

Utjecaj odabranih dopanada na strukturu i miktostrukturu cinkovoga i barijevoga aluminata

Vrankić, Martina

Doctoral thesis / Disertacija

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:217:313364>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**



Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Martina Vranki

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

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Martina Vranki

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

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Biserka Gržeta

Zagreb, 2014.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Martina Vranki

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

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Biserka Gržeta

Zagreb, 2014.

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

Dragoj kolegici dr. sc. Jasminki Popović zahvalujem na savjetima, diskusijama, a osobito druženjima začinjenima smijehom.

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

Zahvalujem dr. sc. Slobodanu Miloševiću i dr. sc. Marijanu Bišćanu na uloženom trudu, vremenu i visokoj profesionalnosti u pripremi eksperimentalnih postava i tijekom izvedbe optičkih mjerena. Dr. sc. Borisu Rakvinu zahvalujem na mjerjenjima elektronske paramagnetske rezonancije.

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

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

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

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

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

Martina

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

Sadržaj

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

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorski rad

SAŽETAK

UTJECAJ ODABRANIH DOPANADA NA STRUKTURU I MIKROSTRUKTURU CINKOVOGA I BARIJEVOGA ALUMINATA

Martina Vranki

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

Izvršena su strukturna istraživanja nanokristalnih uzoraka cinkovoga aluminata ($ZnAl_2O_4$) dopiranoga s 0-11,7 at.% Mn^{2+} , uzoraka $ZnAl_2O_4$ dopiranoga s 0-11,6 at.% Ti^{4+} , uzoraka barijevoga aluminata ($BaAl_2O_4$) dopiranoga s 0-8,7 at.% Eu^{3+} i uzoraka $BaAl_2O_4$ dopiranoga s 0-6,3 at.% Cr^{3+} kako bi se ispitao mehanizam ugradnje tih dopanada u ovisnosti o njihovom oksidacijskom stupnju i udjelu. Dopirani uzorci $ZnAl_2O_4$ priređeni su metodom sol-gel, a dopirani uzorci $BaAl_2O_4$ priređeni su hidrotermalnom metodom. Svi uzorci ispitani su prvenstveno pomoći u rentgenske difrakcije. Rietveldovom metodom su utvrđene njihove kristalne strukture, te je ispitana i njihova mikrostruktura. Pri dopiranju cinkovoga aluminata kation Mn^{2+} inducira pojavu inverzne spinelne strukture cinkovoga aluminata, dok se kation Ti^{4+} ugrađuje isključivo na oktaedarsko mjesto strukture $ZnAl_2O_4$ zamjenjujući kation Al^{3+} . Pri dopiranju barijevoga aluminata kation Eu^{3+} zamjenjuje Ba^{2+} s koordinacijom 9, dok kation Cr^{3+} samo u malom udjelu zamjenjuje Al^{3+} u jednom od AlO_4 tetraedara strukture polaznog aluminata. Pored bitnog utjecaja na strukturu polaznih aluminata, ispitani slučajevi dopiranja imali su i znatan utjecaj na mikrostrukturu aluminata djelujući kao defekti kristalne rešetke.

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

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

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

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

Ocenitelji: 1. Dr.sc. Dubravka Matković, red. prof., PMF, Zagreb

2. Dr.sc. Biserka Gržeta, zn. savj., IRB, Zagreb

3. Dr.sc. Ivan Vicković, red. prof., Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek

4. (Zamjena) Dr. sc. Biserka Prugović, izv. prof., PMF, Zagreb

Rad prihvaten: 10. rujna 2014.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

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

Martina Vranki

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

Structural studies of nanocrystalline samples of zinc aluminate (ZnAl_2O_4) doped with 0-11.7 at.% Mn^{2+} , samples of ZnAl_2O_4 doped with 0-11.6 at.% Ti^{4+} , samples of barium aluminate (BaAl_2O_4) doped with 0-8.7 at.% Eu^{3+} and samples of BaAl_2O_4 doped with 0-6.3 at.% Cr^{3+} have been performed in order to examine the dependence of dopant incorporation mechanism on its oxidation state and doping level. Doped ZnAl_2O_4 samples were prepared by the sol-gel method, while doped BaAl_2O_4 samples were prepared by the hydrothermal method. They were examined by X-ray powder diffraction. Crystal structures of samples were refined by the Rietveld method and their microstructure was determined simultaneously. Manganese doping of zinc aluminate caused an appearance of partial inverse spinel structure in zinc aluminate, Mn^{2+} occupying both tetrahedral and octahedral sites of the spinel structure. In doping, cation Ti^{4+} incorporated in the octahedral site of ZnAl_2O_4 structure solely, substituting for Al^{3+} . In doping of BaAl_2O_4 cation Eu^{3+} substitutes for 9-coordinated Ba^{2+} , while only a small content of Cr^{3+} substitutes for Al^{3+} in one of the available AlO_4 tetrahedra, respectively. Besides the strong influence on structure of zinc aluminates and of barium aluminates, doping also influences their microstructure, because the dopant cations act as defects in the crystal structure lattice.

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

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

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

Supervisor: Dr. Biserka Gržeta, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Reviewers: 1. Dr. Dubravka Matković, Professor, Faculty of Science, Zagreb

2. Dr. Biserka Gržeta, Senior Scientist, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

3. Dr. Ivan Vicković, Professor, University of J. J. Strossmayer, Osijek

4. (Substitute) Dr. Biserka Prugovečki, Assoc. Prof., Faculty of Science, Zagreb

Thesis accepted: 10th September 2014

§ 1. UVOD

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

Cinkov aluminat, $ZnAl_2O_4$, poznat je kao mineral ganit, a takođe kao keramik i katalitički materijal^{1,2} te poluvodič širokog energijskoga procijepa³ ($\sim 3,9$ eV). Dopiran kationima Co^{2+} , Mn^{3+} , ili kationima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminescencije^{4,5} te se može primijeniti kao katodoluminescentni materijal. $ZnAl_2O_4$ pripada skupini spinela opće formule AB_2X_4 , gdje A predstavlja dvovalentni kation, B trovalentni kation, a X dvovalentni anion. Kristalizira u kubnom sustavu, u prostornoj grupi⁶ $Fd\bar{3}m$. Na visokim temperaturama $ZnAl_2O_4$ posjeduje mali stupanj inverzije⁷ spinelne strukture, u kojoj kationi Zn^{2+} i Al^{3+} zaposjedaju oba raspoloživa kationska mjesta spinelne strukture. Pri dopiranju cinkovoga aluminata dopirajući kationi takođe mogu zauzimati oba kationska mjesta spinelne strukture što ovisi o njihovoj vrsti, naboju i udjelu. Materijali spinelne strukture dopirani kationima titanija trenutno izazivaju značajan interes zbog svoje primjene kao aktivni mediji^{5,8-10} u laserima u vrstog stanja. Međutim, u literaturi uopće nema podataka o dopiranju $ZnAl_2O_4$ kationima titanija.

Barijev aluminat, $BaAl_2O_4$, je materijal sa širokim energijskim procijepom¹¹ (~ 5 eV) pa ima široku tehnološku primjenu u području elektronike. Dopirani kationima nekih

prijelaznih metala ili kationima rijetkih zemalja poprima svojstvo dugotrajne fosforescencije^{12,13} pri sobnoj temperaturi, što je našlo primjenu u razvoju novih ekrana i signalizacijskih znakova¹⁴. Barijev aluminat posjeduje heksagonsku strukturu¹⁵ tipa popunjene tridimita. Pri sobnoj temperaturi kristalizira u prostornoj grupi $P6_3$ i ponaša se kao feroelektrik, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u paraelektričnu fazu koja kristalizira u prostornoj grupi $P6_322$ ¹⁶. Optička svojstva BaAl₂O₄ dopiranoga kationima nekih rijetkih zemalja su relativno dobro istražena, dok struktura tih dopiranih materijala još nije eksperimentalno ispitana. Djelomična saznanja o mehanizmu ugradnje kationa europija u strukturu BaAl₂O₄ izvedena su posredno iz rezultata optičkih mjerjenja¹⁷ i izračuna energije potrebne za stvaranje vrste otopine dopanda u matrici¹⁸. S druge strane, jedini dostupni literaturni podatci o dopiranju BaAl₂O₄ kationima prijelaznih metala odnose se na provedena ispitivanja morfologije i optičkih svojstava BaAl₂O₄ dopiranog kationima¹⁹ Cr³⁺. U literaturi nema navedenih istraživanja strukture opisanog sustava.

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

U okviru ovog rada praškasti nanoestanci uzorci cinkovog aluminata dopirani kationima mangana i titanija pridobiveni su pomoću metode sol-gel, a nanoestanci uzorci barijevog aluminata pridobiveni su pomoću hidrotermalne metode. Takođe kemijski sastav svih pridobivenih uzoraka određen je pomoću rentgenske spektroskopije uz korištenje metode PIXE (*engl. Particle Induced X-ray Emission*). Uzorci su strukturno karakterizirani pomoću rentgenske difrakcije u prahu pri sobnoj temperaturi. Kristalne strukture pridobivenih praškastih uzoraka utvrđene su pomoću Rietveldove metode²⁰. Rietveldovom metodom se na temelju početnog modela kristalne strukture ispitivanog materijala računa teorijska difrakcijska slika, koja se potom uskladije s eksperimentalnom difrakcijskom slikom tog materijala uz korištenje metoda najmanjih kvadrata. Ovim uskladijanjem dolazi se do utvrđenje kristalne strukture materijala. Oksidacijska stanja kationa mangana i titana u uzorcima, te njihovo lokalno okruženje u strukturi određeni su elektronskom paramagnetskom spektroskopijom.

Uzorci dopirani kationima europija i kroma istraženi su i pomo u rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Pri tome su analizom XANES (*engl.* X-ray Absorption Near Edge Structure) i EXAFS (*engl.* Extended X-ray Absorption Fine Structure) signala dobivene informacije o oksidacijskom stupnju dopanada i udaljenostima izme u dopiraju eg i susjednih iona, te o koordinaciji dopiraju eg iona. Uzorci dopirani kationima europija ispitani su i pomo u ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopije. Za sve dopirane uzorce tako er je istražena mikrostruktura, te je odre ena ovisnost veli ine kristalita i naprezanja kristalne rešetke o nivou dopiranja. U tu svrhu analizirana su proširenja difrakcijskih linija uzorka u sklopu Rietveldovog uto njavanja. Mikrostruktura uzorka dopiranih kationima mangana i titana istražena je i pomo u transmisijske elektronske mikroskopije. Za uzorce cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem provedeno je i detaljno ispitivanje apsorpcije i luminescencije. To se pokazalo posebno važno jer u literaturi uop e ne postoje podatci o tom sistemu, a ustanovljeno je da takav dopirani uzorak ima luminescenciju u plavom podru ju spektra uz pobudu u ultraljubi astom podru ju.

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

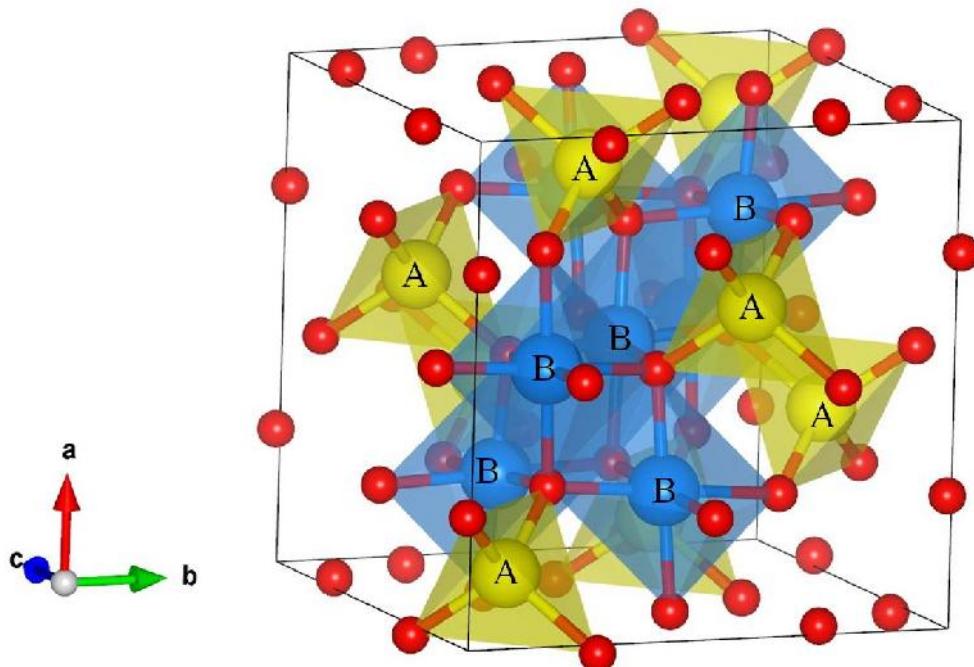
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Pregled strukturalnih istraživanja cinkovoga aluminata

Cinkov aluminat, $ZnAl_2O_4$, poznat je pod mineraloškim nazivom ganit. Prvi put se spominje 1807. godine u radu Murraya²¹ koji ga opisuje kao novi mineral iz rudnika Gökum u Švedskoj, a ime je dobio po švedskom kemi aru i mineralogu Johannu Gotliebu Gahnu (1745–1818). Tijekom godina pokazao se kao tehnološki važan materijal visoke kemijske i termičke stabilnosti²², te visoke mehaničke otpornosti²³. Ganit je poluvodič širokog energijskog procijepa³ od ~3,9 eV, transparentan je za valne duljine veće od ~320 nm pa se koristi u razliitim optoelektronima (uređajima koji rade u ultraljubičastom spektralnom području)²⁴. Dopravljanjem kationima nekih prijelaznih metala (Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}), ili kationima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminescencije te se može primijeniti kao katodoluminescentni⁴ materijal. Pored toga, ganit se koristi kao katalitički materijal u kemijskoj industriji (npr. u sintezi metanola i viših alkohola, u sintezi stirena iz acetofenona, te u procesima dehidratacije i dehidrogenacije)^{2,1} i kao keramiki materijal²⁵. Ganit pripada skupini spinela opće formule AB_2X_4 (A i B su kationi; X je obično anion kisika, ili anion halkogenih elemenata) koja je ime dobila po mineralu spinelu, $MgAl_2O_4$. Spojevi spinelne strukture takođe pokazuju izvrsna električna i magnetska svojstva²⁶ pa se primjenjuju u tehnologiji supervodiča^{27,28}, magnetskih jezgara^{29,30} i visokofrekventnih uređaja³⁰.

Mineral spinel ima kubičnu kristalnu strukturu s parametrom jedinice elije $a=8,086$ Å, koju su neovisno riješili Bragg³¹ i Nishikawa³². Spineli kristaliziraju u kubičnom sustavu u prostornoj grupi⁶ $Fd\bar{3}m$ ($F_{1/d}^4\bar{3}_{2/m}; O_h^7$; broj 227). Jedinična elija spinela sadrži 32 aniona X^{2-} u gustom kubičnom pakiranju, CCP, sa 64 tetraedarske i 32 oktaedarske praznine. U normalnoj spinelnoj strukturi 8 dvovalentnih kationa A^{2+} zaposjeda 8 tetraedarskih praznina (od 64 raspoložive), dok 16 trovalentnih kationa B^{3+} zaposjeda 16 oktaedarskih praznina (od 32 raspoložive). Prema tome, jedinična elija sadrži 8 kationa A^{2+} , 16 kationa B^{3+} i 32 aniona X^{2-} tj. 8 formulskih jedinica. Tetraedarski koordinirani dvovalentni kationi A^{2+} tvore dijamantnu kubičnu podrešetku s jedinicom ponavljanja jednakom parametru jedinice elije spinela, a . Periodičnost podrešetke oktaedarski koordiniranih trovalentnih kationa B^{3+} takođe je jednak parametru a . Koordinacijski tetraedri kationa A^{2+} međusobno su izolirani, ali dijele vrhove sa

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



Slika 1. Shematski prikaz jedinične elije spinela opće formule AB_2O_4 uz korištenje atomskih položaja za $MgAl_2O_4$ iz literature³¹.

Opis atomskih položaja u spinelnoj strukturi ovisi o izboru ishodišta jedinične elije unutar prostorne grupe $Fd\bar{3}m$. Za ishodište jedinične elije može se odabratи položaj s točkom simetrijom $\bar{4}3m$ (položaj kationa A^{2+} ili tetraedarske praznine), ili položaj s točkom simetrijom $\bar{3}m$ (položaj kationa B^{3+} ili oktaedarske praznine). Tablica 1 prikazuje kristalografske položaje iona i praznih mesta duž prostorne dijagonale u jediničnoj eliji za navedene moguće odabire ishodišta. Položaji su označeni prema Wyckoffovoj notaciji³³. U literaturi je uobičajeno da se za ishodište jedinične elije spinela odabire položaj sa simetrijom $\bar{4}3m$ na mjestu kationa A^{2+} , ili položaj sa simetrijom $\bar{3}m$ na mjestu oktaedarske praznine, od kojih se ovaj drugi češće koristi. Frakcijske koordinate iona za ta dva odabira ishodišta jedinične elije prikazane su u tablici 2.

Tablica 1. Razmještaj kristalografskih mesta duž prostorne dijagonale u jedini noj eliji spinela za etiri mogu a odabira ishodišta. Preuzeto iz literature³⁴.

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

Tablica 2. Frakcijske koordinate položaja iona za odabir ishodišta jedini ne elije spinela na položaju sa simetrijom $\bar{4}3m$, odnosno na položaju sa simetrijom $\bar{3}m$. Preuzeto iz literature³⁴.

