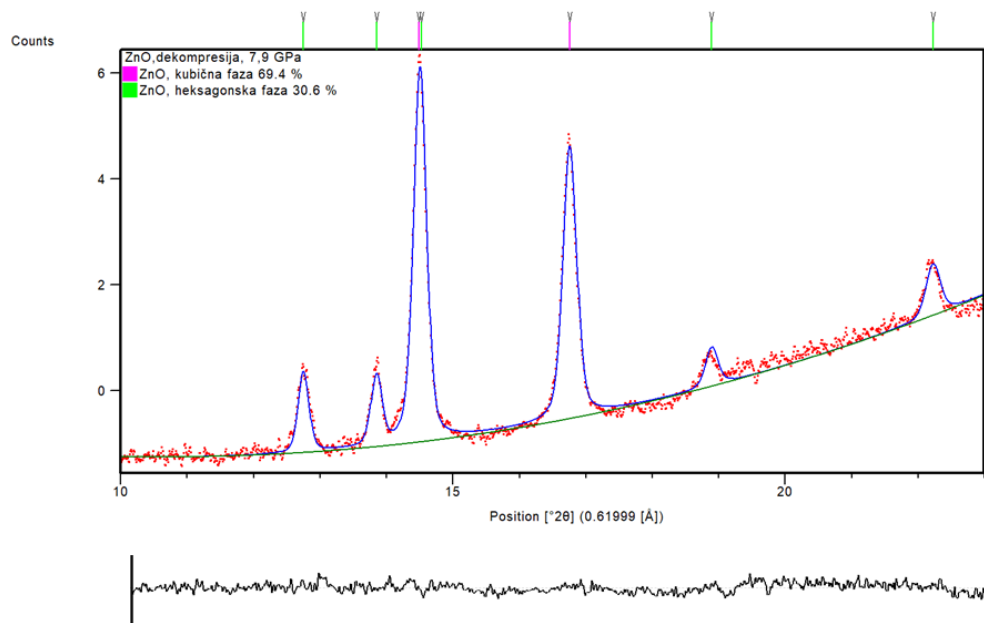


(a)

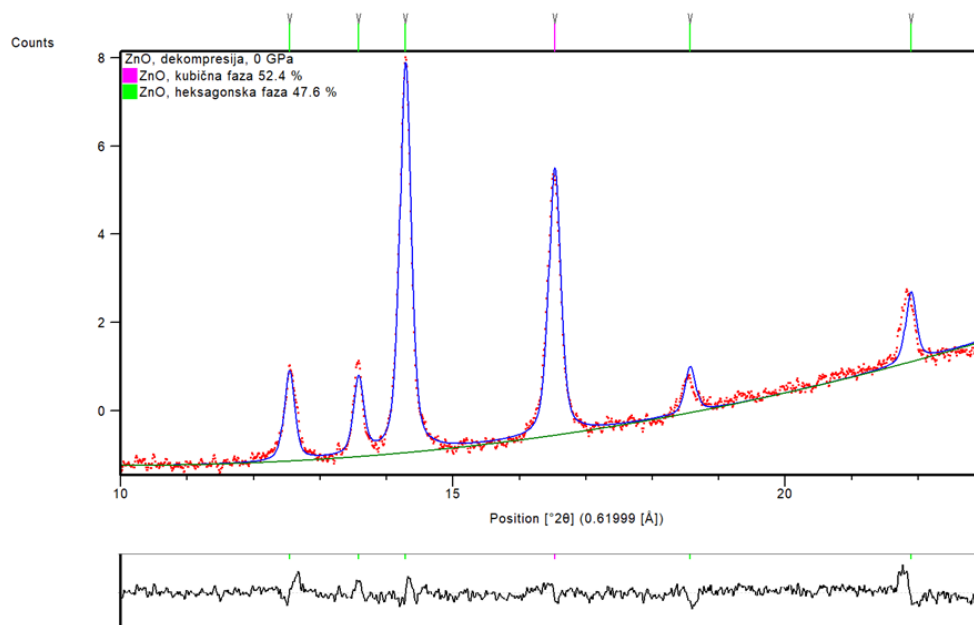


(b)

Slika 18. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za polikristalni uzorak ZnO pri (a) sobnim uvjetima i (b) kompresiji na 16,28 GPa. Opaženi intenzitet označen je crvenim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je crnom linijom.



(a)



(b)

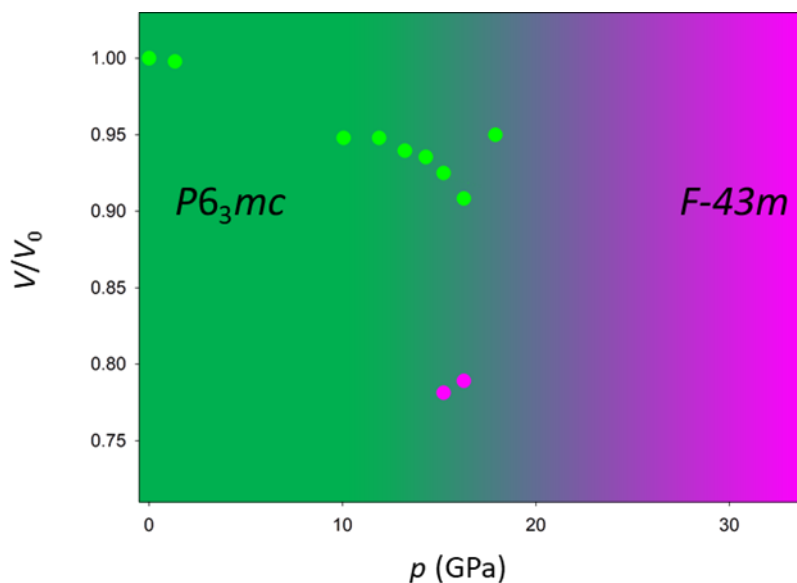
Slika 19. Rezultat Rietveldovog uočinjavanja za polikristalni uzorak ZnO pri (a) dekompresiji na 7,9 GPa i (b) dekompresiji na 0 GPa. Opaženi intenzitet označen je crvenim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je crnom linijom.

Utočinjeni strukturni parametri polikristalnog ZnO prikazani su u Tablici 2.

Uzorak	p (GPa)	strukturni parametri						R_{wp}
		heksagonska faza (p.g. $P6_3mc$, $Z=2$)				kubna faza (p.g. $F-43m$, $Z=4$)		
		a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	a (Å)	V (Å ³)	
ZnO	0	3,259(5)	5,22(2)	48,0(1)	1,60(5)	-	-	1,52
	1,35	3,256(4)	5,22(1)	47,9(1)	1,60(4)	-	-	1,87
	10,07	3,20(2)	5,11(3)	45,5(4)	1,59(8)	-	-	1,98
	11,90	3,20(3)	5,10(4)	45,2(5)	1,59(5)	-	-	2,06
	13,23	3,21(3)	5,11(4)	45,5(6)	1,59(4)	-	-	2,19
	14,32	3,20(3)	5,09(5)	45,1(6)	1,59(5)	-	-	2,38
	15,24	3,20(3)	5,08(5)	44,9(6)	1,59(3)	-	-	3,35
	16,28	3,18(4)	5,06(6)	44,4(7)	1,59(2)	4,22(5)	75,0(8)	3,16
	17,92	3,17(7)	5,03(9)	43,7(9)	1,59(1)	4,23(4)	75,7(9)	2,99
	7,90	3,21(7)	5,12(8)	45,6(9)	-	4,24(6)	76,2(9)	3,05
	3,50	3,23(5)	5,17(7)	46,7(9)	-	4,26(5)	77,6(8)	2,45
	0	3,35(4)	5,20(6)	47,6(8)	-	4,28(4)	78,7(7)	1,82

Tablica 2. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorak ZnO pri sobnim uvjetima, uslijed kompresije i dekompresije.