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

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

Idealni položaj aniona u slučaju savršenog kubičnog gustog pakiranja opisan je s $u_{\bar{4}3m} = 3/8$ (0,375), odnosno s $u_{\bar{3}m} = 1/4$ (0,250). Međuatomske udaljenosti metal-kisik (M-O) u koordinacijskom tetraedru i koordinacijskom oktaedru spinelne strukture ovise o parametru jedini ne elije, a i parametru položaja aniona, u . Uz izbor ishodišta jedini ne elije na položaju $\bar{4}3m$, međuatomske udaljenosti metal-kisik dane su izrazima³⁴:

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

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

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

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

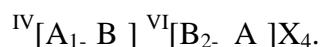
$$(M-O)_{\text{oxt.}} = a\sqrt{(u_{\bar{3}m} - 0,5)^2 + 2(u_{\bar{3}m} - 0,25)^2}. \quad (4)$$

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

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

$= 0,250 a$. Tada volumen tetraedarskog mesta iznosi $V_{\text{tetr.}} = 0,0052 a^3$, a volumen oktaedarskog mesta iznosi $V_{\text{oxt.}} = 0,0208 a^3$. Porastom vrijednosti parametra položaja aniona, u na vrijednosti veće od idealnih, dolazi do udaljavanja aniona od kationa na tetraedarskom mestu duž smjera [111]. To dovodi do porasta volumena tetraedarskih mesta na račun volumena oktaedarskih mesta. Za određeni binarni spinel, promjenom parametra u anionska rešetka se povećava ili smanjuje sve dok se volumeni koordinacijskih poliedara (tetraedara i oktaedara) ne prilagode veličinama prisutnih kationa A i B. Poznate su tri glavne skupine spojeva spinelne strukture³⁵ i kemijske formule AB₂X₄: 2-3 spineli, 4-2 spineli i 6-1 spineli. U prvoj skupini spinela manjinski kation A je dvovalentan, a većinski kation B trovalentan (npr. MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄, ZnAl₂S₄). U drugoj skupini manjinski kation A je etverovalentan, a većinski kation B dvovalentan (npr. TiFe₂O₄, TiZn₂O₄), dok je u trećoj skupini manjinski kation A šesterovalentan, a većinski kation B jednovalentan (npr. WNa₂O₄, MoNa₂O₄).

Pored normalne spinelne strukture, mnogi spineli pokazuju određene stupnjeve enosti³⁶⁻³⁸ kationa u strukturi što su prvi uočili Barth i Posnjak. Verwey i Heilmann³⁹ opisuju sljedeće neurene enosti kationa u strukturi uvodeći pojmove "normalni" spinel, "inverzni" spinel i parametar inverzije, α . U normalnim spinelima tetraedarska mesta su zaposjednuta isključivo manjinskim kationima A, a oktaedarska mesta isključivo većinskim kationima B. U inverznim spinelima dolazi do određenog stupnja neurene enosti kationa koji se opisuje pomoću parametra inverzije³⁹, α , a definira se kao udio većinskih kationa B na tetraedarskim kationskim mestima. Na taj način generalna formula spinela može se pisati u obliku:



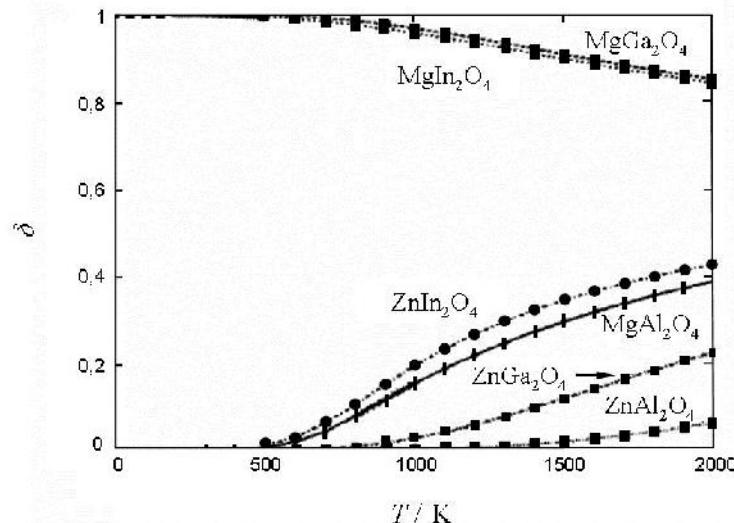
Pri tome, prva zagrada predstavlja prosječno zaposjednu tetraedarskih mjesta (koordinacijski broj IV), a druga zagrada predstavlja prosječno zaposjednu oktaedarskih mjesta (koordinacijski broj VI). Parametar inverzije može poprimiti vrijednost od $=0$ do $=1$. Za normalnu spinelu strukturu, parametar inverzije je $=0$; za slučajni raspored kationa, $=0,66$; za potpuno inverznu spinelu strukturu, $=1$. U potpuno inverznim spinelima s $=1$, sva su tetraedarska mjesta zaposjednuta većinskim kationima B, dok je polovica oktaedarskih kationskih mjesta popunjena manjinskim kationima A, a preostala polovica većinskim kationima B. U literaturi se naziv normalni spinel tako koristi i za spinele s $0 < < 0,66$, dok se za spinele s $> 0,66$ koristi naziv inverzni spinel.

Svojstva spinela ovise o kemijskom sastavu spinela, ali i o uređenosti strukture. Stoga je za razumijevanje svojstava vrlo važno poznavati razmještaj kationa u spinelima. U posljednjih sedamdesetak godina provedeno je niz eksperimentalnih istraživanja kemijskih spojeva spinelne strukture upravo zato da bi se rasvjetlio utjecaj različitih faktora na razmještaj kationa u tim spojevima. Naime, ustanovaljeno je da spineli nemaju samo jedan jedini mogući razmještaj kationa u strukturi, već da je on promjenljiv i ovisi o tri strukturna parametra³⁴: parametru položaja aniona (u), parametru jedinične elije (a) i parametru inverzije (χ), koji nadalje ovise o više imbenika. Položaj aniona, u , mijenja se u skladu s omjerom radiusa kationa na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu, r_A/r_B . Duljine veza kation-anion na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu međusobno se prilagođavaju promjenom parametra u sve dok se ne postigne da volumeni kationskih mjesta najbolje odgovaraju prisutnim kationima. Parametar jedinične elije spinela, a , mijenja se proporcionalno sa srednjim radiusom kationa u spinelu koji je dan s izrazom:

$$\bar{r} = 0,33r_A + 0,67r_B.$$

Glavni imbenici koji utječu na parametar inverzije spinelne strukture, χ , jesu⁴⁰: (i) temperatura, (ii) elektrostatski doprinos energiji rešetke, (iii) radijus kationa, (iv) naboj kationa, i (v) utjecaji kristalnog polja.

Sistematsko istraživanje^{7,41} raspodjele kationa u spinelima u ovisnosti o temperaturi pokazalo je da za normalne spinele parametar inverzije, χ , raste s porastom temperature, dok se za inverzne spinele smanjuje. Na slici 2 prikazana je ovisnost parametra inverzije, χ , o temperaturi za odabранe normalne ($ZnIn_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$) i inverzne spinele ($MgIn_2O_4$, $MgGa_2O_4$).



Slika 2. Ovisnost parametra inverzije, u , o temperaturi za odabrane spinele. Preuzeto iz literature⁷.

Verwey i sur.⁴² (1948) i de Boer i sur.⁴³ (1950) teorijski su istražili utjecaj elektrostatskog doprinosa energiji rešetke za 2-3 i 4-2 spinele. Ustanovljeno je da u slučaju kada je parametar aniona $u_{\bar{4}3m}$ veći od 0,381, odnosno $u_{\bar{3}m}$ veći od 0,256, većina normalnih 2-3 spinela pokazuje veći elektrostatski potencijal od inverznih 2-3 spinela i zbog toga su stabilniji od inverznih 2-3 spinela. S druge strane, za navedene vrijednosti parametra u ($u_{\bar{4}3m}$, odnosno $u_{\bar{3}m}$) većina 4-2 spinela pokazuje veći elektrostatski potencijal i time veću stabilnost za inverznu strukturu nego li za normalnu strukturu. Ovo ukazuje na dramatičnu razliku između 2-3 i 4-2 spinela³⁴: za približno jednake vrijednosti parametra u imaju raspodjelu kationa na suprotnim granicama stupnja inverzije spinelne strukture.

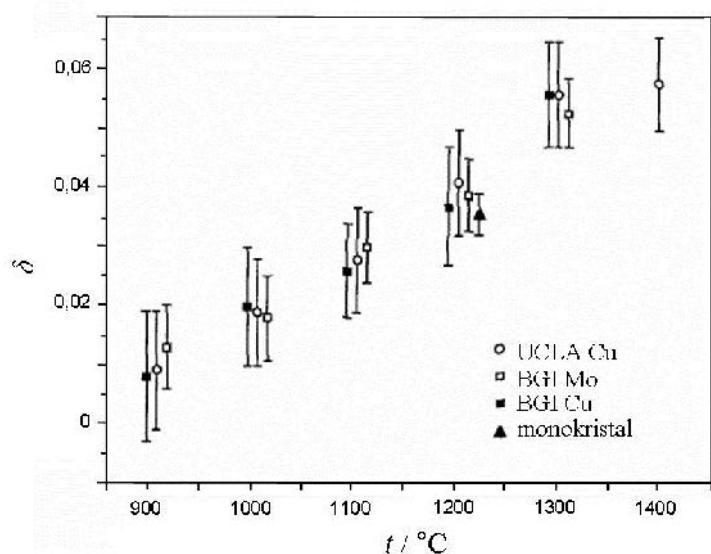
Radius kationa i naboj kationa imaju tendenciju međusobno suprotnog djelovanja na smještaj kationa na tetraedarsko ili oktaedarsko mjesto spinelne strukture. Naime, u normalnim 2-3 spinelima zaposjednuju kationa zadovoljavaju Verwey-Heilmannovo pravilo³⁹ maksimalne neutralizacije naboja, dok u inverznim 2-3 spinelima ovo pravilo ne vrijedi. Verwey-Heilmannovo pravilo maksimalne neutralizacije naboja kaže da ako neutralizacija naboja treba biti oštro lokalizirana oko kationa, tada kationi većeg formalnog naboja moraju imati velike koordinacijske brojeve kako bi ih anioni prisutni u koordinacijskoj ljusci mogli neutralizirati. S druge strane, kationi većih formalnih naboja imaju male ionske radijuse i slijede Paulingovo prvo pravilo⁴⁴ prema kojem kationi većeg naboja preferiraju manja

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

Ako je jedan konstituent spinelnog spoja kation prijelaznog *d*-metala, tada i efekti kristalnog polja (tj. cijepanje *d*-orbitala kationa u stati kom elektri nom polju generiranom od susjednih aniona) imaju zna ajan utjecaj na razmještaj kationa³⁴ u spinelnoj strukturi. Tako na primjer, neki kationi prijelaznih *d*-metala imaju veliku energiju stabilizacije kristalnog polja, ESKP, uz oktaedarsko ligandno okruženje pa pokazuju veliku sklonost za zaposjedanje oktaedarskog kationskog mjesta. Za oksidne spinele jednostavno se može izra unati ESKP, jer oktaedarsko kristalno polje koje generiraju ligandi O²⁻ slabo cijepa *d*-orbitale prijelaznih metala. To ima za posljedicu da se skoro svi kationi prijelaznih *d*-metala ponašaju prema Hundovu pravilu i imaju visokospinsku konfiguraciju. Kationi Sc³⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ i Zn²⁺ u visokospinskim konfiguracijama ne posjeduju energiju stabilizacije oktaedarskog ligandnog polja, te stoga nemaju tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. S druge strane, najve u energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja me u ionima prijelaznih *d*-metala pokazuju kationi Cr³⁺ i Ni²⁺, pri emu kationi Cr³⁺ imaju najve u tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. Na osnovi svega navedenog može se zaklju iti da na raspodjelu kationa u spinelima utje e veliki broj imbenika i ponekad je vrlo teško predvidjeti koji e od njih biti dominantan u pojedinom slu aju. Kao primjer Sickafus i sur.³⁴ (1999) navode strukturu minerala hercinita, FeAl₂O₄, koji pripada skupini normalnih 2-3 spinela s kationima Fe²⁺ na tetraedarskim kationskim mjestima i kationima Al³⁺ na oktaedarskim mjestima. Poznato je da kation Fe²⁺ ima energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja razli itu od nule, dok Al³⁺ ne posjeduje energiju stabilizacije kristalnog polja. Prema kriteriju kristalnog polja, kation Fe²⁺ bi preferirao oktaedarsko kationsko mjesto, dok Al³⁺ ne bi mogao biti na tom mjestu. Me utim, zbog ve eg formalnog naboja i kriterija vezanog uz parametar *u* (*u*_{43m} za hercinit iznosi 0,39), kation Al³⁺ ipak zaposjeda oktaedarsko mjesto, a kationu Fe²⁺ preostaje tetraedarsko mjesto.

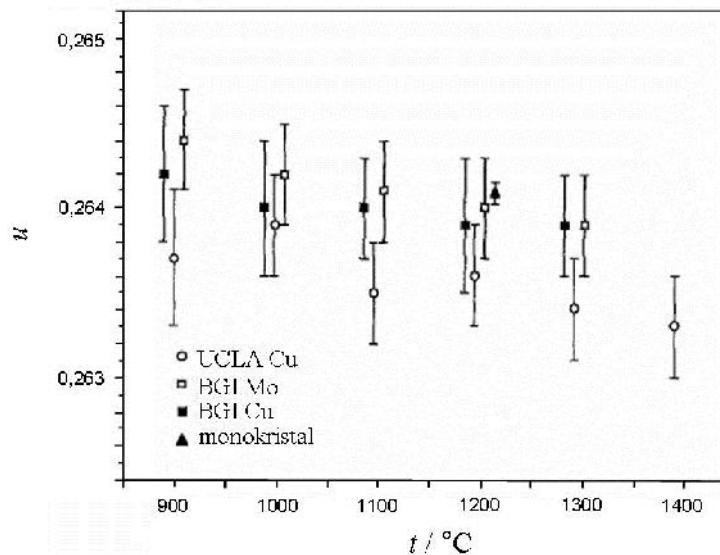
Strukturu minerala ganita (ZnAl₂O₄) prvi je riješio Holgersson⁴⁵ (1927) iz rentgenskih difrakcijskih podataka za jedini ni kristal. Ustanovio je da ganit ima strukturu tipa spinela. Parametar jedini ne elije iznosio je *a* = 8,085(3) Å, a parametar položaja kisika *u*_{3m} = 0,255. Rješavanje strukture ganita iz praškastog uzorka prvi je izveo Fischer⁴⁶ (1967) koriste i podatke neutronske difrakcije. Dobiven je parametar jedini ne elije *a*=8,086(1) Å, a

parametar položaja kisika iznosio je $u_{\bar{z}_m} = 0,2642(3)$. O'Neill i Dollase⁴⁷ (1994) izvršili su detaljno istraživanje strukture ganita (praškastih uzoraka i jedini nog kristala) u temperturnom podruju od 700-1400 °C koristeći metode rentgenske difrakcije. Uzorci su bili popuštani pri visokoj temperaturi i zatim kaljeni u vodi, a difrakcija kaljenih uzoraka je snimana pri sobnoj temperaturi. Provedena istraživanja su pokazala da ganit pri visokim temperaturama pokazuje mali stupanj inverzije strukture. Parametar inverzije, α , blago raste s porastom temperature: od vrijednosti 0,009 pri temperaturi 900 °C do 0,058 pri 1400 °C (slika 3). Istovremeno parametar položaja kisika, u , blago opada s temperaturom kao što je prikazano na slici 4.



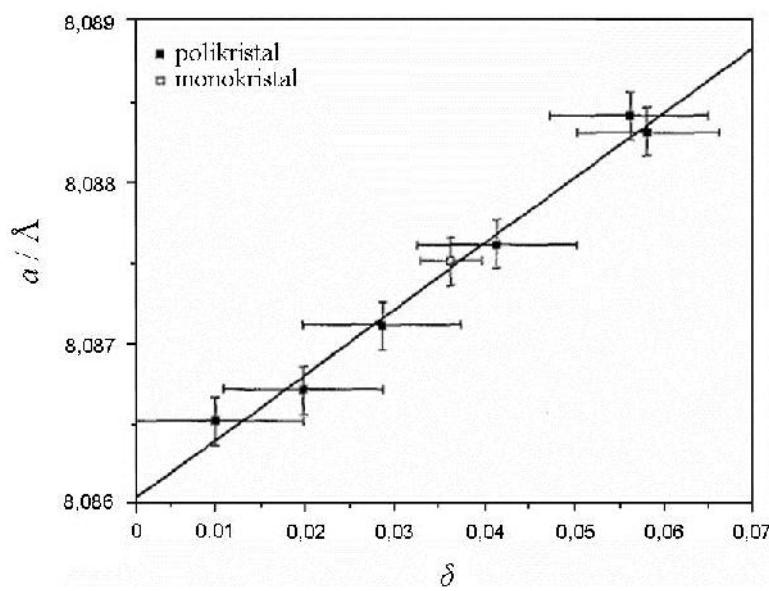
Slika 3. Ovisnost parametra inverzije, α , o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Podaci UCLA i BGI odnose se na rezultate proizašle iz difrakcijskih mjerena izvršenih na University of California, Los Angeles, i Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth. Preuzeto iz literature⁴⁷.