Prijelaz iz heksagonskog u kubno uređenje praćen je naglim smanjenjem volumena jedinične ćelije ZnO za ~20% (Slika 20).



Slika 20. Ovisnost volumena heksagonske (zeleni kružići) i kubne (ljubičasti kružići) faze ZnO uslijed povećanja mehaničkog tlaka pri sobnoj temperaturi.

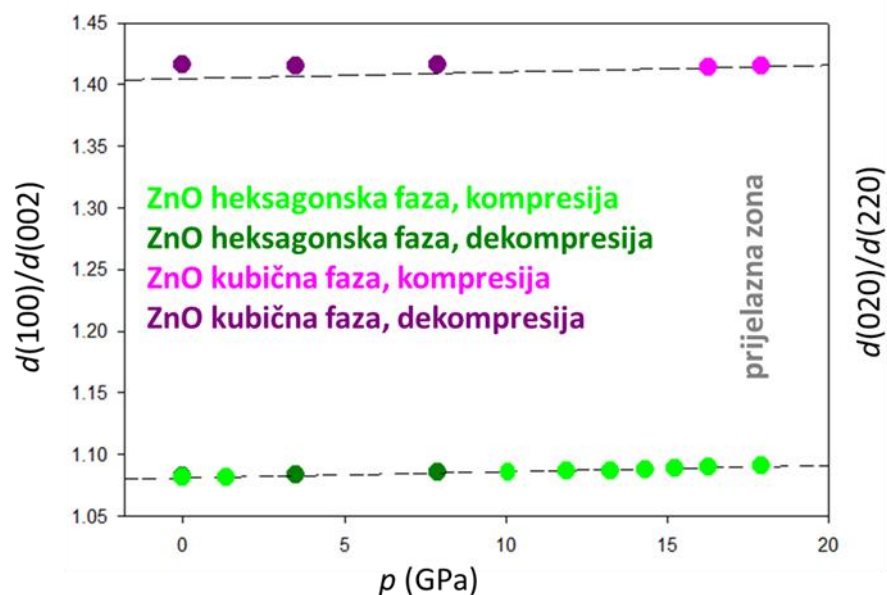
Fazni prijelaz iz heksagonskog u kubno strukturno uređenje, potaknut primjenom mehaničkog tlaka praćen je također i linearnim smanjenjem omjera c/a . Obzirom da je heksagonska struktura kompresibilnija u c -smjeru (tj. Omjer c/a koji iznosi ~1,603 pri 0 GPa, manji je od idealne vrijednosti 1,633 [59]) dolazi do manje abnormalne varijacije omjera c/a u blizini strukturnog prijelaza. Takav trend je uobičajen, i izraženiji je kod tlakova većih od 20 GPa [10]. Uočene promjene u omjeru $d(100)/d(002)$ za heksagonsku

fazu i omjeru $d(020)/d(220)$ za kubnu fazu u velikoj su korelaciji s promjenama tlaka - omjer $d(100)/d(002)$ raste linearno s tlakom prije fazne transformacije i odstupa od linearnog odnosa u prijelaznoj zoni, dok omjer $d(020)/d(220)$ lagano opada s tlakom nakon faznog prijelaza (Tablica 3, Slika 21).

p (GPa)	$d(100)$	$d(002)$	$d(100)/d(002)$	$d(020)$	$d(220)$	$d(020)/d(220)$
0	2,8294	2,6162	1,0815	-	-	-
1,35	2,8238	2,6112	1,0814	-	-	-
10,07	2,7748	2,5556	1,0858	-	-	-
11,90	2,7657	2,5458	1,0864	-	-	-
13,23	2,7577	2,5386	1,0863	-	-	-
14,32	2,7542	2,5320	1,0878	-	-	-
15,24	2,7517	2,5272	1,0888	-	-	-
16,28	2,7476	2,5215	1,0897	2,1003	1,4857	1,4137
17,92	2,7436	2,5152	1,0908	2,0958	1,4815	1,4146
7,90*	2,7916	2,5712	1,0857	2,1282	1,5033	1,4157
3,50*	2,8136	2,5964	1,0837	2,1421	1,5140	1,4149
0*	2,8384	2,6217	1,0827	2,1514	1,5215	1,4140

Tablica 3. Omjeri $d(100)/d(002)$ za heksagonsku fazu i $d(020)/d(220)$ za kubnu fazu ZnO.

Takvo anizotropno kompresijsko ponašanje ukazuje da su heksagonska i kubna faza ZnO distorzirane u prijelaznoj zoni, kao što je prethodno razmotreno u literaturi [10,14,60]. Pojava nekonzistentne reverzibilnosti kubne ZnO faze zauzima središnje pitanje u literaturi, i predmetom je diskusije unutar znanstvene zajednice. Naime, pregledom literature pokazalo se da fazni prijelaz iz kubne u heksagonsku fazu može dovesti do pojave dva scenarija: (i) stabilizacije isključivo kubnog uređenja [61,62], (ii) istovremenog postojanja obiju kristalografskih faza ZnO [62,63].



Slika 21. Ovisnost omjera $d(100)/d(002)$ za heksagonsku fazu i $d(020)/d(220)$ za kubnu fazu ZnO uslijed povećanja mehaničkog tlaka pri sobnoj temperaturi.

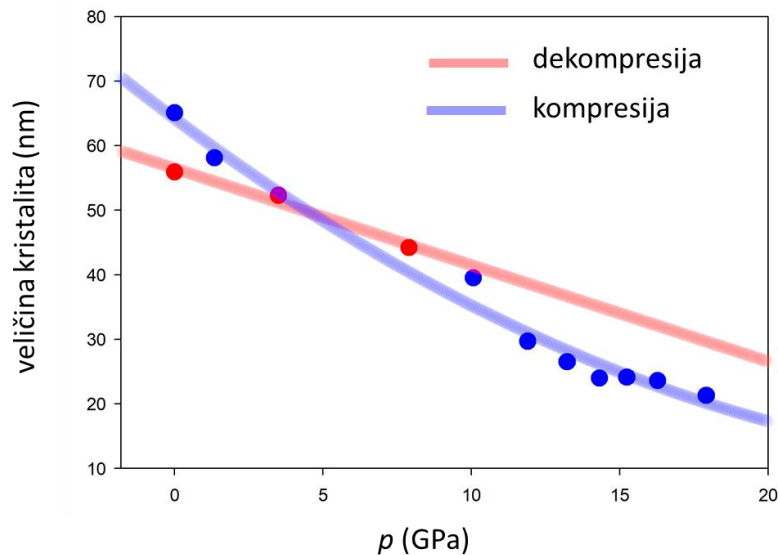
Nedvojbeno, takvo ponašanje rezultat je razlika u površinskoj energiji između kristalnih faza i dinamike volumnog kolapsa koji se događa uslijed faznog prijelaza [60]. Nadalje, veličina kristalita značajno utječe na raspon stabilnosti faze i konačnih tež.% kubne i heksagonske faze pri sobnim uvjetima. Veličine kristalita i mikrodeformacije kristalne rešetke određeni su Rietveldovim algoritmom, analizom proširenja difrakcijskih linija.

p (GPa)	veličina kristalita (nm)	mikrodeformacije (%)
0	35,1(1)	0,35(1)
1,35	33,1(1)	0,37(1)
10,07	26,4(1)	0,43(1)
11,90	24,7(1)	0,47(1)
13,23	22,8(1)	0,52(1)
14,32	22,0(1)	0,54(1)
15,24	21,1(1)	0,56(1)
16,28	20,6(1)	0,60(1)
17,92	18,3(1)	0,68(1)
7,90*	22,9(1)	0,47(1)
3,50*	25,6(1)	0,44(1)
0*	29,8(1)	0,39(1)

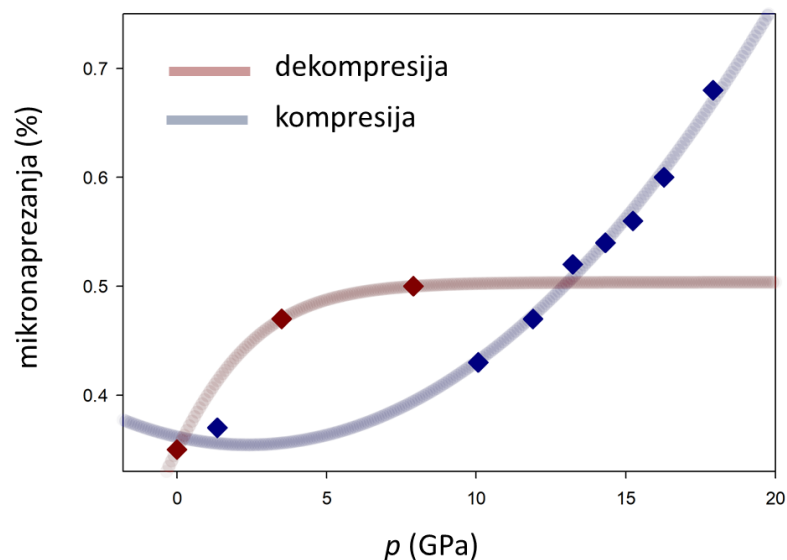
*mjerenja provedena pri popuštanju tlaka

Tablica 4. Veličine kristalita i mikrodeformacije kristalne rešetke u polikristalnom uzorku ZnO uslijed kompresije/dekompresije određeni Rietveldovim algoritmom.

Liu i sur. objasnili su fenomen reverzibilnosti kristalnih faza ZnO – naime, mala količina kubne faze ZnO ostaje "zarobljena" u kristalnim zrnima tijekom prijelaza heksagonske faze u kubnu nakon kompresije, a zatim i prijelaza kubne u heksagonsku fazu nakon dekompresije, što u konačnici rezultira djelomičnom vidljivošću kubne faze ZnO čak i nakon otpuštanja tlaka [65].



Slika 22. Ovisnost veličine kristalita u uzorku ZnO o primijenjenom mehaničkom tlaku, uslijed kompresije (plave točke) i dekompresije (crvene točke). Plava i crvena krivulja služe kao vodilja.



Slika 23. Ovisnost veličine kristalita u uzorku ZnO o primijenjenom mehaničkom tlaku, uslijed kompresije (plave točke) i dekompresije (crvene točke). Plava i crvena krivulja služe kao vodilja.

Slika 22 pokazuje jasan trend – kako se primijenjeni tlak povećava, veličina kristalita se linearno smanjuje, uz istovremeni porast mikrodeformacija kristalne rešetke. S druge strane, otpuštanje tlaka uzrokuje porast veličine kristalita i smanjenje napreznja kristalne rešetke (Slika 23). Za odabrane vrijednosti mehaničkih tlakova, veličina kristalita je također određena korištenjem Scheererove formule (Tablica 5).

p (GPa)	položaj difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)	širina na pola visine difrakcijskog maksimuma ($^{\circ}2\theta$)	veličina kristalita (nm)	prosječna veličina kristalita (nm)
0	12,60	0,18	17,85	18,63
	13,61	0,16	19,95	
	14,30	0,20	15,77	
	18,58	0,12	25,47	
	21,91	0,22	14,10	
10,07	12,84	0,23	13,89	14,15
	13,94	0,18	17,03	
	14,61	0,22	14,03	
	19,00	0,22	13,90	
	22,32	0,26	11,91	
14,32	12,92	0,25	12,37	12,02
	14,07	0,20	15,35	
	14,71	0,26	11,87	
	22,48	0,37	8,48	
17,92	12,97	0,30	10,66	12,00
	14,74	0,27	11,72	
	16,99	0,23	13,63	
7,90*	14,51	0,23	13,59	13,03
	16,76	0,25	12,46	
3,50*	14,41	0,22	14,41	13,91
	16,64	0,23	13,41	
0*	14,30	0,20	15,55	14,12
	16,53	0,25	12,70	

Tablica 5. Veličine kristalita pri odabranim tlakovima određene Scheererovom metodom.

Iako primjena Scheererove relacije pokazuje istu tendenciju, kao i Rietveldov algoritam, vrijednosti veličine kristalita su značajno manje. Obzirom da je u istraživanju korišten nanočestični prah ZnO, vrlo male veličine kristalita, te da je eksperiment rendgenske difrakcije proveden u uvjetima visokog tlaka, svakako je bolji izbor određivanje veličine kristalita Rietveldova metoda kojom se u obzir uzima cijela difrakcijska slika, a ne samo pojedini difrakcijski refleksi.

6 Zaključak

U ovom radu provedena su strukturna i mikrostrukturna istraživanja polikristalnog ZnO metodom rendgenske difrakcije pri neambijentalnim uvjetima. Vrijednosti parametara jedinične ćelije, veličine kristalita i mikrodeformacija određeni su Rietveldovim utočnjavanjem uprogramu HighScore Plus 4.1. Postupak usklađivanja eksperimentalne i teorijske difrakcijske slike ZnO metodom najmanjih kvadrata uključivao je utočnjavanje faktora skaliranja, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične ćelije, parametra položaja kisika, i temperaturnih parametara za atome Zn i O. Porastom tlaka s 0 GPa na 17,92 GPa uočeno je da dolazi do pomaka difrakcijskih maksimuma prema većem difrakcijskom kutu – uz heksagonsku fazu koja kristalizira u prostornoj grupi $P6_3mc$ pri sobnim uvjetima, pri 16,28 GPa nastaje i kubna faza ZnO, koja kristalizira u prostornoj grupi $F-43m$. Tijekom prijelaza iz heksagonskog u kubno uređenje dolazi do smanjenja volumena jedinične ćelije ZnO za ~20%. Uslijed popuštanja tlaka s 17,92 GPa na 0 GPa, dolazi do relativno male promjene težinskog udjela kubne faze, čime se zaključuje da je proces faznog prijelaza iz kubnog u isključivo heksagonsko strukturno uređenje ZnO nepovratan. Analizom proširenja difrakcijskih linija, Rietveldovom metodom, te korištenjem Scheererove relacije pokazano je da mehanički tlak značajno utječe na veličinu kristalita i mikrodeformacije – primjena mehaničkog tlaka na polikristalni ZnO dovodi do proširenja difrakcijskih linija i u konačnici do linearnog smanjenja veličine kristalita, i linearnog porasta veličine mikrodeformacija kristalne rešetke. S druge strane, popuštanje tlaka dovodi do djelomičnog povrata mikrostrukturnih parametara na vrijednosti koje su približne onim od prije povećanja mehaničkog tlaka, pri 0 GPa.