Porast parametra inverzije, α , i istovremeno smanjenje parametra položaja aniona kisika, u , s porastom temperature objašnjava se značnjom zamjenom manjih kationa Al^{3+} većim kationima Zn^{2+} na oktaedarskim mjestima. To uzrokuje povećanje volumena oktaedarskih kationskih mesta i pomak aniona kisika prema tetraedarskim kationima, tj. pomak na položaje s manjim vrijednostima u . Tako je ustanovljeno da parametar inverzije utječe na parametar jedini neelije ganita.



Slika 4. Ovisnost parametra položaja kisika, u , o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Preuzeto iz literature⁴⁷.

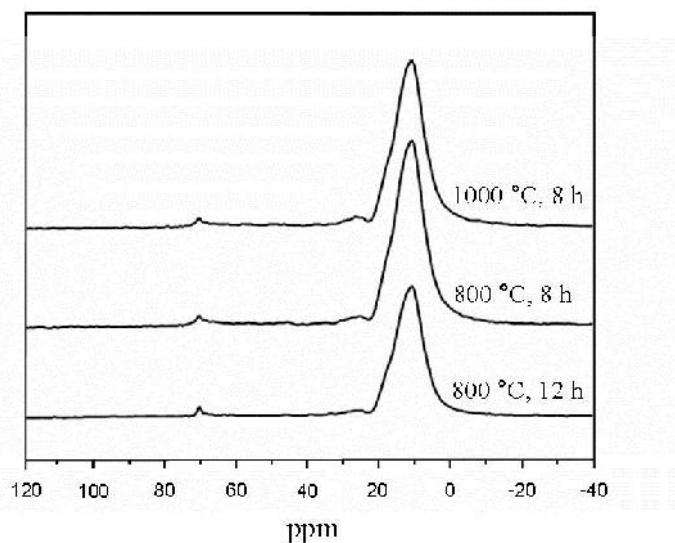
Na slici 5 prikazana je ovisnost parametra jedni ne elije, a , o parametru inverzije, δ . Porast parametra a s porastom parametra inverzije, δ , ponovno je posljedica zamjene manjih kationa Al^{3+} s većim kationima Zn^{2+} na oktaedarskim mjestima.



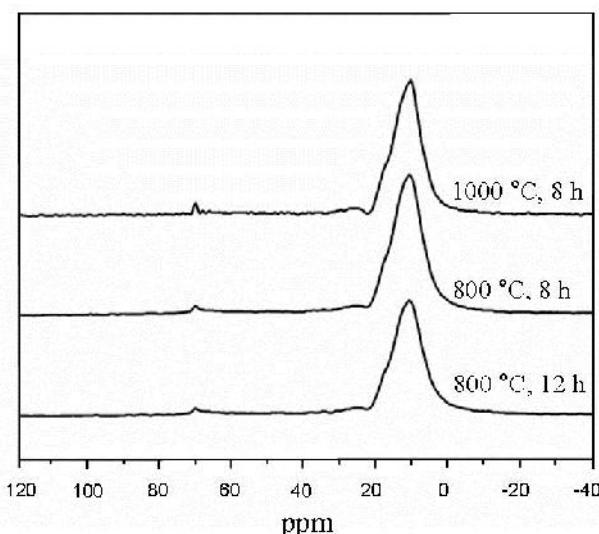
Slika 5. Promjena parametra jedni ne elije, a , ganita u ovisnosti o parametru inverzije, δ . Preuzeto iz literature⁴⁷.

Kao što je navedeno, maksimalna vrijednost parametra inverzije za ganit u istraživanju koje su proveli O'Neill i Dollase⁴⁷ (1994) iznosila je 0,058 pri 1400 °C. To zna i da ganit u širokom temperaturnom području zadržava kationsku raspodjelu normalnog spinela. Do sličnog rezultata došli su i Seko i sur.⁷ (2006) provode i istraživanja pojave inverzije za niz spojeva spinelne strukture. Ustanovili su da ganit zadržava normalnu raspodjelu kationa na temperaturama sve do 1700 °C. Nadalje, Baldinozzi i sur.⁴⁸ (2008) istražili su utjecaj djelovanja snopa iona Au⁺ energije 4 MeV na strukturu ganita. Rietveldovo utočnjavanje strukture korištenjem rentgenskih difrakcijskih podataka polaznog uzorka ZnAl₂O₄ i uzorka tretiranog snopom iona zlata pokazalo je da ionski snop inducira samo malu pojavu inverzne strukture u ganitu, reda veličine kao kod djelovanja visoke temperature.

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



Slika 6. ²⁷Al MAS NMR spektri ganita pridobljeni sintezom u vrstom stanju i kalciniranim pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature⁴⁹.



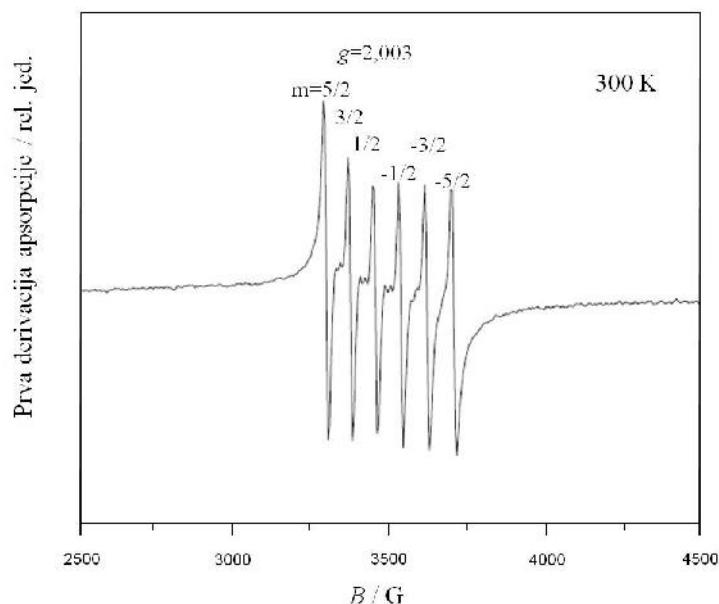
Slika 7. ^{27}Al MAS NMR spektri ganita prire enog metodom koprecipitacije i kalciniranog pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature⁴⁹.

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

2.2. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Poznato je da ganit, $ZnAl_2O_4$, dopiran kationima Mn^{2+} poprima svojstvo luminescencije⁴. Premda se manganom dopirani ganit nalazi u primjeni kao katodoluminescentni i optoelektronički materijal, u literaturi nema potpunih podataka o strukturi manganom dopiranoga ganita. Dok isti ganit ima normalnu spinelnu strukturu s vrlo malim parametrom inverzije u širokom temperaturnom području, struktura istog manganovoga aluminata $MnAl_2O_4$ (poznatog kao mineral galaksit) ima znajan stupanj inverzije ($=0,10$) ak pri sobnoj temperaturi⁵⁰. Struktura galaksita može se opisati formulom $^{IV}[Mn_{0,90}Al_{0,10}]^{VI}[Al_{1,90}Mn_{0,10}]O_4$. Stoga se može očekivati da manganom dopirani ganit ima određeni stupanj inverzije već pri niskom stupnju dopiranja. Poznavanje raspodjele kationa na dvama kationskim mjestima u strukturi dopiranog spinelnog materijala od velikog je značaja jer je to bitan faktor za predviđanje i kontrolu svojstava takvog materijala.

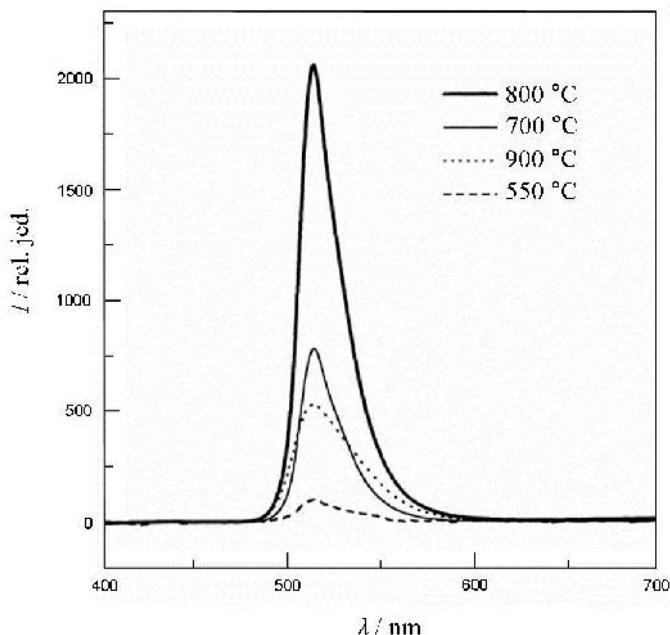
Singh i sur.⁵¹ su priredili praškasti uzorki ganita dopiranog s 1 at.% Mn metodom sagorijevanja uree, pri temperaturi žarenja od ~ 500 °C tijekom vrlo kratkog vremenskog perioda (< 5 min). EPR spektar prezenovanog uzorka pokazao je rezonantni signal pri $g = 2,0$ s hiperfinom strukturom od šest linija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



Slika 8. EPR spektar uzorka $Zn_{0,99}Mn_{0,01}Al_2O_4$ snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature⁵¹.

U emisijskom spektru uzorka opažen je fotoluminesencijski maksimum na 511 nm uz pobudu s $\nu_{\text{pob}}=387$, 427 i 456 nm, koji je pripisan prijelazu s višeg 4T_1 u osnovno stanje 6A_1 kationa Mn $^{2+}$ u tetraedarskom okruženju. Provedena istraživanja pomoću EPR spektroskopije i fotoluminescencije dovela su do zaključka da su u uzorku ZnAl₂O₄:Mn ioni mangana prisutni u dvovalentnom stanju i da su smješteni na distordiranom tetraedarskom mjestu.

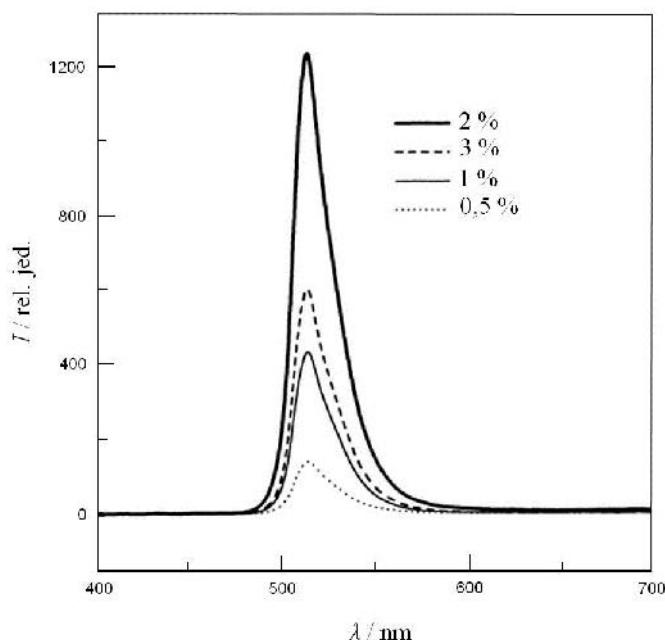
Koristeći i metodu raspršavanja i pirolize vodenih otopina na alumosilikatne keramike podloge, Lou i Hao⁵² su priredili tanki filmove ZnAl₂O₄:Mn (0,5-2 at.% Mn). Istražena su katodoluminesencijska svojstva tih filmova dopiranih s 2 at.% Mn pri naponu pobude do 5 kV. Opažena emisija u zelenom dijelu spektra uzorka deponiranih pri 450 °C i termičkih obravnjavanih na temperaturama iznad 550 °C pripisana je prijelazu ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ kationa Mn $^{2+}$ u tetraedarskom okruženju (slika 9).



Slika 9. Katodoluminesencijski spektar tankih filmova ganita dopiranoga s 2 at.% Mn žarenih u atmosferi dušika i vodika pri razliitim temperaturama. Preuzeto iz literature⁵².

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

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



Slika 10. Katodoluminescencijski spektar za tanke filmove ganita dopiranoga razliitim koncentracijama mangana. Tanki filmovi su bili termički obrađeni pri $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ tijekom 1 h u atmosferi dušika i vodika. Preuzeto iz literature⁵².

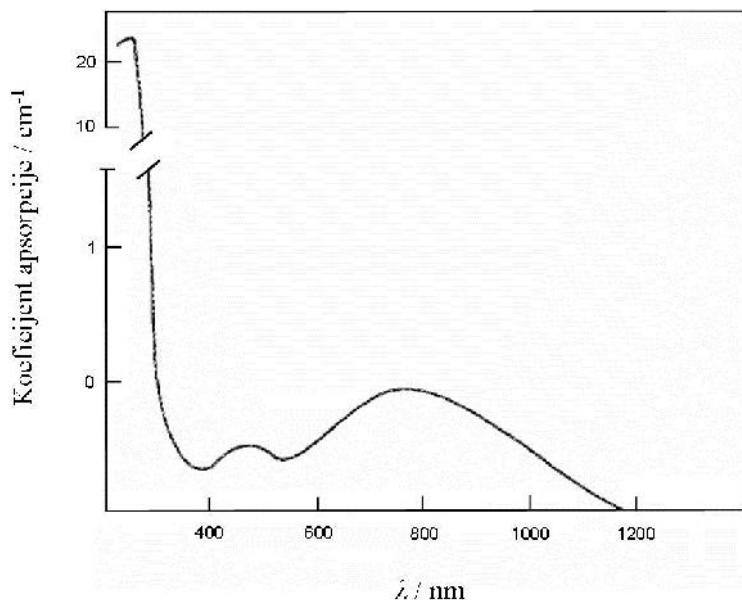
Ustanovljeno je da intenzitet katodoluminescencije raste s porastom koncentracije mangana u području od 0,5-2 at.% Mn. Uzorak dopiran s 3 at.% Mn pokazuje smanjenje intenziteta luminescencije zbog pojave zagušenja.

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

2.3. Pregled strukturnih istraživanja spinelnih spojeva dopiranih titanijem

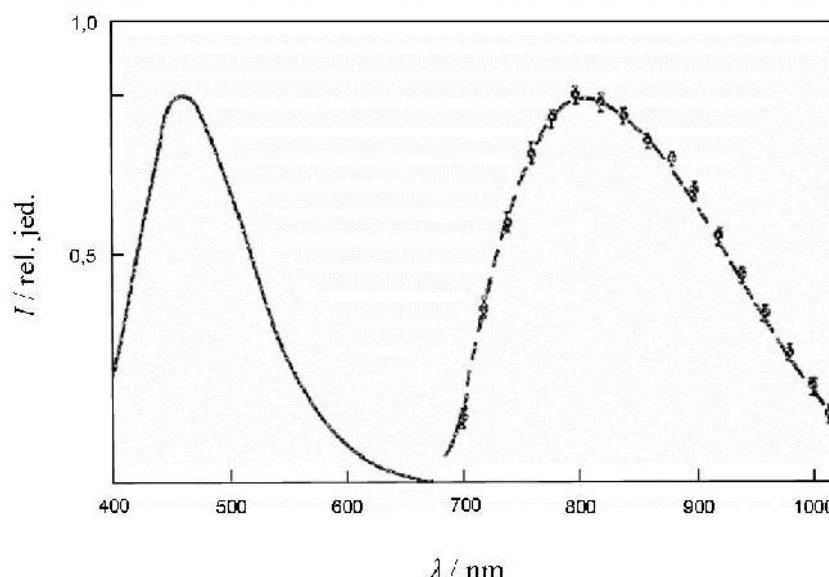
Prijelazni metal titanij esto dolazi u spojevima sa spinelnom strukturom. Najpoznatiji spineli koji sadrže titanij su inverzni 4-2 spineli Zn_2TiO_4 ⁵³ i Mg_2TiO_4 (kvandilit)⁵⁴. U ovim spinelima dvovalentni kation (Zn^{2+} ili Mg^{2+}) zaposjeda tetraedarsko kationsko mjesto (8a) spinelne strukture, dok je oktaedarsko kationsko mjesto (16d) zaposjednuto jednakim udjelima dvovalentnog kationa i etverovalentnog kationa Ti^{4+} . Titanij je esto prisutan i u mineralima spinelne strukture koji sadrže katione razli itih metala, i tu preferira oktaedarsko kationsko mjesto kao npr. u mineralu franklinitu⁵⁵ koji se može opisati formulom $^{IV}[Mn_{0,298}Fe_{0,404}Zn_{0,298}]^{VI}[Mg_{0,02}Al_{0,56}Ti_{0,025}Mn_{0,04}Fe_{1,86}]O_4$. Trenutno postoji zna ajan interes za materijalima spinelne strukture dopiranim kationima Ti^{4+} kao aktivnim medijima^{5,8,56,9,10} u laserima vrstog stanja. U literaturi su ve inom zastupljeni podatci koji se temelje na opti kim istraživanjima ganita dopiranoga titanijem, dok eksperimentalnih istraživanja strukture i mikrostrukture opisanoga sustava nema navedenih u literaturi. Pri tome treba naglasiti da interpretacija spektroskopskih svojstava oksida dopiranih kationima titana nije jednostavna. Naime, u materijalima dopiranim titanijem velik problem predstavlja mogu a istovremena prisutnost kationa⁵⁷ Ti^{3+} i Ti^{4+} , odnosno kationa^{58,59} Ti^{2+} i Ti^{3+} .

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



Slika 11. Apsorpcijski spektar uzorka $MgAl_2O_4:Ti$ s ~0,05 at.% Ti pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature⁵.