7 Metodički dio

7.1 Istraživački usmjerena nastava fizike

Suvremena nastava fizike temelji se na istraživačkom pristupu, a takav oblik nastave rezultat je edukacijskih istraživanja u fizici diljem svijeta. Cilj ovakve nastave je postizanje većeg razumijevanja fizike, te poticanje intelektualnog razvoja učenika i razvoj znanstvenog zaključivanja i kritičkog razmišljanja. Takav oblik nastave omogućuje učenicima lakše prepoznavanje sadržaja te smanjuje njihove konceptualne i matematičko - logičke poteškoće u učenju fizike. Istraživački usmjerena fizike jedno je od rješenja koje ispunjava većinu zahtjeva suvremenoga obrazovanja jer potiče veći interes i motivaciju učenika za znanost. Dakle, ona pruža ono što tradicionalni predavački pristup ne može, a to je razvoj neophodnih sposobnosti poput kritičkog razmišljanja, znanstvenog zaključivanja i eksperimentalnih vještina. U suvremenoj nastavi fizike vrlo je važna i komponenta interaktivnosti, koja nastavu čini zanimljivijom i razumljivijom, a provodi se pomoću npr. nastavnih metoda kooperativnog rješavanja zadataka u grupi, konceptualnih pitanja s karticama, provođenjem istraživanja pomoću računalnih simulacija. Također, tijekom nastave, nastavnik pitanjima navodi učenike na diskusiju, te ih na taj način vodi u razmišljanju i zaključivanju u pažljivo strukturiranim i vođenim istraživanjima. Na taj se način uspješno izbjegava problem isključivo deklarativnog znanja i nabiranja činjenica, koje učenici kasnije nisu sposobni primijeniti u stvarnim problemima. Uz nastavnikovo vođenje, učenici samostalno ispravljaju vlastiti tok misli i svoje pogreške, te kontinuirano aktivno sudjeluju u izvođenju nastave [66].

Priprema za sat istraživački usmjerene nastave fizike sastoji se od tri cjeline: (i) uvodnog, (ii) središnjeg i (iii) završnog dijela sata. U uvodnom dijelu, nastavnik uvodi učenike u problem sata (uvodni problem ili, pitanje), izvodi opservacijski pokus, kroz koji se oni upoznaju s nepoznatom pojavom, motivira učenike za nastavnu jedinicu, i dobiva uvid u postojeće shvaćanje novog koncepta ili pojave od strane učenika na temelju njihovih razmišljanja. U središnjem dijelu postavlja se istraživačko pitanje, a nastavnik učenike pažljivo vodi u razmišljanju i istraživanju nove pojave - učenici predlažu pokuse, testiraju hipoteze i analiziraju rezultate. Potom se konstruira matematički opis (model) nove pojave. U završnom dijelu sata testira se dobiveni model - učenici primjenjuju svoje znanje na nove primjere, te tako produbljuju razumijevanje dobivenog modela. Odgojni i

obrazovni ishodi predstavljaju očekivane vještine, znanja i sposobnosti, te stavove i vrijednosti koje učenici stječu i koje mogu pokazati nakon uspješno obrađene teme.

Za metodički dio ovog diplomskog rada odabrana je tema interferencije svjetlosti. U 19. stoljeću fizičari T. Young i A. J. Fresnel pokazali su da postoje optičke pojave poput interferencije i difrakcije svjetlosti koje se mogu objasniti samo valnim modelom svjetlosti. U svojim eksperimentima odredili su valnu duljinu svjetlosnih valova. T. Young je 1803. godine napravio pokus s dvije pukotine, pri čemu je nastala interferencijska slika, odnosno tamne i svijetle pruge. Interferencija valova je pojava kod koje dolazi do zbrajanja elongacija (a time i pojačavanja ili poništavanja) dvaju ili više valova. Dakle, da bismo ostvarili interferenciju svjetlosti, valovi koji interferiraju moraju biti koherentni. Što znači da razlika u hodu između svjetlosnih valova mora biti konstantna i njihova fazna razlika. Kada je to zadovoljeno, na zastoru vidimo naizmjenična mjesta konstruktivne i destruktivne interferencije dvaju koherentnih monokromatskih valova, što nazivamo interferentne pruge. To je interferentna slika [67,68].

7.2 *Nastavna priprema*

Nastavna jedinica s temom uvođenja pojave interferencije svjetlosti obrađuje se u četvrtom razredu gimnazije i za nju sam predvidjela jedan školski sat.

Nastavne metode predviđene za ovaj sat su (i) demonstracija pokusa, (ii) korištenje računalnih simulacija/mjerenja u skupinama, (iii) metoda razgovora/razredne rasprave, (iv) konceptualna pitanja s karticama.

Odgojno – obrazovni ishodi za ovu nastavnu jedinicu :

SŠ FIZ C. 4. 1.

SŠ FIZ D. 4. 1.

Analizira valnu prirodu svjetlosti

Razrada ishoda:

- opisati pojavu interferencije svjetlosti
- matematički opisati konstruktivnu/destruktivnu interferenciju svjetlosti
- definirati razliku hoda između dva vala, δ
- objasniti koherentnost izvora
- primijeniti interferenciju svjetlosti i pripadne pojmove

Odgojno – obrazovna očekivanja međupredmetnih tema :

Učiti kako učiti:

- razvijati sposobnosti usmenog i pismenog izražavanja
- razvijati formiranje mišljenja na temelju činjenica
- razvijati interes za znanost
- poticati radoznalost i motivaciju za učenje
- razvijati znanstveno zaključivanje
- razvijati kooperativnost pri radu u skupini

Osobni i socijalni razvoj:

- uvažavati tuđe i izražavati vlastito mišljenje
- razvijati pristojnost
- razvijati komunikacijske vještine

Pribor koji je potreban za izvođenje ove nastavne jedinice su posudice s vodom, ukrasni kamenčići, računalo, projektor, laser i dvostruka pukotina.

7.3 *Tijek nastavnog sata*

Prisjetimo se interferencije mehaničkih valova koju je najlakše promatrati na vodi.

- *Pokus s kamenčićima na vodi*
- *Uvodni problem: Ako bacimo kamenčiće u vodu što opažamo na površini vode?*

Pomoću razredne rasprave odgovaramo na pitanje. Rasprava se vodi o tome kako nastaju koncentrični krugovi na površini vode. Učenici daju svoje pretpostavke o tome što se događa ako se ti krugovi sretnu, odnosno da na nekim mjestima dolazi do pojačavanja krugova, a na nekima do njihovog slabljenja.

- *Što se događa na mjestima gdje se susretnu brijeg s brijegom i dol s dolom? Kako nazivamo tu pojavu?*

Tamo gdje se susretnu brijeg s brijegom i dol s dolom, valovi se pojačavaju. Takva pojava naziva se konstruktivna interferencija. Očekujemo otprilike točne odgovore.

- *Što se događa na mjestima gdje se susretnu brijeg i dol? Kako nazivamo tu pojavu?*

Tamo gdje se susretnu brijeg i dol, valovi se poništavaju. Takva pojava naziva se destruktivna interferencija. Očekujemo otprilike točne odgovore.

- *Na kojim mjestima će val biti maksimalno pojačan?*

U svim točkama u kojima je fazna razlika $\Delta\varphi = 0, 2\pi, 4\pi, 6\pi\dots$

- *Poznajte li još neke valove?*

Očekujemo odgovor da, svjetlost.

Ukoliko nitko ne odgovori svjetlost nastavljamo s pitanjima.

- *Što mislite što je svjetlost?*
- *Je li svjetlost val ili možda skup čestica?*

Prva znanstvena razmatranja o prirodi svjetlosti dao je u 17. st. Christiaan Huygens, koji je smatrao da se svjetlost širi kao poremećaj kroz neko elastično sredstvo, slično kao valovi na vodi.

Svjetlost je istraživao i Isaac Newton, koji je imao hipotezu da se svjetlost sastoji od nekih čestica[68].

Izvodimo pokus.

- *Pokus s dvije pukotine i laserom: monokromatsku svjetlost propustimo kroz dvostruku pukotinu.*

- *Što očekujete da biste mogli vidjeti na zastoru ako je svjetlost čestica?*

Na zastoru ćemo vidjeti dvije linije.

- *Što očekujete da biste mogli vidjeti na zastoru ako je svjetlost val?*

Da će se valovi iz jednog izvora zbrojiti ili oduzeti sa valovima iz drugog izvora.

Očekujemo interferencijski uzorak na zastoru.

- *Na zaslonu opažamo sliku.*



Slika 1. Slika dobivena na zastoru pomoću dviju uskih pukotina i monokromatske svjetlosti [69].

Na zastoru vidimo svijetle i tamne pruge. Svijetle pruge su mjesta konstruktivne interferencije, a tamne pruge mjesta destruktivne interferencije.

- *Kako to da se položaj svijetlih i tamnih pruga na zastoru ne mijenja u vremenu?*

Kada je razlika u hodu između svjetlosnih valova konstantna, kažemo da je svjetlost koherentna.

Dakle, da bi uopće primijetili svijetle i tamne pruge, razlika hoda dva vala mora biti stalna.

- *Ako u nekoj točki zastora imamo svijetlu prugu, što možemo reći o fazi dva vala koji se susreću u toj točki?*

Ova dva vala su u fazi.

Obzirom da su ta dva vala koherentna, razlika hoda i njihova fazna razlika su konstantni, što znači da se ne mijenjaju u vremenu.

Dakle, interferencijom koherentnih valova koji su u fazi nastaje konstruktivna interferencija, a interferencijom koherentnih valova u protufazi, nastaje destruktivna interferencija [68].

- *Kako bismo imali stalnu interferencijsku sliku koju možemo promatrati, kakvi moraju biti izvori valova?*

Izvori moraju biti koherentni (razlika u fazi mora biti konstantna).

- *Kako je Young dobio koherentne svjetlosne izvore?*

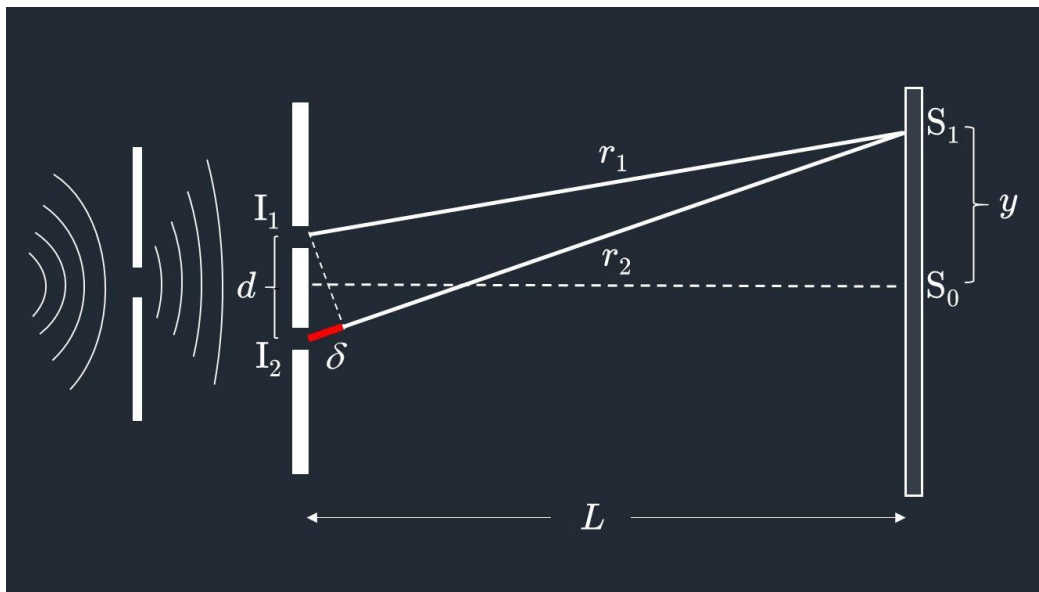
Monokromatsku svjetlost usmjerio je prema dvjema pukotinama i tako dobio dva realna izvora koherentne svjetlosti koji imaju konstantnu razliku u hodu.

- *Što možemo zaključiti?*

Kada je T. Young propustio monokromatsku svjetlost kroz dvije pukotine, na zastoru je vidio interferencijski uzorak, čime je eksperimentalno potvrdio da se svjetlost ponaša kao val.