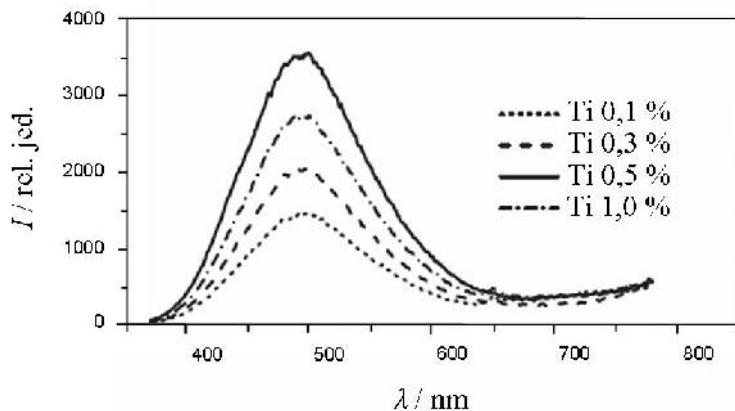
Optička istraživanja pripravljenih uzoraka pokazala su da monokristali $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$ sadrže smjesu iona Ti^{3+} i Ti^{4+} . Apsorpcijski spektar uzorka $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$ na sobnoj temperaturi prikazan je na slici 11. Apsorpcijski spektar pokazuje jaki apsorpcijski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



Slika 12. Emisijski spektri uzorka $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ti}$ s $\sim 0,05$ at.% Ti dobiveni pobudom s $\lambda_{pob}=266$ nm (puna linija) i $\lambda_{pob}=532$ nm (isprikidana linija), pri temperaturi tekućeg dušika. Preuzeto iz literature⁵.

Sato i sur.⁸ su priredili kristale magnezijevoga aluminata, MgAl_2O_4 , dopiranoga s 0,1-1,0 mol% Ti (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 i 1,0 mol%) metodom putujuće zone taljenja (engl. floating zone method) uz korištenje ozračivanja uzorka ksenonovom lampom u oksidirajuoj

atmosferi. Za prireene kristalne uzorke uoena je apsorpcija samo u ultraljubi astom podruju, i jaka plava emisijska vrpca s maksimumom na 490 nm dobivena je uz korištenje pobude $\lambda_{\text{pob}}=280$ nm (slika 13).

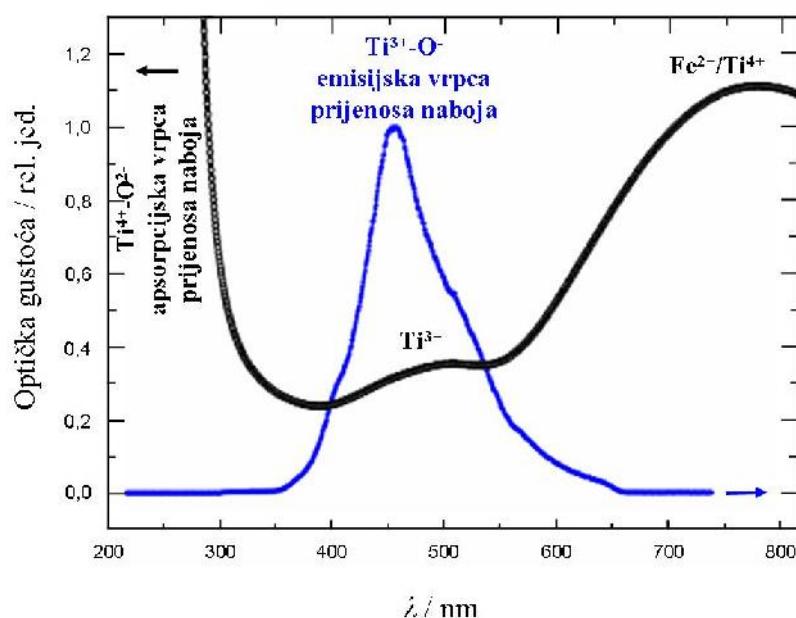


Slika 13. Emisijski spektri kristala MgAl₂O₄:Ti. Spektri su snimljeni na apsorpcijskom rubu pri sobnoj temperaturi, uz korištenje pobude $\lambda_{\text{pob}}=280$ nm. Preuzeto iz literature⁸.

Titanijem dopirani kristali magnezijevoga aluminata ispitani su i metodom elektronske paramagnetske rezonancije (*engl. Electron Paramagnetic Resonance, EPR*), te metodom optički detektirane magnetske rezonancije (*engl. Optically Detected Magnetic Resonance, ODMR*). EPR mjerena su pokazala da u uzorcima nisu prisutni ioni Ti³⁺. Optička istraživanja, te EPR i ODMR mjerena dokazala su da je titanij prisutan u uzorcima isključivo kao ion Ti⁴⁺ na oktaedarskim kationskim mjestima, zamjenjujući i ione Al³⁺. Za emisijsku vrpcu na 490 nm predložen je sljedeći mehanizam: (1) u početku, na oktaedarskom kationskom mjestu nalazi se ion Ti⁴⁺ okružen sa šest iona O²⁻, (2) apsorbirano zračenje valne duljine λ_{pob} pobudi prijenos naboja s iona O²⁻ (2p) u praznu (3d)-orbitalu kationa Ti⁴⁺, što uzrokuje nastanak kationa Ti³⁺ u elektronski pobudnom stanju, (3) pobudni elektron interagira s vibracijama rešetke, stabilizira se, te dolazi do Stokesovog pomaka, i konačno, (4) opisano pobudno zračenje se anhilira emisijom fotona na ~490 nm. Pokazalo se da optimalni uvjeti za postizanje vrlo jake emisije u plavom dijelu spektra ovise o koncentraciji titanija i frekvenciji pobudnog lasera, odnosno valnoj duljini λ_{pob} . Vremenska konstanta

eksponencijalnog raspada emisije zra enja valne duljine 490 nm za uzorak koji sadrži 0,3 at.% Ti iznosila je 6,6 μ s.

Jouini i sur.⁵⁶ su izvršili istraživanja monokristala magnezijevoga aluminata dopiranoga s 0,03-2,0 mol% Ti (0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 i 2,0 mol%) prite enih metodom mikro povla enja (*engl. micro-pulling-down method*). Mjerenja laserom inducirane vremenski razlu ene luminescencije (pobuda s $\lambda_{pob}=266$ nm), uzorka MgAl₂O₄:Ti pokazala su prisutnost jake emisije u plavom podruju spektra, karakteristi ne za oktaedarski koordinirane komplekse⁹ TiO₆ koji sadrže ione Ti⁴⁺ (slika 14).



Slika 14. Emisijski spektar uzorka MgAl₂O₄:Ti (0,3 at.% Ti) dobiven pobudom s $\lambda_{pob}=266$ nm pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature⁹.

Vremenska konstanta eksponencijalnog raspada emisije iznosila je 5,7 μ s. Eksperimentalni rezultati istraživanja ovog sustava pokazali su da monokristali MgAl₂O₄:Ti predstavljaju izuzetno dobar materijal za izradu lasera vrstog stanja s emisijom u vidljivom dijelu spektra.

Anghel i sur.¹⁰ su priredili monokristale -ZnAl₂S₄ dopiranoga s 0,1-0,5 at.% Ti koriste i metodu depozicije iz pare u zatvorenoj cijevi (*engl. closed tube vapor method*). Za istraživanja luminescencijskih svojstava korištena je laserska pobuda s $\lambda_{pob}=514$ nm. Kombinacijom optičkih istraživanja i EPR mjerjenja zaključeno je da opaženi

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

Opisana istraživanja titanijem dopiranoga spinela^{5,8,9} MgAl_2O_4 i titanijem dopiranoga¹⁰ $-\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ pokazala su prvenstveno pomoćno u optičkim metoda apsorpcije i emisije da se titan pri dopiranju ugrađuje u spinelu strukturu kao ion Ti^{4+} zamjenjujući Al^{3+} na oktaedarskom kationskom mjestu.

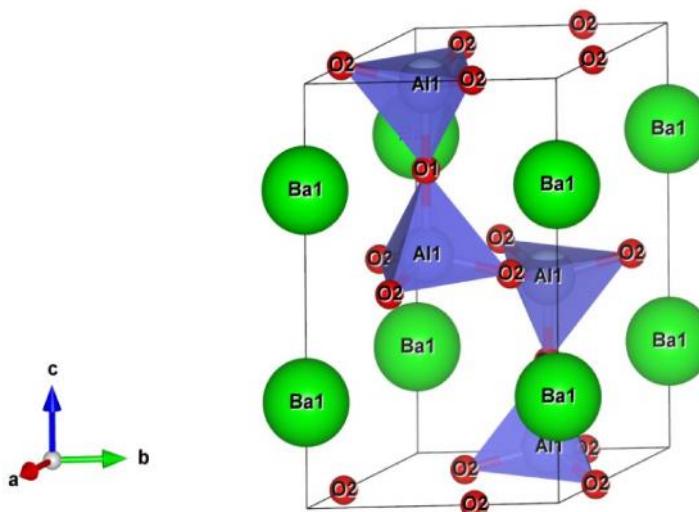
U literaturi uopće nema podataka o dopiranju ganita, ZnAl_2O_4 , titanijem.

2.4. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata

Barijev aluminat (BaAl_2O_4) je materijal koji ima veliku tehnološku¹¹ primjenu, osobito u području elektronike i optičkih komunikacija. Koristi se u izradi modernih fluorescentnih lampa, katodnih cijevi, ekrana koji rade na principu emisije poljem i plazma ekrana. BaAl_2O_4 dopiran ionima nekih prijelaznih metala ili rijetkih zemalja poprima svojstvo dugotrajne luminescencije^{12,13} pri sobnoj temperaturi, pa je isti BaAl_2O_4 zanimljiv kao potencijalni domaći za pripravu nove generacije fosforecentnih materijala. Također, barijev aluminat pokazuje veliki kapacitet za spremanje dušikovih oksida te se u zadnje vrijeme intenzivno istražuje njegovo djelovanje kao katalizatora⁶⁰ za proces oksidacije estica a e uz redukciju dušikovih oksida na izlaznim filterima dizelskih motora.

Poznato je da spojevi tipa AB_2X_4 najčešće imaju spinelnu strukturu. Manje je poznato koji još tipovi strukture dolaze u obzir za spojeve navedene formule AB_2X_4 , pogotovo u slučaju kad je radius kationa A^{2+} vrlo velik ($r>1,0 \text{ \AA}$). Kation Cd^{2+} ($r=0,78 \text{ \AA}$) najveći je kation A^{2+} koji tvori spinelnu strukturu. Za spojeve s velikim ionskim radijusom kationa A^{2+} , u literaturi se najčešće spominju perovskitna struktura i struktura tipa -popunjeno tridimita¹⁵ (engl. stuffed tridymite structure). Tridimit je jedna od polimornih modifikacija silicijevog dioksida (SiO_2). Postoji kao niskotemperaturna rompska faza -tridimit i visokotemperaturna heksagonska faza -tridimit. Struktura -tridimita⁶¹ zasniva se na slojevima međusobno povezanih šestero lanih prstenova izgrađenih od tetraedara SiO_4 , pri čemu je svaki anion kisika podijeljen između dva kationa Si^{4+} . Slojevi su okomiti na kristalografsku os c , a pojedinačni tetraedri u prstenovima naizmjence su usmjereni u pozitivnom i negativnom smjeru osi c . Tetraedri iz jednog sloja koji su usmjereni u pozitivnom smjeru osi c dijele atome kisika s tetraedrima iz gornjeg sloja usmjerenih u suprotnom smjeru. Takva struktura predstavlja gustu heksagonsku slagalinu tetraedara sa zrcalnom ravniom između slojeva i s ponavljanjem od dva sloja. Struktura tipa popunjeno tridimita⁶² se izvodi iz strukture -tridimita tako da se svi kationi Si^{4+} u tetraedrima SiO_4 zamijene trovalentnim kationima B^{3+} , a veliki kationi A^{2+} smještaju se u kanalima što se pružaju paralelno s osi c u trodimenzijskoj mreži prstenova izgrađenih od tetraedara BO_4 . Time se osigurava ravnoteža naboja u strukturi, a moguća distorzija strukture svodi se na minimum⁶³ tako što duljine veza između kationa metala i aniona kisika poprimaju najpovoljnije iznose.

Prvi podatci o strukturi barijevoga aluminata potje u iz 1937. godine kad su Wallmark i Westgren⁶⁴ na temelju eksperimentalnih podataka rentgenske difrakcije polikristalnog uzorka utvrdili strukturu BaAl_2O_4 pri sobnoj temperaturi: prostorna grupa $P6_322$, parametri jedini ne elije: $a=b=5,209 \text{ \AA}$ i $c=8,761 \text{ \AA}$, dvije formulske jedinice u jedini noj eliji ($Z=2$). Nowacki⁶⁵ (1942) je uočio da je struktura BaAl_2O_4 vrlo slična strukturi -tridimita. Izvodi se iz strukture -tridimita tako da se kationi Si^{4+} potpuno zamijene kationima Al^{3+} , što generira strukturu od međusobno povezanih prstenova izgrađenih od negativno nabijenih tetraedara $(\text{AlO}_4)^-$. Kationi Ba^{2+} zaposjedaju velike praznine u mreži tih prstenova, ime je postignuta ravnoteža naboja u strukturi. Buerger⁶² (1954) je taj proces nazvao popunjavanjem (engl. stuffing) strukture, pa je struktura BaAl_2O_4 postala poznata kao popunjena tridimitna struktura. Osim sličnosti strukture BaAl_2O_4 sa strukturom -tridimita, postoji i znatan razliku. Naime, gradivni tetraedri u slojevima okomiti na os c u slučaju BaAl_2O_4 dodatno su zakrenuti za 30° oko osi c , što rezultira prostornom grupom $P6_322$. Struktura je prikazana na slici 15.



Slika 15. Struktura BaAl_2O_4 koju su predložili Wallmark i Westgren (prostorna grupa $P6_322$). Nacrtano prema atomskim položajima iz literature⁶⁴.

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

atoma kisika, od čega su tri atoma kisika smještena na udaljenosti od 1,79 Å, dok se jedan nalazi na udaljenosti od 1,75 Å. Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi BaAl₂O₄ koju su predložili Wallmark i Westgren prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi visokotemperaturne faze BaAl₂O₄, koju su predložili Wallmark i Westgren. Preuzeto iz literature⁶⁴.

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

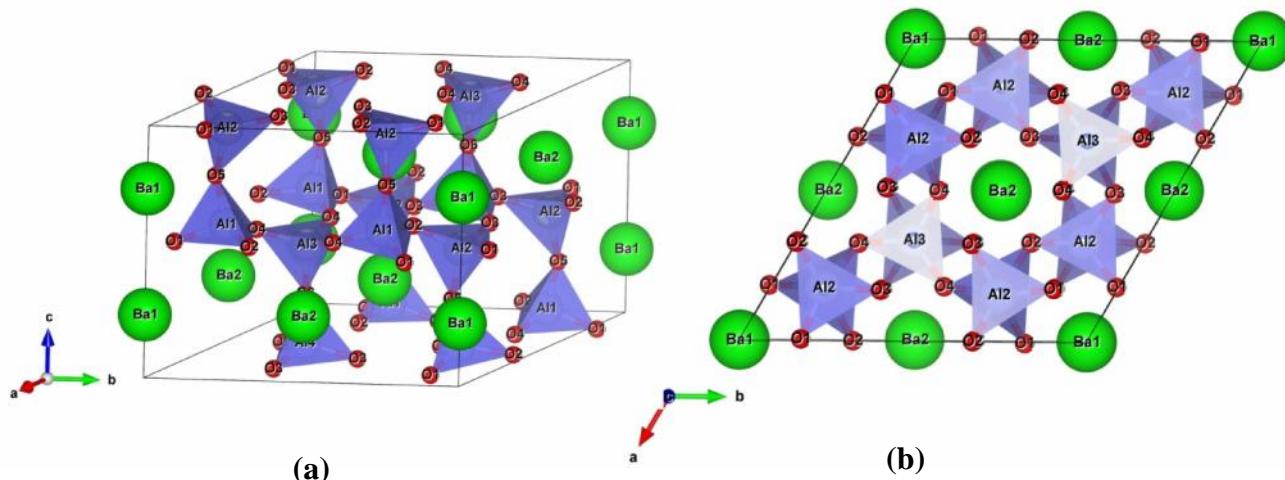
Međutim, Hoppe i Scheppers⁶⁶ (1960) su na difrakcijskoj slici praškastog uzorka BaAl₂O₄ uočili dodatne refleksije koji su ukazivali na udvostrućenje parametra *a* heksagonske jedinice elije. Do jednakog rezultata došli su i Arlett i sur.⁶⁷ (1967), te Perrotta i Smith⁶⁸ (1968) istražujući strukturu BaAl₂O₄ iz monokristala, dok su Höökner i Müller-Buschbaum⁶⁹ (1979) također koristeći difraciju u monokristalu utvrdili strukturu u prostornoj grupi *P*6₃, sa parametrima jedinice elije *a*=10,470 Å i *c*=8,819 Å.

Huang i sur.¹⁶ su proveli istraživanja strukture, te ferroelektričnih, piroelektričnih i optičkih svojstava barijevoga aluminata. Polikristalni uzorci BaAl₂O₄ priznati su reakcijom u vrstom stanju žarenjem smjese BaCO₃ i Al(OH)₃ pri temperaturi od 1300 °C tijekom 30 h, te sinteriranjem iz tog na 1750 °C u vakuumu tijekom 10 min. Mjerenja rentgenske difracije praškastih uzoraka izvedena su pri temperaturi od 27 do 200 °C. Ustanovljeno je da BaAl₂O₄ kristalizira u heksagonskom sustavu. Postoji u dvije strukturne modifikacije¹⁶ tipa popunjene tridimitima. Pri sobnoj temperaturi postoji kao ferroelektrična faza koja pripada prostornoj grupi⁶ *P*6₃ (*C*₆⁶, br. 173) sa parametrima jedinice elije *a*=10,449(1) Å, *c*=8,793(1) Å, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u visokotemperaturnu, paraelektričnu fazu koja pripada prostornoj grupi⁶ *P*6₃22 (*D*₆⁶, br. 182) sa parametrima jedinice elije *a*=10,447(2) Å, *c*=8,799(1) Å. Utočnjene koordinate atomskih položaja u strukturi niskotemperaturne i visokotemperaturne faze BaAl₂O₄, prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Uto njene koordinate atomskih položaja u strukturi niskotemperaturne faze (prostorna grupa $P6_3$) i visokotemperaturne faze BaAl_2O_4 (prostorna grupa $P6_322$). Preuzeto iz literature¹⁶.