- *Uvodimo naslov: Interferencija svjetlosti*

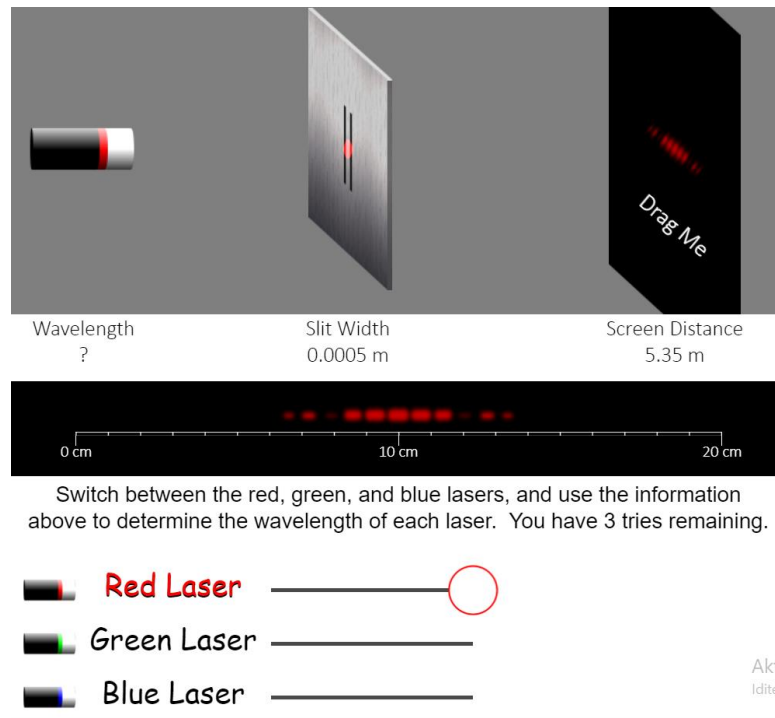
- *Središnji dio*
- *Ako shematski prikažemo Youngov pokus, što nam označavaju veličine d , y i L ?*



Slika 2. Youngov pokus [70].

Veličina d je razmak između susjednih pukotina, L je udaljenost izvora od zastora, a y razmak između svjetle pruge i središnje svjetle pruge. Svjetlosni val iz lasera dolazi na dvije paralelne pukotine I_1 i I_2 , koje služe kao koherentni izvor - valovi koji nastaju iz te dvije pukotine tvore iste valne fronte i zbog čega postoji konstantna razlika u fazi. Svjetlost iz pukotina I_1 i I_2 stvara na zastoru vidljive svijetle i tamne linije. Kada svjetlost iz pukotina I_1 i I_2 dođe u neku točku možemo primijetiti konstruktivnu interferenciju kao svjetlu liniju ili destruktivnu interferenciju kao tamnu liniju [67].

- *Istraživački pokus. Pomoću simulacije koja koristi monokromatsku svjetlost, mijenjat ćemo veličine d , L i λ , te promatrati interferencijsku sliku koja nastaje na zaslonu.*
- *Kako se mijenja razmak među prugama, promjenom veličina?*



Slika 3. Simulacija interferencije svjetlosti [71].

Učenici promatraju što se događa kada na simulaciji mijenjamo veličine d , L i λ , te zaključuju kada se razmak između susjednih pruga povećava, odnosno smanjuje.

➤ *Što primjećujete? Kakva je ovisnost?*

Povećanjem razmaka među pukotinama, smanjuje se razmak između susjednih pruga. Dakle, ovisnost o veličini d je obrnuto proporcionalna.

Povećanjem valne duljine monokromatske svjetlosti, te povećanjem udaljenosti od izvora do zastora, razmak između susjednih pruga se povećava. Ovisnost o veličinama λ i L je linearna.

➤ *Na slici Youngovog pokusa se mogu uočiti dva pravokutna trokuta. Možete li primjenom Pitagorina poučka napisati izraze?*

$$r_1^2 = L^2 + \left(y - \frac{d}{2}\right)^2 \quad (1)$$

$$r_2^2 = L^2 + \left(y + \frac{d}{2}\right)^2 \quad (2)$$

Oduzmu li se gornja dva izraza slijedi:

$$r_2^2 - r_1^2 = 2dy \quad (3)$$

Budući da su razmak pukotina i udaljenost prve svjetle pruge od središnje svjetle pruge puno manji od udaljenosti zaslona od izvora, vrijedi:

$$r_1 + r_2 = 2L \quad (4)$$

Razlika hoda zraka r_1 i r_2 jednaka je:

$$r_2 - r_1 = \delta \quad (5)$$

Uvrštavanjem izraza (4) i (5) u izraz (3) slijedi:

$$r_2^2 - r_1^2 = \delta 2L \quad (6)$$

Usporedbom izraza (6) i (3) dobiva se razmak između bilo kojih dviju susjednih pruga:

$$y = \frac{\delta L}{d} \quad (7)$$

Dakle, razmak između bilo kojih dviju susjednih svjetlih pruga jednak je razmaku između bilo kojih dviju susjednih tamnih pruga.

- *Prisjetimo li se mehaničkih valova, čemu je jednaka razlika hoda kod konstruktivne interferencije?*

Razlika hoda jednaka je cijelom broju valnih duljina - valovi su u fazi i dolazi do konstruktivne interferencije. Dobivamo svjetle pruge.

$$\delta = n\lambda, \text{ za svaki } n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

- *Kada dolazi do destruktivne interferencije?*

Ako je razlika hoda jednaka neparnom broju polovina valne duljine, valovi su u protufazi i dolazi do destruktivne interferencije. Dobivamo tamne pruge.

$$\delta = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}, \text{ za svaki } n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

- *Preostaje odrediti izraz za određivanje razmaka interferentnih pruga.*

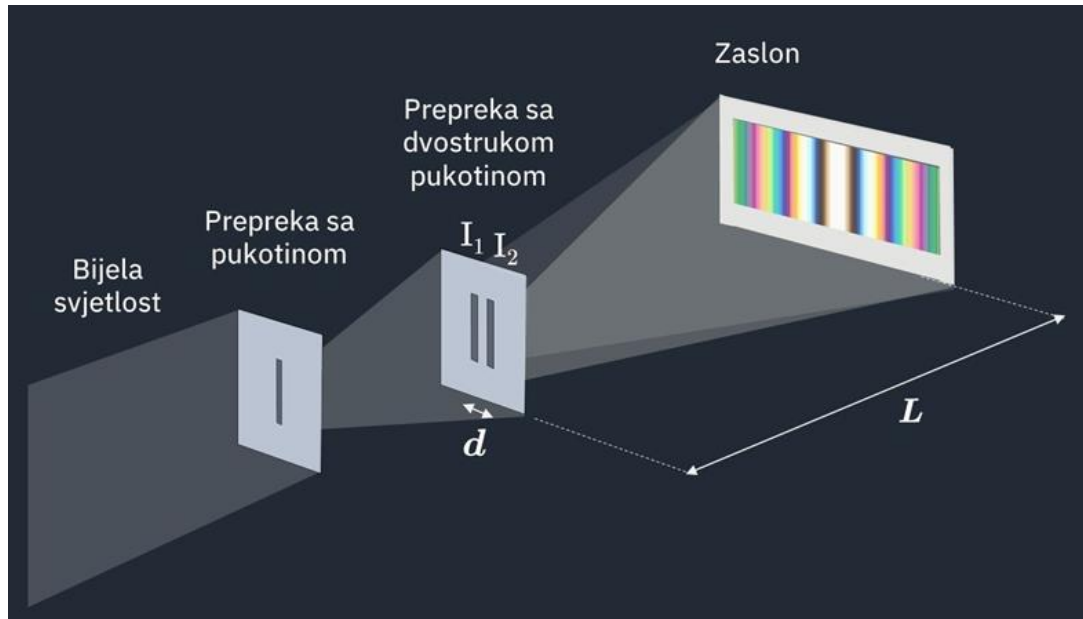
Promotrimo li izraz (7) uočavamo da ukoliko razlika hoda odgovara cijelom broju valnih duljina, razmak između n -te svjetle pruge i središnje svjetle pruge je:

$$y = \frac{n\lambda L}{d} \quad (10)$$

razmak između n -te tamne pruge i središnje svjetle pruge:

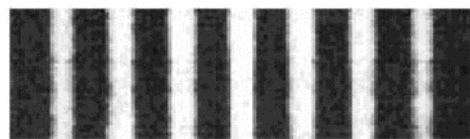
$$y = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda L}{d} \quad (11)$$

- *Završni dio nastavnog sata*
- *U završnom dijelu nastavnog sata učenici diskutiraju i odgovaraju na nekoliko konceptualnih pitanja s karticama za odgovore.*
- *Kako bi izgledala interferencijska slika da smo pustili bijelu svjetlost kroz pukotine?*



Slika 4. Shematski prikaz interferencije bijele svjetlosti [70].

- *Što će se vidjeti na zastoru, ako jednu od pukotina prekrijemo?*



Slika 5. Prikaz interferencije svjetlosti na jednoj pukotini [69].

Očekujemo pogrešne odgovore poput:



Slika 6. Shematski prikaz pogrešnih odgovora učenika.

➤ *Na kraju nastavnog sata učenici u malim grupama rješavaju zadatak.*

1. Dva koherentna izvora svjetlosti daju na zastoru, udaljenom 1,5 m od izvora, pruge interferencije. Udaljenost između središnje i treće svijetle pruge je 3 cm. Koliki je razmak između izvora ako je valna duljina svjetlosti $\lambda = 650 \text{ nm}$?

8 Literatura

- [1] Pearton, S. J.; Norton, D. P.; Ip, K.; Heo, Y. W.; Steiner, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. // *Progress in Materials Science*. Vol. 50, (2005), str. 293-340.
- [2] Ozgur, U.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoc, H. J. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // *Appl. Phys.* Vol. 98, (2005) 041301.
- [3] Wang, L.; Muhammed, M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. // *J. Mater. Chem.* Vol. 9, (1999), str. 2871-2878.
- [4] Sivakumar, P.; Lee, M.; Kima, Y.-S.; Shim, M. S. Photo-triggered antibacterial and anticancer activities of zinc oxide nanoparticles. // *J. Mater. Chem. B*. Vol 6, (2018), str. 4852-4871.
- [5] Georgiadou, D. G.; Semple, J.; Sagade, A. A.; Forstén, H.; Rantakari, P.; Lin, Y.-H.; Alkhalil, F.; Seitkhan, A.; Loganathan, K.; Faber, H.; Anthopoulos, T. D. 100 GHz zinc oxide Schottky diodes processed from solution on a wafer scale. // *Nat. Electron.* Vol. 3 (2020), str. 718-725.
- [6] Narayana, A.; Bhat, S. A.; Fathima, A.; Lokesh, S. V.; Suryad, S. G.; Yelamaggad, C. V. Green and low-cost synthesis of zinc oxide nanoparticles and their application in transistor-based carbon monoxide sensing. // *RSC Adv.* Vol. 10, (2020) 13532-13542.
- [7] Amuthavalli, P.; Hwang, J.-S.; Dahms, H.-U.; Wang, L.; Anitha, J.; Vasanthakumaran, M.; Arumugam D. G.; Murugan, K.; Subramaniam, J.; Paulpandi, M.; Chandramohan, B.; Singh, S. Zinc oxide nanoparticles using plant *Lawsonia inermis* and their mosquitocidal, antimicrobial, anticancer applications showing moderate side effects. // *Sci. Rep.* Vol. 11, (2021), 8837.
- [8] Wang, Z. L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. // *ACS Nano*. Vol 2, (2008), 1987-1992.
- [9] Zhou, J.; Xu, N. S.; Wang, Z. L. Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructure. // *Adv. Mater.* Vol. 18, (2006), str. 2432-2435.
- [10] Vrankić, M.; Šarić, A.; Nakagawa, T.; Ding, Y.; Despotović, I.; Kanižaj, L.; Ishii, H.; Hiraoka, N.; Dražić, G.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Peter, R.; Petravić, M. Pressure-induced and flaring photocatalytic diversity of ZnO particles hallmarked by finely tuned pathways *J. Alloy Compd.* // Vol. 894, (2022), 162444.

- [11] Zhang, B.; Wang, F.; Zhu, C.; Li, Q.; Song, J.; Zheng, M.; Ma, L.; Shen, W. A facile self-assembly synthesis of hexagonal ZnO nanosheet films and their photoelectrochemical properties. // *Nano-Micro Lett.* Vol. 8, (2016), str. 137-142.
- [12] Musić, S.; Šarić, A. Formation of hollow ZnO particles by simple hydrolysis of zinc acetylacetonate. // *Ceram. Int.* Vol. 38, (2012), str. 6047-6052.
- [13] Šarić, A.; Štefanić, G.; Dražić, G.; Gotić, M. Solvothermal synthesis of zinc oxide microspheres. // *J. Alloy. Compd.* Vol. 652, (2015), str. 91-99.
- [14] Yu, J.; Yu, X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. // *Environ. Sci. Technol.* Vol. 42, (2008), str. 4902-4907.
- [15] D. Li, Haneda, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. // *Chemosphere.* Vol 51, (2003), str. 129-137.
- [16] Osmond, M. J.; McCall, M. J. Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: An analysis of potential exposure and hazard. // *Nanotoxicology.* Vol 4, (2010) 15–41.
- [17] Wiesmann, N.; Tremel, W.; Briegera, J. Zinc oxide nanoparticles for therapeutic purposes in cancer medicine. // *J. Mater. Chem. B.* Vol. 8, (2020), str. 4973-4989.
- [18] Fujishige, J.; Takizawa, S.; Tsuzuki, K. J. // *Chem. Educ.* Vol. 78, (2001), str. 1678-1679.
- [19] Guedens W. J.; Reynders, M.; Van den Rul, H.; Elen, K.; Hardy, A.; Van Bael, M. K.; ZnO-Based Sunscreen: The Perfect Example To Introduce Nanoparticles in an Undergraduate or High School Chemistry Lab // *J. Chem. Educ.* Vol 91, (2014), 259-263.
- [20] Nie, D.; Xue, T.; Zhang, Y.; Li, X. Synthesis and structure analysis of aluminum doped zinc oxide powders. // *Sci. China Ser. B: Chem.* Vol. 51, (2008), str. 823-828.
- [21] Cui, S.; Feng, W.; Hu, H.; Feng, Z.; Wang, Y. Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. // *J. Alloys Compd.* Vol. 476, (2009), str. 306-310.
- [22] Kogure, T.; Bando, Y. Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surfaces by electron beam irradiation. // *J. Electron Microsc.* Vol. 47, (1998), str. 135-141.
- [23] Bates, H.; White, W. B.; Roy, R. New high-pressure polymorph of zinc oxide. // *Science*, Vol.137, (1962), 993.
- [24] Karzel, H.; Potzel, W.; Köfferlein, M.; Schiessl, W.; Steiner, M.; Hiller, U.; Kalvius, G. M.; Mitchell, D. W.; Das, T. P.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Pasternak, M. P. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. // *Phys. Rev. B*, Vol. 53, (1996), str.11425-11438.
- [25] Desgreniers, S. High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters. // *Phys. Rev. B* Vol. 58, (1998), 14102-14105.