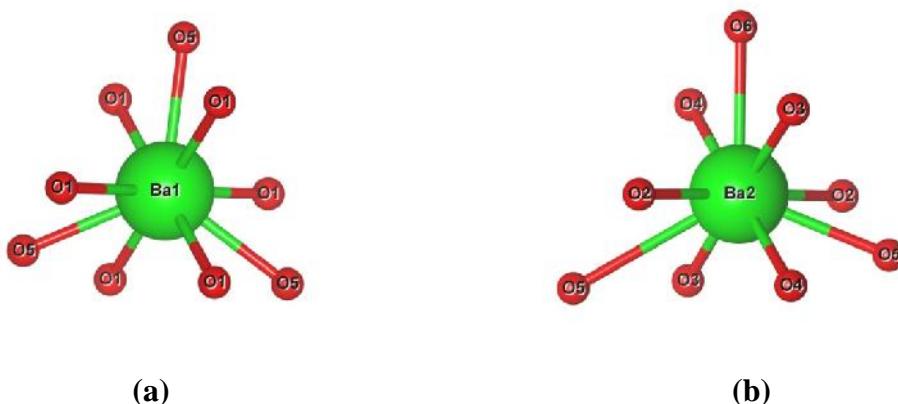
At. položaj	Wyckoffov položaj	$P6_3$			$P6_322$			
		x	y	z	Wyckoffov položaj	x	y	z
Ba1	2a	0	0	1/4	2b	0	0	1/4
Ba2	6c	0,5043(4)	0,0024(7)	0,2594(7)	6b	x	2x	1/4
Al1	6c	0,1586(83)	0,3352(40)	0,0609(33)	12i	x	y	z
Al2	6c	0,1555(81)	0,3307(40)	0,4442(31)		$\bar{x} + y$	y	$\bar{z} + 1/2$
Al3	2b	1/3	2/3	0,9416(70)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

Struktura niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 prikazana je na slici 16.



Slika 16. Struktura niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 (prostorna grupa $P6_3$) (a) i projekcija strukture na ravninu (001) (b). Nacrtano prema atomskim položajima iz literature¹⁶.

Autori su izra unali da prosje na me uatomska udaljenost Ba-O za Ba na Wyckoffovom položaju 2a iznosi 2,86 Å, odnosno 2,87 Å na položaju 6c. Lokalno strukturno ure enje oko kationa Ba^{2+} na dvama kristalografskim mjestima prikazano je na slici 17.



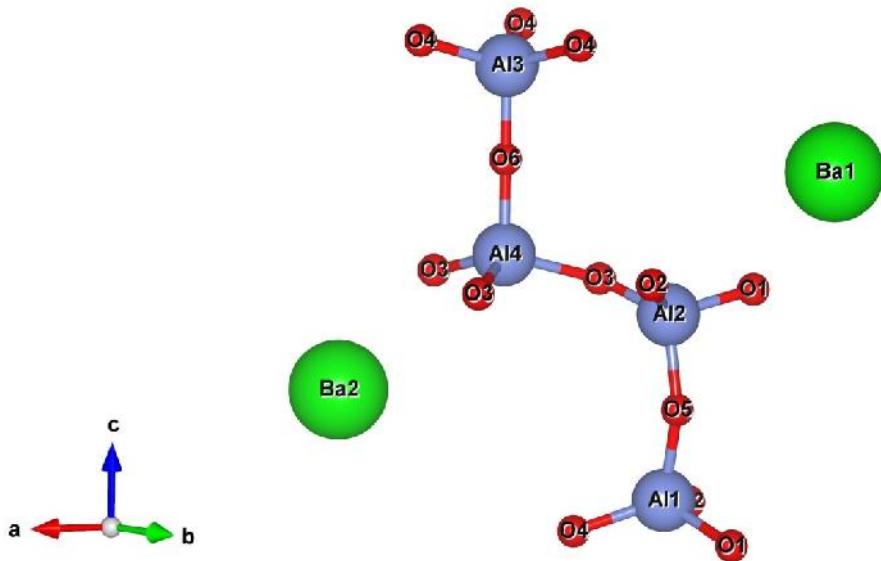
Slika 17. Lokalno strukturno okruženje kationa Ba^{2+} na Wyckoffovom položaju $2a$ (a) i $6c$ (b). Nacrtano prema atomskim položajima iz literature¹⁶.

Odredeno je da prosječna međuatomska udaljenost Al-O za Al na položaju $6c$ ima vrijednost $1,77 \text{ \AA}$, odnosno $1,74 \text{ \AA}$ za položaj $2b$. Vrijednosti svih međuatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturi niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Međuatomske udaljenosti metal-kisik (\AA) i kutovi između veza ($^\circ$) u strukturi niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 . Preuzeto iz literature¹⁶.

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

Struktura niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 sadrži etiri simetrijski neekvivalentna atoma aluminija koji imaju specifično koordinacijsko okruženje (slika 18).



Slika 18. Shema razmještaja etiriju simetrijski neekvivalentnih atoma aluminija i atomskih položaja barija u strukturi niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 . Nacrtano prema atomskim položajima iz literature¹⁶.

Lanci atoma aluminija i kisika, $-\text{Al}1-\text{O}5-\text{Al}2-$ i $-\text{Al}3-\text{O}6-\text{Al}4-$ paralelni su s kristalografskom osi c i pokazuju međusobno različitu konfiguraciju. Atomi $\text{Al}3$, $\text{Al}4$ i atomi kisika $\text{O}6$ smješteni su na osi trećeg reda, koja se podudara sa simetrijskom osi trećeg reda tetraedara Al_3O_4 i Al_4O_3 . U takvoj koordinaciji kut između veza $\text{Al}3-\text{O}6-\text{Al}4$ jednak je 180° , a trokutaste plohe tetraedara koje tvore atomi $\text{O}3$ i $\text{O}4$ su paralelni s ravninom (001). S druge strane, kut između veza $\text{Al}1-\text{O}5-\text{Al}2$ iznosi 156° .

Nakon rada Huang i sur.¹⁶, Abakumov i sur.⁷⁰ su predložili dva modela strukture visokotemperaturne faze BaAl_2O_4 , na temelju poznatih parametara jedini neelijevih i prethodno opisanih simetrijskih odnosa u strukturi niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 . Prvi model predlaže prostornu grupu $P6_322$ i strukturu u kojoj postoji samo jedna vrsta atoma aluminija smještenih na osi simetrije trećeg reda. Pri tome su svi lanci $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ u visokotemperaturnoj fazi BaAl_2O_4 ekvivalentni, a kut između veza $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ iznosi 180° . Drugi model strukture za visokotemperaturnu fazu BaAl_2O_4 predviđa naginjanje tetraedara

AlO_4 u različitim smjerovima i njihovu nasumičnu raspodjelu, pri čemu dolazi do ravnjanja lanaca $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$. Predloženi modeli visokotemperaturne faze BaAl_2O_4 potvrđeni su metodom elektronske difrakcije i mikroskopije visokog razlivenanja.

Treba napomenuti da je ispravnost izbora utemjene prostorne grupe $P6_3$ za niskotemperaturnu fazu BaAl_2O_4 svojevremeno bila predmetom intenzivnog znanstvenog istraživanja. Naime, Saines i sur.⁷¹ su u okviru istraživanja raspodjele lantanoida u dopiranim zemnoalkalijskim aluminatima i galatima utočili strukturu iz polikristalnih uzoraka BaAl_2O_4 uz korištenje difrakcije sinkrotronskog rentgenskog zračenja i neutronske difrakcije. Na temelju podataka rentgenske difrakcije na sinkrotronu potvrđena je prostorna grupa $P6_3$ i odredeni su točni parametri jedini nečelijski ($a=b=10,44854(6)$ Å, $c=8,7898(6)$ Å) i utočili njena struktura. Položaji atoma u strukturi BaAl_2O_4 posebno su utočili njeni i uz korištenje podataka dobivenih neutronskom difrakcijom, jer ona omogućuje preciznije utočavanje položaja aniona kisika nego li rentgenska difrakcija. Postignuta je visoka kvaliteta rada uskog usklađivanja teorijske difrakcijske slike i difrakcijske slike dobivene pomoću sinkrotronskog rentgenskog zračenja. Nasuprot tome, rada uskog usklađivanja difrakcijske slike dobivene korištenjem neutronske difrakcije imalo je nisku kvalitetu. Takvi rezultati objašnjeni su injenicom da položaji iona kisika O_2^- u strukturi BaAl_2O_4 , a koji povezuju dva međusobno paralelna tetraedra, možda nisu točno opisani modelom strukture u prostornoj grupi $P6_3$. Taj problem posebno detaljno istraživali Larrson i sur.⁷² 2008. godine. Navedena skupina autora je usporednim korištenjem metoda transmisivske elektronske mikroskopije (TEM) i neutronske difrakcije na polikristalnim uzorcima BaAl_2O_4 istražila strukturu niskotemperaturne faze BaAl_2O_4 . Polikristalni uzorci BaAl_2O_4 privedeni su metodom u vrstom stanju, žarenjem smjese BaCO_3 i Al_2O_3 pri 850 °C tijekom 16 h. Pokazalo se da je loša kvaliteta uskog usklađivanja difrakcijske slike postignuta korištenjem podataka dobivenih neutronskom difrakcijom posljedica zanemarivanja koherentnog raspršenja između različitih domena u uzorku, a povezana sa nastankom enantiomornog udvostručavanja podstrukture $P6_{32}2$. Fourierove transformacije snimaka elektronske difrakcije provedene su duž osi (001) na malim lokaliziranim područjima realnog prostora, promjera ~ 10 nm. Pokazano je da prostorna grupa $P6_3$ ne vrijedi za uređenja na lokalnoj razini malih domena u kristalnoj strukturi BaAl_2O_4 . Na temelju točne strukture BaAl_2O_4 u prostornim grupama $P6_3$, $P2_12_12_1$ i $P2_1$ predložena je rompska odnosno monoklinska lokalna simetrija unutar vrlo malih nano-domena u strukturi BaAl_2O_4 . Međutim, ova istraživanja imala su jedan nedostatak: TEM

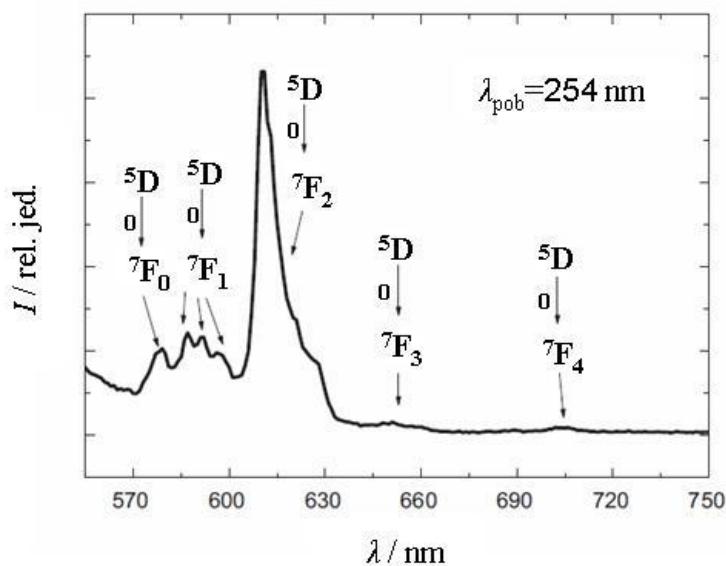
istraživanja i istraživanja pomoć u neutronske difrakcije nisu provedena istovjetno priređenim polikristalnim uzorcima. Stoga je direktno uspoređivanje rezultata primijenjenih metoda na takvim uzorcima podložno daljnjoj diskusiji.

2.5. Pregled struktturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Barijev aluminat, BaAl_2O_4 , pripada skupini zemnoalkalijskih aluminata koji su poznati kao vrlo pogodni polazni spojevi (matrice) za pripravu luminescentnih i fosforescentnih materijala¹⁴ putem dopiranja. Dopirani nekim kationima prijelaznih metala, ili rijetkih zemalja, pokazuju i do deset puta dulje vrijeme trajanja fosforescencije^{73,74} nego li dopirani sulfidni fosforecentni materijali, pa se uspješno koriste za izradu različitih ekranova, te signalizacijskih znakova i ure aja. Europijem dopiran barijev aluminat se uglavnom koristi kao luminescentni materijal s emisijom u crvenom dijelu spektra. Optička svojstva ovog materijala su relativno dobro istražena, dok struktura europijem dopiranoga BaAl_2O_4 još nije eksperimentalno ispitana. Djelomična saznanja o mehanizmu ugradnje kationa europija izvedena su posredno iz optičkih mjerjenja. Tek u novije vrijeme teorijski se pristupilo razjašnjenuju strukturu^{18,75,76} BaAl_2O_4 dopiranoga s Eu.

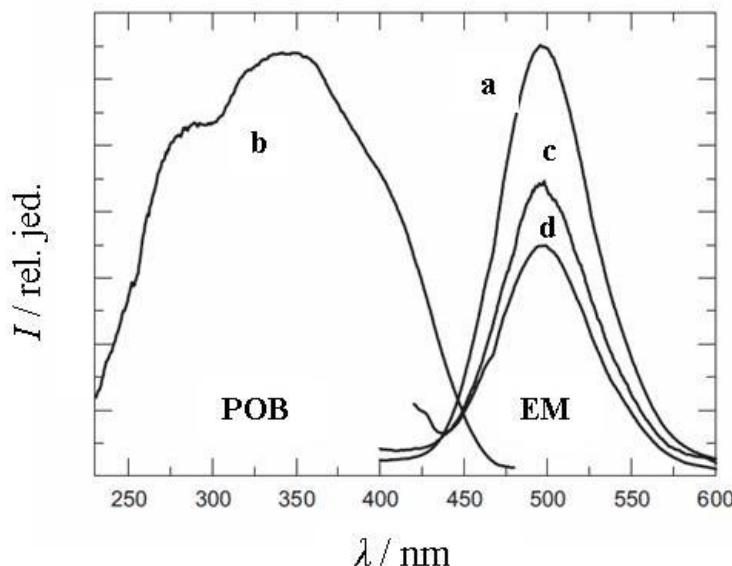
Eksperimentalna istraživanja spektroskopskih svojstava BaAl_2O_4 dopiranoga kationima europija započeta su 60-tih godina prošlog stoljeća. Blasse i sur.⁷⁷ su 1968. godine pri sobnoj temperaturi opazili asimetričnu emisijsku vrpcu kationa Eu^{2+} s maksimumom na 505 nm uz pobudu s $\lambda_{\text{pob}}=254$ nm. Potom su Poort i sur.⁷⁸ objavili postojanje emisijske vrpcice kationa Eu^{2+} pri temperaturi od 4,2 K s maksimumima na 511 i 540 nm. Opoženo je da porast temperature na 298 K uzrokuje pomak maksimuma emisije prema 495 i 530 nm. Katsumata i sur.^{79,80} su 1999. godine proveli istraživanja na ko-dopiranim monokristalima $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} i opazili emisijsku vrpcu kationa Eu^{2+} s maksimumom na 500 nm. Istovremeno su Ravichandran i sur.⁸¹ u istraživanjima provedenima na polikristalnim uzorcima $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ opazili široku emisijsku vrpcu u području od ~400-510 nm, s maksimumom na ~443 nm. Iduće godine su Ju i sur.⁸² pokazali da polikristalni uzorci $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ posjeduju dva intenzivna emisijska maksimuma na 410 i 500 nm, a Lin i sur.¹³ su u ko-dopiranim uzorcima $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} uočili emisiju kationa Eu^{2+} na 496 nm. Lou i sur.⁸³ su 2002. godine proveli istraživanja luminescencije i katodoluminescencije tankih filmova BaAl_2O_4 dopiranoga odvojeno s 1 at.% Tm, 3 at.% Tb i 3 at.% Eu pri rednjim metodom sprej dizozicije i pirolize koji su bili žareni u zraku ili u reduksijskoj atmosferi pri temperaturi od 700-1100 °C. Pokazano je da uzorci pri rednjem žarenju u zraku posjeduju emisiju u crvenom dijelu spektra karakterističnu za kation Eu^{3+} s intenzivnim maksimumom na 616 nm, uzrokovanu elektronskim prijelazom ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ kationa Eu^{3+} uz pobudu s $\lambda_{\text{pob}}=254$ nm. S druge strane,

žarenjem uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ u redukcijskoj atmosferi dobivena je široka emisijska vrpca u plavo-zelenom dijelu spektra s maksimumima na ~ 452 i ~ 485 nm. Nastanak ove emisijske vrpce uzrokovani je prijelazima među komponenata kristalnog polja pobjeđujućeg stanja $4f^65d^1$ kationa Eu^{2+} i osnovnog stanja $4f^7$ (${}^8\text{S}_{7/2}$) tog kationa. Ove vrlo različite rezultate spektroskopkih istraživanja BaAl_2O_4 dopiranoga kationima europija objasnili su u svom radu¹⁷ 2007. godine Peng i Hong. Autori su proveli sustavno istraživanje luminescencijskih svojstava polikristalnih uzoraka BaAl_2O_4 dopiranoga s 1 mol% Eu. Uzorci su bili priređeni reakcijom u vrstom stanju i žarenim pri $1400\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 5 h u zraku ili u redukcijskoj atmosferi. U prvom slučaju dobiveni su uzorci $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, a u drugom uzorci $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. Emisijski spektar kationa Eu^{3+} u uzorku $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, dobiven uz pobudu s $\lambda_{\text{pob}}=254$ nm, prikazan je na slici 19. Linije emisije kationa Eu^{3+} , karakteristične za elektronske prijelaze ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{j=0,1,2,3,4}$, opažene su u spektralnom području od ~ 550 -750 nm. Najintenzivniji emisijski maksimum kationa Eu^{3+} , koji odgovara elektronskom prijelazu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, nalazio se na 610 nm. Peng i Hong su u istom radu predložili ugradnju kationa Eu^{3+} na mjesto kationa Ba^{2+} , uz kompenzaciju mehanizam za ravnotežu naboja koji uključuje nastanak vakancije barija.



Slika 19. Emisijski spektar kationa Eu^{3+} u uzorku $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{pob}}=254$ nm. Preuzeto iz literature¹⁷.

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

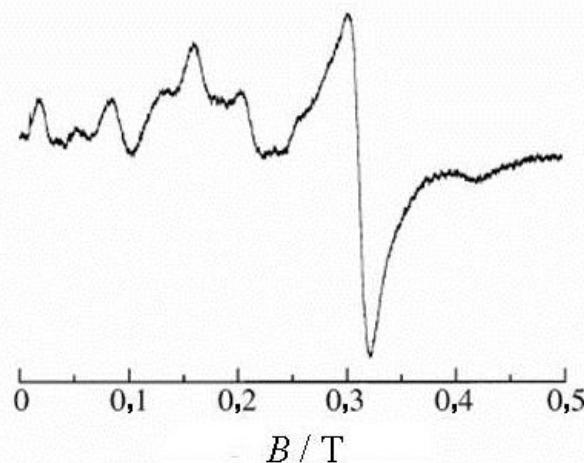


Slika 20. Emisijski (**a**: $\text{pob} = 340 \text{ nm}$, **c**: $\text{pob} = 280 \text{ nm}$, **d**: $\text{pob} = 400 \text{ nm}$) i pobudni (**b**: $\text{em} = 498 \text{ nm}$) spektri uzorka BaAl₂O₄:Eu²⁺, prire enog u redukcijskim uvjetima. Preuzeto iz literature¹⁷.

Uo eno je da emisijski spektri prikazani na slici 20 imaju asimetri ni profil s izraženom asimetrijom na strani ve ih valnih dužina, koji se matemati kim postupkom može razlu iti na dva Gaussova profila s maksimumima na 495 i 530 nm. Budu i da u strukturi barijevoga aluminata postoje dva razli ita mesta kationa barija, Ba1(2a) i Ba2(6c), zaklju eno je da emisijski spektar uzorka BaAl₂O₄:Eu²⁺ potje e od kationa Eu²⁺ ugra enih na oba kationska mesta barija. Nadalje, u strukturi istog BaAl₂O₄ prosje na udaljenost Ba1-O iznosi 2,86 Å, a Ba2-O 2,87 Å. Prema teoriji, u slu aju ugradnje kationa Eu²⁺ na mjesto kationa Ba²⁺, onaj kation Eu²⁺ za koji je udaljenost Eu²⁺-O kra a imat e emisiju ve e valne duljine. Na osnovi toga, emisijski maksimum na 495 nm pripisan je kationu Eu²⁺ na mjestu Ba2(6c), a maksimum na 530 nm kationu Eu²⁺ na mjestu Ba1(2a).

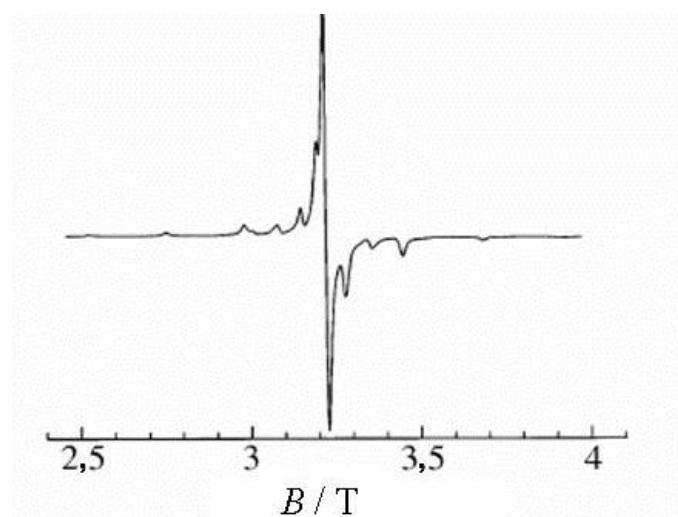
Nakamura i sur.⁸⁴ su priredili polikristalne uzorke Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu²⁺_{0,03} kalciniranjem smjese BaCO₃, Al₂O₃ i Eu₂O₃ u redukcijskoj atmosferi pri 1300 °C. Provedena je analiza EPR spektra snimljenog pri sobnoj temperaturi i visokofrekvencijskog EPR spektra (90 GHz) snimljenog pri 100 K. Pokazano je da EPR spektar uzorka Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu²⁺_{0,03} snimljen pri sobnoj temperaturi (slika 21) posjeduje rezonanciju u podru ju od 0-0,5 T i intenzivan signal na 0,31 T ($g=2$). U simetri nom podru ju oko intenzivnog signala opaženo je razdvajanje

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



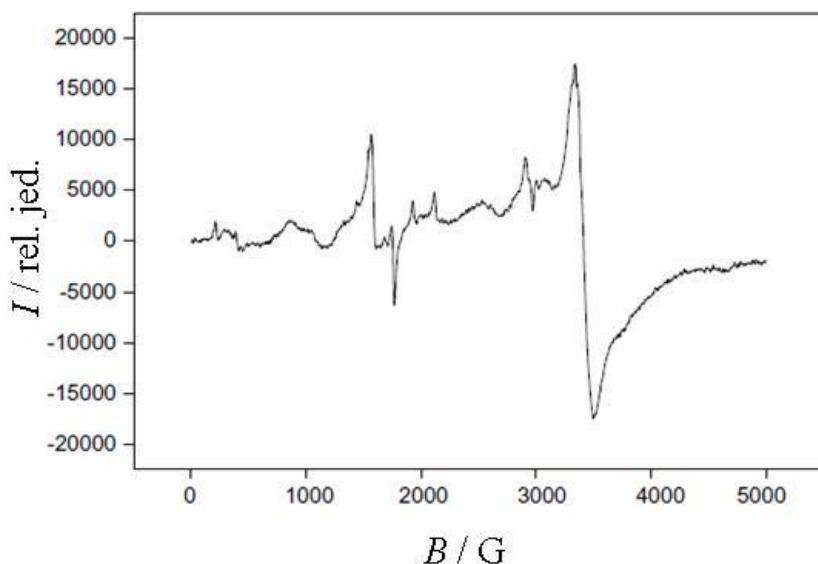
Slika 21. EPR spektar uzorka $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_{2,0}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$ snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature⁸⁴.

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



Slika 22. Visokofrekvencijski EPR spektar uzorka $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_{2,0}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}_{0,03}$, snimljen pri 100 K. Preuzeto iz literature⁸⁴.

Singh i sur.⁸⁵ su u okviru istraživanja provedenih na polikristalnim uzorcima BaAl₂O₄:Eu²⁺ i ZnAl₂O₄:Eu³⁺ pokazali da se EPR spektar uzorka BaAl₂O₄:Eu²⁺ (slika 23) sastoji od sedam linija uzrokovanih prijelazima između različitih m_J energijskih nivoa (7/2, 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2 i -7/2, $m_J = \pm 1$). Pri tome je široki signal na 3400 G pripisan prijelazu magnetskog dipola 1/2 → -1/2 kationa Eu²⁺ u strukturu BaAl₂O₄.



Slika 23. EPR spektar uzorka Ba_{0,99}Al₂O₄:Eu²⁺_{0,01}, snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature⁸⁵.

Detaljno teorijsko razmatranje moguće ugradnje Eu³⁺ u strukturu BaAl₂O₄ provedeli su Rezende i sur.^{18,75} (2011, 2012). Pomoću izračuna energije potrebne za stvaranje vrste otopine dopanda u matrići, odredena su energijski najpovoljnija mjesta ugradnje kationa Eu³⁺ u strukturu BaAl₂O₄. Zatim je pomoću metode koncentracijske ovisnosti modela strukture o udjelima atoma u strukturi izračunata gornja granica ugradnje Eu³⁺ u BaAl₂O₄. Teorijska razmatranja provedena su za model strukture pri 0 K i 293 K. Predložili su 5 shema za ugradnju kationa Eu³⁺ u strukturu BaAl₂O₄ (tablica 6). U svakoj pojedinoj shemi predviđeno je mjesto ugradnje kationa Eu³⁺ u strukturu BaAl₂O₄ i način kompenzacije ravnoteže naboja ukoliko do nje dolazi. Pri tome dopirajući kationi Eu³⁺, prazna kationska mjesta (vakancije kationa, V), intersticijski anioni kisika (O_i), ili njihove različite kombinacije, predstavljaju defekte u strukturi. Svaka pojedina shema sadrži svojstveni tip defekta koji može biti prisutan u nekoliko različitih strukturnih konfiguracija.

Tablica 6. Sheme ugradnje kationa Eu^{3+} u strukturu BaAl_2O_4 i pripadne konfiguracije.
Preuzeto iz literature⁷⁵.

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

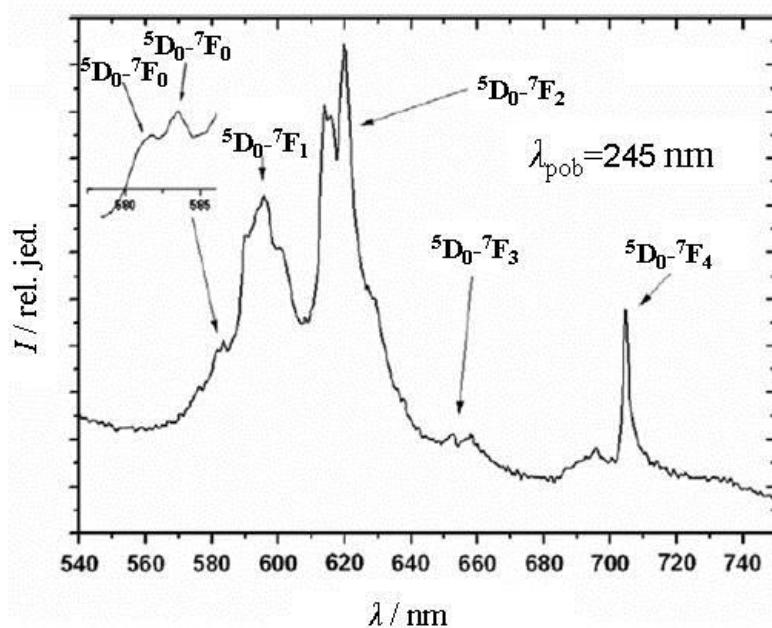
Prema shemi (i) kation Eu^{3+} ugra uje se na mjesto kationa Al^{3+} i to je ujedno i jedini slu aj ugradnje dopanda Eu^{3+} u strukturu BaAl_2O_4 koji ne zahtijeva kompenzaciju naboja. Ugradnja kationa Eu^{3+} na mjesto kationa Ba^{2+} predvi ena je reakcijskim shemama (ii-v). Pri tome shema (ii) uklju uje kompenzaciju naboja stvaranjem vakancije barija, shema (iii) predlaže mogu nost raspodjele iona Ba^{2+} na mjesta kationa Al^{3+} , shema (iv) uklju uje kompenzaciju naboja u kojoj jedan intersticijski atom kisika kompenzira nabol dva iona Eu^{3+} , a shema (v) predlaže da jedna vakancija aluminija kompenzira tri iona Eu^{3+} na mjestu kationa Ba^{2+} . Izra unata gornja granica ugradnje Eu^{3+} u BaAl_2O_4 iznosila je 1,429 mol% Eu_2O_3 .

Rezultati atomisti kog modeliranja strukture $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ pokazali su da je pri temperaturi od 0 K najvjerojatnija ugradnja kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Ba^{2+} . Naime, izra unato je da reakcijska shema (iv) koja uklju uje dva iona Eu^{3+} ugra ena na kationska mjesta Ba2 i nastanak intersticijskog atoma kisika (konfiguracija D2) posjeduje najnižu vrijednost energije od 3,01 eV. S druge strane, reakcijska shema (v) koja uklju uje ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba2 i nastanak vakancije Al2 (konfiguracija E14) ima vrijednost energije od 3,03 eV. Op enito, pokazalo se da je pri temperaturi od 0 K energija potrebna za ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Al^{3+} ve a u odnosu na vrijednost energije potrebne za ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba^{2+} . Unato injenici da kationi Eu^{3+} i Al^{3+} posjeduju isti oksidacijski broj, valja uzeti u obzir da prevelika distorzija strukture $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$, uzrokovana velikom razlikom izme u ionskih radijusa kationa Al^{3+} (0,39 Å) i Eu^{3+} (0,947 Å), ostavlja vrlo malu mogu nost ugradnje kationa Eu^{3+} na mjestu kationa Al^{3+} u strukturi BaAl_2O_4 , pri temperaturi od 0 K.

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

ugradnju intersticijskog atoma kisika, pokazala se kao najpovoljniji mehanizam ugradnje kationa Eu³⁺ u strukturu BaAl₂O₄. Odgovarajuće vrijednosti energija za konfiguracije D1 i D2 iznosile su 2,32 i 2,01 eV. Dakle, unatoč injenici prema kojoj porast temperature dovodi do povećanja međatomskih udaljenosti Al-O, a time i prostora dostupnog za ugradnju kationa Eu³⁺ na mjesto kationa Al³⁺, zbog energijski povoljnijeg mehanizma ugradnje, pri temperaturi od 293 K vjerojatnija je ugradnja kationa Eu³⁺ na mjesto kationa Ba²⁺ u strukturi BaAl₂O₄. Preferiranost reakcijskog mehanizma (iv) objašnjena je sljedećim injenicama¹⁸: (a) slični ionski radijusi kationa Eu³⁺ i kationskog mesta Ba²⁺ (1,120 i 1,47 Å), (b) uz nastanak vakancija Ba, drugi energijski najpovoljniji intrinsični defekti u rešetki BaAl₂O₄ su kisikovi Frankelovi defekti što ukazuje da postoji velika tendencija nastanka kisikovih intersticija u rešetki Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu³⁺_{0,03}, (c) manja kompaktnost strukture BaAl₂O₄ u odnosu na strukturu drugih aluminata olakšava zaposjedanje intersticijskih mesta ionima O²⁻. Reakcijske sheme (ii) i (iii) posjeduju najveće energije u usporedbi s ostalim konfiguracijama, što se objašnjava velikim deformacijama rešetke uzrokovanim procesima radi kompenzacije naboja. Primjerice, nastanak vakancije Ba uzrokuje veliku deformaciju strukture Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu³⁺_{0,03} u reakcijskoj shemi (ii). Naime, zbog velikog radijusa kationa Ba²⁺, nastanak vakancija Ba dovodi do znatne promjene prostora u rešetki dopiranoga materijala. Velika razlika između radijusa kationa Ba²⁺ (1,47 Å) i Al³⁺ (0,39 Å) uzrokovala bi veliku deformaciju u reakcijskoj shemi (iii). Pomoćno u ovakvog teorijskog pristupa objašnjen je emisijski spektar⁷⁵ dopiranoga uzorka Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu³⁺_{0,03}.

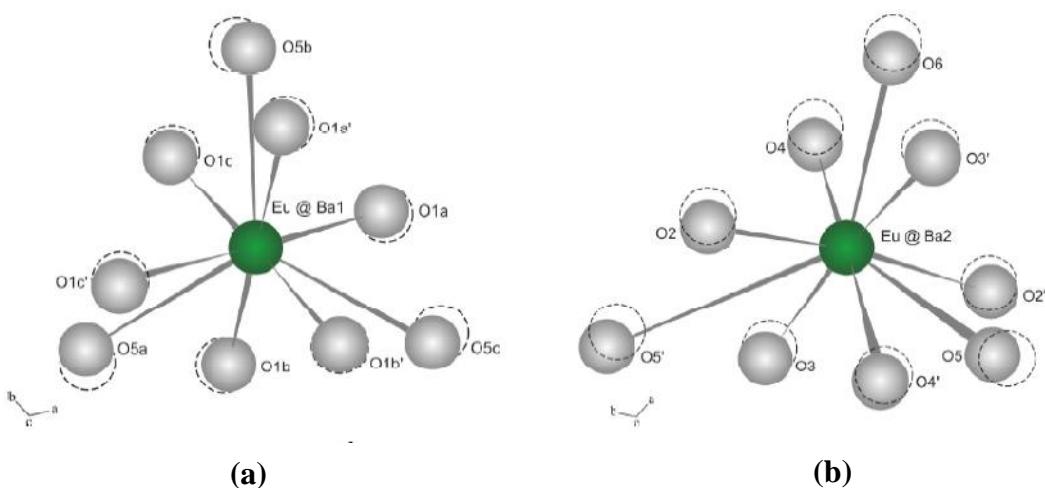
Atomističkim modeliranjem dopiranja⁷⁵ ustanovljeno je da set komponenata kristalnog polja, B_q^k , za slučaj ugradnje kationa Eu³⁺ na oba kationska mesta barija, Ba1 i Ba2, ima vrijednosti različite od nule. Takav rezultat omogućio je jednoznačno određivanje lokalne simetrije centralnog, optički aktivnog iona i njegove udaljenosti u odnosu na centrosimetrično mjesto. Pokazano je da komponente kristalnog polja, B_0^2 , za slučaj ugradnje kationa Eu³⁺ na kationska mesta Ba2 imaju puno veće vrijednosti u odnosu na vrijednosti komponenata kristalnog polja, B_0^2 , za slučaj ugradnje kationa Eu³⁺ na kationska mesta Ba1. Takav rezultat pokazuje da je pojava intenzivne emisije u spektru Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu³⁺_{0,03} pridružena kationima Eu³⁺ ugrađenim na kationsko mjesto Ba2. Emisijski spektar za Ba_{0,97}Al₂O₄:Eu³⁺_{0,03} prikazan je na slici 24.