- [26] Wang, Q.; Li, S.; He, Q.; Zhu, W.; He, D.; Peng, F.; Lei, L.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Tan, L.; Li, X.; Li, X. Reciprocating compression of ZnO probed by X-ray diffraction: the size effect on structural properties under high pressure. // *Inorg. Chem.* Vol. 57, (2018), str. 5380-5388.
- [27] Yan, X.; Dong, H.; Li, Y.; Lin, C.; Park, C.; He, D.; Yang, W. Phase transition induced strain in ZnO under high pressure // *Sci. Rep.*, Vol. 6, (2016), 24958.
- [28] Friedrich, W.; Knipping, P.; von Laue, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. // *Ann. Physik.* Vol. 41, (1912), str. 971-988.
- [29] Bragg, W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. // *Proc. Cam. Phil. Soc.* Vol. 17, (1912), str. 43-57.
- [30] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison Wesley, 1978.
- [31] <http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/u104/Kristalografija.htm>; pristup 13.3.2022.
- [32] <https://openclipart.org/detail/274838/illustration-of-crookes-xray-tube>; pristup 13.3.2022
- [33] <https://www.synchrotron-soleil.fr/en>; pristup 10.02.2022.
- [34] <https://www.the-kansai-guide.com/en/directory/item/12253/>; pristup 16.03.2022.
- [35] Koch, E.-E.; Eastman, D. E.; Farge, Y. *Handbook on synchrotron radiation*, Amsterdam, Oxford, Nizozemska, 1983.
- [36] Klug, P.; Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John-Wiley & Sons, New York, 1974.
- [37] Huang, T. C.; Parrish, W. Accurate and rapid reduction of experimental X-ray data. // *Appl. Phys. Letters.* Vol. 27, (1975), str. 123-124.
- [38] Young, R. A.; Prince, E.; Sparks, R. A. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies. // *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 15, (1982), str. 357-359.
- [39] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. // *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 2, (1969), str. 65-71.
- [40] Malmros, G.; Thomas, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. // *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 10, (1977), str. 7-11.
- [41] Young, R. A.; Mackie, P. E.; Von Dreele, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns // *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 10, (1977), str. 262-269.

- [42] Vrankić M. Utjecaj odabranih dopanada na strukturu i mikrostrukturu cinkovoga i barijevoga aluminata, Doktorska disertacija. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2014.
- [43] HighScore Plus 4.1; PANalytical B. V.: Almelo, Netherlands, (2014).
- [44] Toraya, H. Array type universal profile function for powderpattern fitting. // J. Appl. Crystallogr. Vol. 23, (1990), str. 485-491.
- [45] Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. // Nucl. Inst. Vol. 3, (1958), str. 223-228.
- [46] Hill, R. J. Howard, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. // J. Appl. Crystallogr. Vol. 20, (1987), str. 467-474.
- [47] Chung, F. H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. // J. Appl. Cryst. Vol. 7, (1974), str. 513-519.
- [48] Kurajica S. Rendgenska difrakcija na prahu, Denona d.o.o., Zagreb, 2020.
- [49] Stokes A. R. A numerical Fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on X-ray powder photographs. // Proc. Phys. Soc. A, Vol. 61, (1948), str. 382-391.
- [50] Scheerer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Vol. 2, (1918), str. 98-100.
- [51] Stokes, A. R.; Willson, A. J. C. Proc. Comb. Phil. Soc. Vol. 38, (1942), str. 313-322.
- [52] Stokes, A. R.; Willson, A. J. C. Proc. Comb. Phil. Soc. Vol. 40, (1944), str. 197-198.
- [53] Williamson, G. K.; Hall, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram. // Acta Met. Vol. 1, (1953), str. 22-31.
- [54] Stan, C. V.; Beavers, C. M.; Kunz, M.; Tamura, N. X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source. // Quantum Beam Sci., Vol. 2, (2018), 4.
- [55] Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // J. Geophys. Res. Vol. 91, (1986), str. 4673-4676.
- [56] Piermarini, G. J.; Glock, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A. Calibration of the pressure dependence of the ruby fluorescence line to 195 kbar. // J. Appl. Phys, Vol. 46, (1975), str. 2774-2780.
- [57] Dengpan, N.; Tao, X.; Yu, Z.; Xiangjun, L. Synthesis and structure analysis of aluminum doped zinc oxide powders. // Science in China Series B: Chemistry, Vol. 51, (2008), str. 823-828.

- [58] Xin, C. S.; Wenxia, F.; Quan, H. H.; Zhenbao, F.; Xu, W. Y. Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. // *J. Alloys Compd.* Vol. 476, (2009), str. 306-310.
- [59] Inoue, K. Ph. D. Thesis, University of Tokyo, Tokyo, Vol. 89, (1975).
- [60] Jiang, J. Z.; Olsen, J. S.; Gerward, L.; Frost, D.; Rubie, D.; Peyronneau, J. Structural stability in nanocrystalline ZnO. // *Europhys. Lett.* Vol. 50, (2000), str. 48-53.
- [61] Cui, S.; Feng, W.; Hu, H.; Feng, Z.; Wang, Z. Structural and electronic properties of ZnO under high pressure. // *J. Alloy. Compd.* Vol. 476, (2009), str. 306-310.
- [62] Recio, J. M.; Blanco, M. A.; Luana, V.; Pandey, R.; Gerwar, L.; Olsen, J. S. Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO. // *Phys. Rev. B*, Vol. 58, (1998), str. 8949-8954.
- [63] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2004.
- [64] Liu, L. *High-Pressure Research: Applications in Geophysics*, Academic Press, New York, 1077.
- [65] Liu, H.; Ding, Y.; Somayazulu, M.; Qian, J.; Shu, J.; Häusermann, D.; Mao, H. Rietveld refinement study of the pressure dependence of the internal structural parameter u in the wurtzite phase of ZnO. // *Phys. Rev. B*. Vol. 71, (2005), 212103.
- [66] Hake, R. R. Interactive-engagement versus traditional methods: A sixthousand-student survey of mechanics test data for introductory physics courses. *American Journal of Physics*, Vol. 66, (1998), str. 64-74.
- [67] Brković N., Pećina P. *Fizika u 24 lekcije*, priručnik za pripremu državne mature, Element, Zagreb, 2012.
- [68] Paar V., Hrlec A., Vadlja Rešetar K., Sambolek M., *FIZIKA OKO NAS 4*, udžbenik fizike u četvrtom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2021.
- [69] Planinić, M. *Metodika nastave fizike 1*, Radna verzija skripte za studente, <http://metodika.phy.hr/claroline/>.
- [70] Interferencija svjetlosti, <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/fa4cd5a4-17e1-47c2-a2db-545721e1cce5/interferencija-svjetlosti.html>; Preuzeto: 1.3.2022.
- [71] The Physics Classroom, <https://www.physicsclassroom.com/Physics-Interactives/Light-and-Color/Youngs-Experiment/Youngs-Experiment-InteractiveV1>; Preuzeto: 29.3.2022.