Slika 24. Emisijski spektar za $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$, $\text{pob}=245 \text{ nm}$. Preuzeto iz literature⁷⁵.

Emisijski spektar za $\text{Ba}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0,03}$ sastoji se od nekoliko grupa linija nastalih uslijed zabranjenog prijelaza $4f\text{-}4f$ ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{j=0,1,2,3,4}$) u podruju od $\sim 550\text{-}750 \text{ nm}$. Maksimumi na $\sim 581,04$ i $583,61 \text{ nm}$ posljedica su prijelaza $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ i karakteristični su za katione Eu³⁺ ugrađene na kationska mesta Ba1 i Ba2. Tri maksimuma na $\sim 595 \text{ nm}$, pripisana prijelazu $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, ne ovise o okruženju kationa Eu³⁺. S druge strane, najintenzivniji maksimum u podruju od $\sim 613\text{-}620 \text{ nm}$, pripisan prijelazu $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, pokazuje vrlo veliku osjetljivost na okruženje kationa Eu³⁺. Naime, intenzitet emisije elektronskog prijelaza $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ je vrlo slab kada kationi Eu³⁺ zaposjedaju kationska mesta koja imaju višu simetriju⁸⁴ (kationska mesta Ba1). Jaka emisija na $\sim 620 \text{ nm}$ potječe od kationa Eu³⁺ ugrađenog na mesta kationa Ba²⁺ koja imaju nižu simetriju (kationska mesta Ba2). Naime, prema reakcijskom mehanizmu (iv) postojanje intersticijskog kisika u blizini kationa Eu³⁺ dovodi do smanjenja simetrije koordinacijskog okruženja kationa Eu³⁺. S druge strane, opisano smanjenje simetrije olakšava elektronski prijelaz $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ i dovodi do porasta intenziteta emisije kationa Eu³⁺. Maksimumi u podruju od $\sim 650\text{-}660 \text{ nm}$ posljedica su elektronskog prijelaza $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$. Emisijske linije u podruju od $\sim 690\text{-}710 \text{ nm}$ pripisane su prijelazu $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ i također su karakteristične za nisku simetriju kationskih mesta Eu³⁺.

Uz pomo DFT (*engl.* Density Functional Theory) ra una i podataka dobivenih sinkrotronskim zra enjem Brito i sur.⁷⁶ su 2012. godine proveli istraživanja distorzije strukture $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(\text{Dy}^{3+})$. U optimizaciji distordirane strukture nastale ugradnjom kationa Eu^{2+} korištena je struktura niskotemeperaturne faze BaAl_2O_4 , te nekoliko polaznih pretpostavki. Naime, o ekivano je da se kation Eu^{2+} može ugraditi i na kationsko mjesto Ba1 (položaj 2a, simetrija C3) i na kionsko mjesto Ba2 (položaj 6c, simetrija C1), jer su me uatomske udaljenosti Ba-O za ta dva atomska položaja vrlo sli ne (2,894 za Ba1 Å i 2,971 Å za Ba2). Pri tome, kation Eu^{2+} pokazuje ve u tedenciju prema manjem kationskom mjestu Ba1 jer je statisti ki 12 % manji od kationa Ba^{2+} . Tako er, distorzije u strukturi BaAl_2O_4 mogu biti uzrokovane razlikom izme u radijusa kationa Eu^{2+} (1,30 Å) i kationa Ba^{2+} (1,47 Å) u koordinaciji 9. S druge strane, mali ionski radijus kationa Al^{3+} u tetraedarskom okruženju (0,39 Å), isklju uje mogu nost ugradnje kationa Eu^{2+} na ta mesta. Tijekom optimizacije strukture, okruženje kationa Eu^{2+} ispitivano je na temelju vrijednosti me uatomske udaljenosti Eu-O i Ba-O koje su u neoptimiziranoj strukturi me usobno jednake. Pokazalo se da ugradnjom kationa Eu^{2+} na kationska mesta Ba1 dolazi do zna ajne promjene me uatomske udaljenosti Eu-O1, dok se me uatomska udaljenost Eu-O5 vrlo malo promijenila. S druge strane, promjena me uatomske udaljenosti Ba1-O nije opažena. Takvi rezultati potvr uju da tijekom ugradnje kationa Eu^{2+} na mjesto Ba1 dolazi do pomaka kationa Eu^{2+} u smjeru kristalografske osi c (slika 25 a).

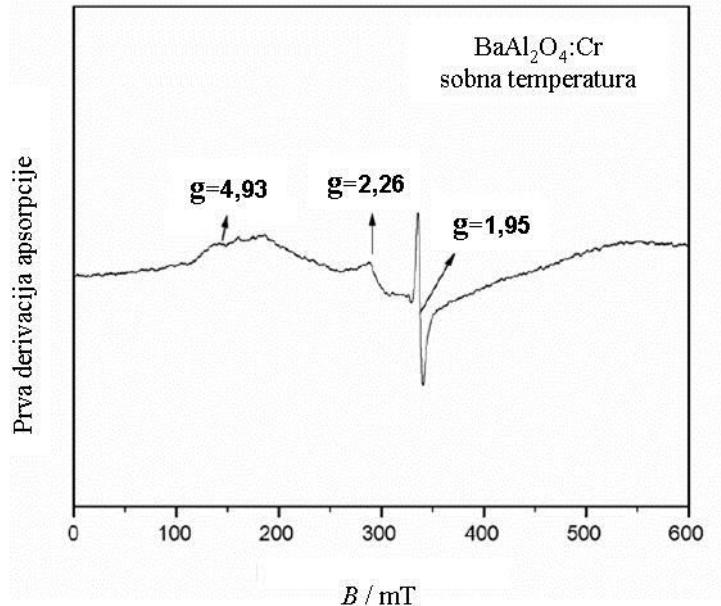


Slika 25. Okruženje kationa Eu^{2+} na kionskom mjestu Ba1 **(a)** i na kionskom mjestu Ba2 **(b)** u optimiziranoj strukturi $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. Položaji aniona kisika u neoptimiziranoj strukturi ozna eni su isprekidanim krugovima. Preuzeto iz literature⁷⁶.

Nešto zna ajniji pomak kationa Eu^{2+} zamije en je u slu aju ugradnje kationa Eu^{2+} na ve e kationsko mjesto Ba2. Naime, na tom kationskom mjestu kationi Eu^{2+} se pomi u u ravnini *ab* jedini ne elije, zbog ega su vrijednosti udaljenosti Eu-Ba2*b* i Eu-Ba2*c* smanjene u odnosu na vrijednosti u neoptimiziranoj strukturi (slika 25 b). Opažena je zna ajna promjena me uatomske udaljenosti Eu-O5. DFT ra unom odre eno je da je energijski povoljnija ugradnja kationa Eu^{2+} na kationska mjesta Ba1. Pri tome, distorzija okruženja kationa Eu^{2+} na mjestu Ba1 dovodi do snižavanja simetrije kristalnog polja s $C3$ na $C1$, što je ve potvr eno u prethodnim istraživanjima⁸⁴.

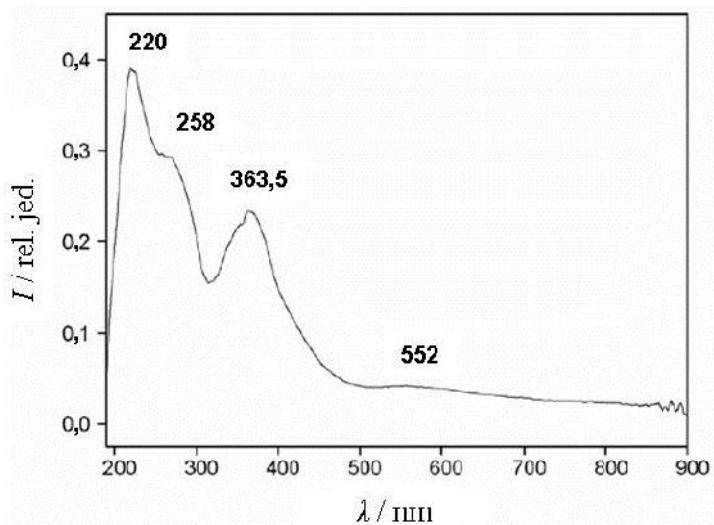
2.6. Pregled strukturalnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Kationi Cr^{3+} jedni su od najčešćih korištenih aktivatora^{86,87,88} u laserima vrstog stanja i luminesencijskim uređajima. To su aktivatori koji omogućavaju jaku luminescenciju i daju intenzivnu obojenost polaznog materijala u koji se ugrađuju. Jedini dostupni literarni podatci o dopiranju BaAl_2O_4 kationima Cr^{3+} odnose se na provedena ispitivanja morfologije i optičkih svojstava takvog materijala, dok istraživanja strukture opisanog sustava nema navedenih u literaturi. Singh i sur.¹⁹ su proveli istraživanja na polikristalnim uzorcima BaAl_2O_4 dopiranog s udjelom kroma od 0,01 mol% u odnosu na barij. Uzorci su bili prirade reakcijom brzog izgaranja pri temperaturi od 500 °C. U okviru provedenih istraživanja provedena su EPR mjerena, te su ispitana optička svojstva prirade enih uzoraka. Pokazano je da EPR spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (slika 26) sadrži široki rezonancijski signal pri $g=4,93$ pripisani izoliranim kationima Cr^{3+} . Opažena intenzivna rezonancijska linija smještena pri $g=1,95$ pripisana je kationima Cr^{3+} na jako distordiranim mjestima⁸⁹, a rezonancijski signal pri $g=2,26$ razmaku između Kramerovih dubleta.



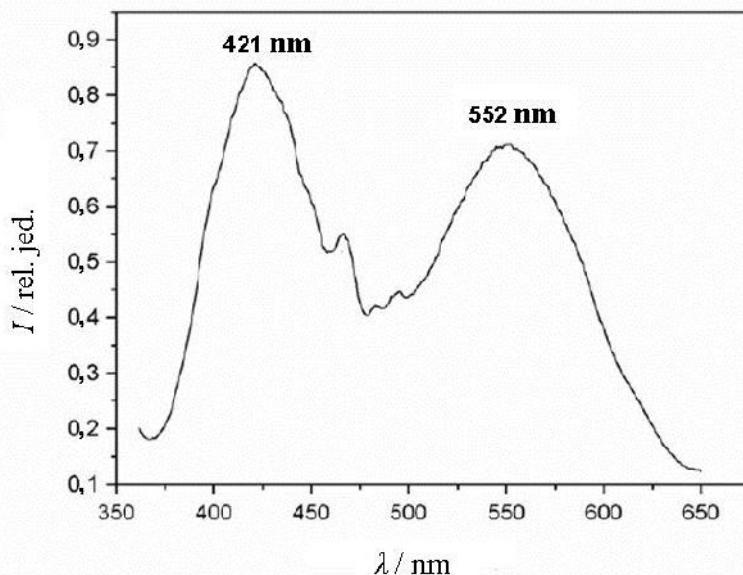
Slika 26. EPR spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0,01 mol % Cr) snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature¹⁹.

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



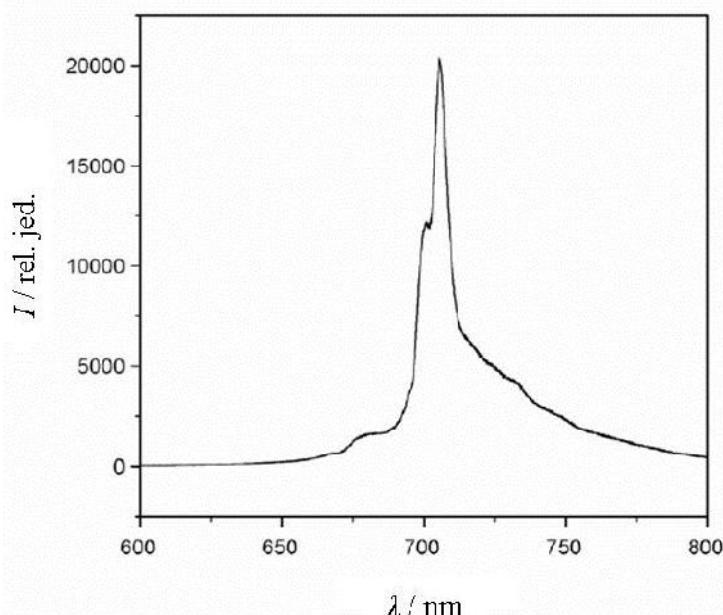
Slika 27. Apsorpcijski spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ snimljen u ultraljubi astom i vidljivom dijelu spektra. Preuzeto iz literature¹⁹.

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



Slika 28. Pobudni spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ dobiven s $\lambda_{\text{em}}=705 \text{ nm}$. Preuzeto iz literature¹⁹.

Intenzivne široke pobudne vrpce s maksimumima na 421 i 552 nm pripisane su elektronskim prijelazima ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ i ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ kationa Cr^{3+} . Maksimum na 467 nm pripisan je spinski zabranjenom prijelazu ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{2g}(F)$ kationa Cr^{3+} , dok je pojava maksimuma u području od 470 do 500 nm uzrokovana nepoznatim ne isto ama prisutnima u uzorku. Emisijski spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ dobiven pobudom s $s_{\text{pob}}=488$ nm prikazan je na slici 29.



Slika 29. Emisijski spektar uzorka $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ dobiven $s_{\text{pob}}=488$ nm. Preuzeto iz literature¹⁹.

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

Ovdje valja napomenuti da u strukturi BaAl_2O_4 ne postoji oktaedarsko kationsko mjesto na koje bi se kation Cr^{3+} eventualno mogao ugraditi pri dopiranju, pa je objašnjenje nastanka apsorpcijskog maksimuma na 552 nm za $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ koje je predložio Singh¹⁹ diskutabilno.

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

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

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA

3.1. Osnove korištenih metoda priprave praškastih nanomaterijala

U literaturi se razlikuju dva pristupa u pripravi nanomaterijala⁹²: slijed od vrha prema dnu ("top-down") i slijed od dna prema vrhu ("bottom-up"). Nazive ovih pristupa generirali su znanstvenici⁹³ iz Instituta Foresight, SAD, 1989. godine kako bi pojasnili razliku između industrijski konvencionalno proizvedenih objekata (u kojima ne postoji volumna pravilnost na atomskoj skali) i objekata proizvedenih novim molekularnim metodama (u kojima postoji velika volumna pravilnost na atomskoj skali). Postupak "top-down" polazi od makroskopskog komada materijala od kojeg se raznim postupcima dobivaju proizvodi manjih dimenzija. Pri tome se ne vodi računa kako ti postupci djeluju na volumnu pravilnost krajnjih proizvoda, što često rezultira unošenjem defekata i ne isto tako. S druge strane, postupak "bottom-up" polazi od pojedinih tvari s poznatim pravilnim rasporedom atoma, a pozicije atoma se kontroliraju tijekom cijelog postupka proizvodnje danog produkta.

Najpoznatije metode tipa "top-down" su metoda usitnjavanja mljevenjem po etnog makroskopskog uzorka, te metoda litografije. U oba slučaja dobivene nano estice nemaju pravilnu raspodjelu velicina, sadrže znatne strukturne defekte, a često i ugrađene ne isto tako. Metode "bottom-up" polaze od istih kemijskih komponenata i uključuju kemijsko-fizičke procese u kojima se odvijaju kontrolirane promjene razmještaja atoma/molekula u plinovitom, tekućem ili vrućem stanju materije. Metodama ovog tipa može se vrlo dobro kontrolirati sastav, velicina i oblik finalnih nano estica, a defekti i ne isto tako su svedeni na vrlo malu mjeru.

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

3.1.1. Metoda sol-gel

Nanomaterijali koji mogu biti proizvedeni u obliku koloida i sol-gelova otvaraju mogućnosti razvoja niza novih proizvoda u različitim sferama ljudskog djelovanja, a osobito u području kemijskog inženjerstva i procesne tehnike, te medicinske tehnike i građevinarstva.

Danas je u procesu proizvodnje materijala vrlo raširena metoda sol-gel koja omogu uje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana i kompozitnih struktura. Postupak sol-gel otkriven je 1935. godine, a prva oksidna prevlaka⁹⁴ dobivena ovom metodom patentirana je 1945. godine. Prednosti ove metode pred drugim sintetskim putevima uklju uju ve u isto u kona nog produkta, bolju kontrolu nad stehiometrijom i nastanak anorganske faze pri niskim temperaturama⁹⁵ (ispod 100 °C).

Postupak sol-gel uklju uje nastanak anorganskih mreža iz koloidne otopine (sol), geliranje sola, te nastanak mreže u kontinuiranoj tekuoj fazi (gel). U sintezi koloida koriste se molekularni polazni materijali odnosno prekursori, a sastoje se od atoma metala koji su koordinirani reaktivnim ligandima. Zbog svoje brze reakcije s vodom naj eš e se koriste⁹⁶⁻⁹⁸ alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titana pomiješani s alkoksilsilanima. Osnovna ideja ove metode je da se po etni prekursor nizom reakcija hidrolize i kondenzacije dovede u stanje sola, koji se dalje može koristiti za dobivanje željenih produkata.

Na brzinu reakcija hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida utje u mnogi imbenici, kao što su: vrijednost pH, temperatura, vrijeme reakcije, koncentracija i isto a reaktanata, vrsta katalizatora, vrsta alkoksidskih skupina i organskog supstituenta, otapalo, na in miješanja smjese, te sušenje. Do potpune i brze hidrolize dolazi uporabom katalizatora. U tu se svrhu naj eš e koriste mineralne kiseline i amonijak. Tako er se može upotrijebiti⁹⁹ KOH, amini, KF i HF. Pokazalo se da na brzinu i završetak hidrolize¹⁰⁰ zna ajno utje u ja ina i koncentracija primjenjenog kiselog odnosno baznog katalizatora, pri emu kinetika bazi ne hidrolize zna ajno ovisi o vrsti otapala.

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

3.1.2. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna metoda je sintetski put koji uklju uje homogenu ili heterogenu reakciju u prisutnosti vode pri povišenoj temperaturi ($T>25$ °C) i tlaku ($p>100$ kPa) u zatvorenom sustavu. Naziv¹⁰¹ "hidrotermalno" potje e iz geologije i odnosi se na uvjete pri visokim temepraturama i vodenim tlakovima koji uzrokuju nastanak razli itih minerala unutar Zemljine kore. Prva uspješna primjena hidrotermalne metode izvedena sredinom 19. stolje a pripisuje se njema kom kemi aru Bunsenu koji je kristale barijevoga karbonata i stroncijevoga karbonata dobio u zatvorenim staklenim cilindrima, pri temperaturama iznad 200 °C i tlakovima ve im od 100 bara. Tijekom 20. stolje a hidrotermalna metoda¹⁰¹ postaje

vode a tehnologija za sintezu materijala, a osobito se primjenjuje u podruju hidrometalurgije. Posljednjih godina zamiđen je značajan porast primjene ove metode. Takav trend uzrokovani je inženircima da većina komercijalnih keramika je praškastih materijala zahtjeva blage uvjete priređivanja ($T < 350^\circ\text{C}$, $p < 100 \text{ MPa}$). Ušteda energije zbog niskih temperatura procesiranja, te primjereno recikliranje i odlaganje otpada, dodatni su razlozi zbog kojih je primjena¹⁰² ove metode danas vrlo zastupljena. Hidrotermalnom metodom priređuju se vrlo različiti keramici oksidni materijali (ZrO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3), feriti, apatiti, tungstenati, vanadati, molibdati, zeoliti, itd. Također, ova metoda se vrlo često koristi za dobivanje^{103,104} vrstih otopina oksida i dopiranih materijala. Hidrotermalnim postupkom mogu se dobiti i materijali koji ne sadrže okside, poput istih elemenata (Si, Ge, Te), selenida, telurida, sulfida, nitrida, itd.

Hidrotermalna sinteza izvodi se u autoklavu, odnosno posudi pod tlakom koja je pri visokim temperaturama i tlakovima otporna na korozivna otapala. Autoklavi se izrađuju od stakla, kvarca ili legura visoke istočnosti. Odabir pogodnog autoklava održen je eksperimentalnom temperaturom i tlakom, te otpornošću određenih otapala prema koroziji. Najvažnije karakteristike materijala koji se u hidrotermalnoj sintezi koriste kao početni reaktanti jesu¹⁰⁵: (i) točno poznati sastav, (ii) velika homogenost i (iii) visoka istočnost. Brojne su prednosti hidrotermalne sinteze u odnosu na ostale metode priprave keramika materijala. Tome u prilog ide smanjeni broj procesnih koraka, jer visoka temperatura kalciniranja, prethodno miješanje i mljevenje reaktanata je ili nepotrebno ili minimalno. Niske temperature procesiranja omogućavaju dobru kontrolu stohiometrije, jer nema isparavanja komponenti. Nadalje, zbog mogućnosti taloženja estica direktno iz otopine, moguće je kontrolirati brzinu i jednolikost nukleacije¹⁰⁶, što omogućava kontrolu veličine, morfologije i agregacije produkata. Nasuprot mnogim naprednim metodama za sintezu različitih keramika materijala, troškovi instrumentacije, energije i kemikalija mnogo su manji kod hidrotermalnih¹⁰⁷ tehniki.

Željeni oblik estica keramičkog praha kontrolira se termodinamickim varijablama, poput temperature, koncentracije reaktanata, te dodatkom različitih aditiva i otapala. Mijenjanje termodinamickih varijabli u hidrotermalnoj sintezi određeno je granicama između fazova u faznom dijagramu istraživanog sustava. S druge strane, u hidrotermalnoj sintezi važna je kontrola i ne-termodinamickih varijabli. Naime, brzina miješanja reaktanata tijekom sinteze može promijeniti veličinu estica¹⁰⁸ i za nekoliko redova veličina. Korištenjem hidrotermalne

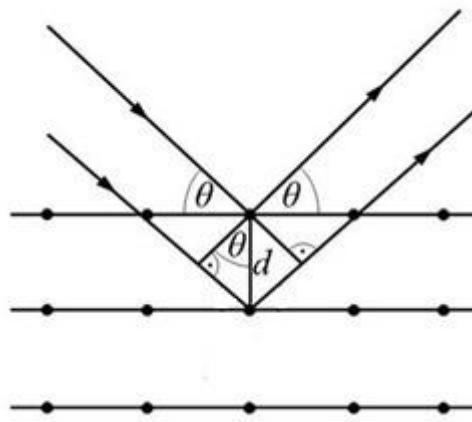
metode mogu se prirediti praškasti materijali veličine estice od ~5 nm do ~500 nm. Glavno ograničenje hidroermalne metode jest veliki broj koraka u postupku koje je potrebno izvesti prije konačne sinteze željenog materijala.

Intenzivna znanstvena istraživanja na području hidroermalne kemije dovela su do značajnog smanjenja vremena reakcije, temperaturre i tlakova potrebnih za hidroermalnu kristalizaciju materijala^{101,102,109-111} ($T < 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p < 1,5 \text{ MPa}$). Opisani napredak i korištenje unaprijed ugodane metodologije kemijske industrije osiguralo je ekonomsku isplativost hidroermalne metode. Kako bi se dodatno povećala reakcijska kinetika, ili pak dobili uvjeti za sintezu novih materijala, u novije se vrijeme pristupa hibridnim^{101,102,109,110} hidroermalnim metodama, koje uključuju hidroermalnu metodu u kombinaciji s npr. elektrokemijskim, mehanokemijskim, ultrazvukom i optičkim metodama.

3.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom materijalu

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

Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi čija je valna duljina u rasponu od 0,01-10 nm, odnosno istog reda veličina kao i razmak između susjednih atoma u kristalu. Indeks loma rentgenskih zraka je vrlo blizu 1 što znači da se rentgensko zračenje ne može fokusirati pomoću leće kao vidljiva svjetlost ili kao elektroni. Upadom snopa rentgenskih zraka u kristal dolazi do raspršenja tih zraka na elektronskim oblacima atoma, pri čemu se u određenim smjerovima raspršene zrake pojavljuju interferencijom, pa se cijeli proces naziva ogibom ili difrakcijom. Rentgenske zrake otkrio je Röntgen (1895) prilikom proučavanja katodnih zraka, a pojavu difrakcije rentgenskih zraka u monokristalima moderne galice prvi je opazio von Laue¹¹² (1912). Uz pomoć eksperimenata koje su složili Friedrich i Knipping, von Laue je zaključio da difrakcijska slika ovisi o orientaciji kristala prema smjeru upadnog snopa rentgenskih zraka i da se za dobru orientaciju monokristala dobiva simetričan raspored zacrnjenja na difrakcijskoj slici. Prikaz Braggovog objašnjenja difrakcije dan je na slici 30.



Slika 30. Prikaz Braggovog objašnjenja difrakcije.

Jednostavno objašnjenje opaženih pojava dali su sin i otac Bragg (1913) izrazivši uvjet za difrakciju pomo u analogije s refleksijom što je prikazano na slici 30 i jednadžbom¹¹³:

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

gdje je d razmak izme u kristalografskih ravnina, kut izme u upadne zrake i kristalografske ravnine, n cijeli broj, valna duljina rentgenskih zraka. Da bi došlo do difrakcije odnosno poja anja koherentnog rentgenskog zračenja reflektiranog na nekoj kristalografskoj ravnini, moraju biti zadovoljeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomo u gornje jednadžbe. Braggov uvjet pokazuje da se uz korištenje odreene valne duljine rentgenskih zraka, za kristalografske ravnine s velikim međurazmacima dobiva difrakcijska slika zgasnuta na kutnoj skali. S dugu strane, za male udaljenosti d difrakcijska slika je proširena na kutnoj skali.

Metoda difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu pokazala se kao izuzetno dobra metoda za mjerjenje i proučavanje strukturnih veličina i svojstava polikristalnih materijala. U kristalografskim istraživanjima koriste se rentgenske zrake valnih duljina od ~0,05 do ~0,25 nm. Fizikalno mjerljiv intenzitet je tzv. integrirani intenzitet, što je u stvari površina ispod krivulje difrakcijskog maksimuma u prikazu ovisnosti intenziteta o Braggovom kutu θ . Integrirani intenzitet je složena funkcija određena relacijom¹¹⁴:

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

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

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

3.2.1. Određivanje i utvrđivanje parametara jedinične elije polikristalnog materijala

Parametri jedinične elije¹¹⁵ kristala, tj. bridovi jedinične elije a , b , c i kutovi između njih, α , β , γ , povezani su s razmacima između mrežnih ravnina u kristalnoj rešetci, d_{hkl} , gdje h , k i l označuju Millerove indeksove koji karakteriziraju mrežne ravnine kristala. Nakon prikupljanja difrakcijskih podataka polikristalnog uzorka, prvi korak u postupku obrade eksperimentalnih difrakcijskih podataka polikristala je rješavanje problema preklapanja difrakcijskih linija. To se može postići i metodom usklađivanja eksperimentalne difrakcijske slike sa teorijskom difrakcijskom slikom u kojoj se profili difrakcijskih linija modeliraju pomoći u matematičkim funkcijama. Tim postupkom se difrakcijska slika razlučuje na pojedinačne linije, akademski u slučaju jako izraženog preklapanja difrakcijskih linija, te se za sve linije mogu vrlo točno odrediti njihovi kutni položaji (θ) i intenziteti. Nakon razlučivanja difrakcijske slike na pojedinačne linije mogu se računski odrediti i zatim utvrđeni parametri jedinične elije polikristalnog materijala.

U okviru ovog rada točni položaji difrakcijskih linija u svrhu određivanja parametara jedinične elije određeni su metodom usklađivanja pojedinačnih difrakcijskih linija¹¹⁶⁻¹¹⁹ u uskom području Braggovog kuta korištenjem programa PROFIT¹²⁰. Dekompozicija difrakcijske slike u uskom području Braggovog kuta ne zahtijeva prethodno poznavanje strukturnog modela za ispitivani materijal i kao rezultat daje informacije o položajima difrakcijskih linija u tom području, o obliku profila pojedinačnih linija i njihovim integriranim intenzitetima. Kao ulazni podatak koristi se difrakcijska slika snimana u malim koracima Braggovog kuta¹¹⁸, koja sadrži opažene (izmjerene) intenzitete profila difrakcijske linije u i -

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

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

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

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

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

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

gdje je N broj mjernih koraka intenziteta, w_i težina dodijeljena i -tom koraku koja se ra una kao $1/y(2_{\# i})_{op}$. Prosudbeni kriteriji koji pokazuju valjanost uskla ivanja opažene i teorijske difrakcijske slike, faktori R , odre eni su izrazima¹²¹:

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

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

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

difrakcijskih linija dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka je mnogo složeniji i određen je K₁-K₂ dubletom, duga kima repom i asimetrijom difrakcijskih maksimuma u području malog difrakcijskog kuta. Zbog toga je profil takvih difrakcijskih linija opisan funkcijom Pearson VII¹²² ili funkcijom pseudo-Voigt¹²³. Funkcija Pearson VII je općeniti oblik Lorentzove funkcije, dok je funkcija pseudo-Voigt zbroj Lorentzove i Gaussove funkcije. Problem asimetrije difrakcijskih linija može se riješiti na nekoliko načina. Prvi način je da se simetriši profil difrakcijske linije pomnoži faktorom²⁰:

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

gdje je P parametar prilagodbe, $s=-1$ za $2_{\#} < T$, $s=1$ za $2_{\#} > T$, T položaj maksimuma difrakcijske linije. Drugi način je asimetrično razlaganje¹²⁴ simetrične funkcije. Treći način je korištenje profilnih funkcija razdvojenog tipa^{125,126}, koje se sastoje od dva dijela različitih širina i oblika, ali istih visina na položaju maksimuma difrakcijske linije. Općeniti zapis razdvojene funkcije Pearson VII ima oblik¹²⁵:

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

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

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

gdje je $\Gamma(R)$ funkcija gamma, T položaj maksimuma difrakcijske linije, W širina profila difrakcijske linije na polovici visine, A parametar asimetrije, R_l i R_h parametri brzine smanjivanja intenziteta u kutnom području $2_{\#} \leq T$, odnosno $2_{\#} > T$. Parametar asimetrije, A , računa se kao omjer W_l/W_h , gdje su W_l i W_h širine profila difrakcijske linije u području malog, odnosno velikog kuta difrakcije. Općeniti zapis razdvojene funkcije pseudo-Voigt ima oblik¹²⁷:

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

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

gdje parametri b_1 i b_2 predstavljaju udjele Lorentzove i Gaussove funkcije na strani niskog, odnosno visokog kuta difrakcije. Intenzitet pozadinskog šuma je polinom drugog reda od kuta difrakcije, 2θ i određen je izrazom:

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

Programom PROFIT¹²⁰ uto njavaju se parametri pozadinskog šuma, b_1 , b_2 , b_3 , omjer intenziteta K_1 prema K_2 , korekcija razlike $K_1 - K_2$, integrirani intenzitet j -tog maksimuma difrakcijske linije, položaj maksimuma difrakcijske linije, širina profila difrakcijske linije na polovici visine, asimetrija maksimuma difrakcijske linije, parametri udjela Lorentzove i Gaussove funkcije, te parametri brzine smanjivanja intenziteta na strani niskog, odnosno visokog kuta difrakcije. Postupak uto njavanja pojedina nih difrakcijskih linija smatra se uspješnim, ako svi uto njeni parametri konvergiraju, odnosno ako su njihove promjene manje od 5 % od očekivanog standardnog odstupanja, ili ako se faktor R_{wp} ne mijenja u tri uzastopna ciklusa uto njavanja metodom najmanjih kvadrata.

Parametri jedini ne elije u ovom radu određeni su pomoću programa UNITCELL¹²⁷ koji kao ulazne podatke koristi kutne položaje za 5 do 10 difrakcijskih linija ispitivanog uzorka, te kutne položaje 3 do 5 difrakcijskih linija standarda. Za ispitivani uzorak i standard potrebno je navesti kristalni sustav, prostornu grupu i Millerove indekse difrakcijskih linija. Za standard se navode vrlo točni parametri jedini ne elije. Parametri jedini ne elije ispitivanog uzorka rađaju se u jednom koraku, pri čemu se podatci o ispitivanom uzorku i standardu koriste kao zajednički set podataka. U procesu uto njavanja metodom najmanjih kvadrata sljedeće funkcija se svodi na minimalnu vrijednost:

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

gdje je d^* vektor recipročne jedini ne elije.

Metoda dekompozicije cijele difrakcijske slike u širokom kutnom području istovremeno razlučuje difrakcijsku sliku na pojedinačne difrakcijske linije i uto njava po etne parametre jedini ne elije ispitivanog uzorka. Metodu je prvi uveo Pawley¹²⁸ za analizu podataka dobivenih neutronskom difrakcijom, dok je Toraya¹²⁵ predložio istovjetnu metodu za slučaj rentgenske difrakcije. U okviru ovog rada parametri jedini ne elije uto njeni su korištenjem programa WPPF^{125,129} (engl. Whole Powder Pattern Fitting, WPPF). Kao ulazni podatci za program WPPF, za rađanje teorijskih položaja difrakcijskih linija u širokom kutnom području, koriste se po etni parametri jedini ne elije, prethodno određeni

programom UNITCELL. Modeliranje profila difrakcijske linije u programu WPPF izvodi se pomoću razdvojene funkcije Pearson VII ili razdvojene funkcije pseudo-Voigt. Položaj maksimuma difrakcijske linije, T_j , funkcija je parametra jedini ne elije i korigira se primjenom izraza¹²⁵:

$$T(2_{\text{u}}) = t_1 + t_2 \tan_{\text{u}} + t_3 \tan^2_{\text{u}}, \quad (19)$$

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

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

$$A(2_{\text{u}}) = r_1 + r_2 / \sin_{\text{u}} + r_3 / \sin^2_{\text{u}}, \quad (21)$$

$$R_l(2_{\text{u}}) = r_{l1} + r_{l2} \sin_{\text{u}} + r_{l3} / \sin_{\text{u}}, \quad (22)$$

$$R_h(2_{\text{u}}) = r_{h1} + r_{h2} \sin_{\text{u}} + r_{h3} / \sin_{\text{u}}, \quad (23)$$

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

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

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

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

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

$$B(2_{\text{u}}) = b_1 + b_2 2_{\text{u}} + b_3 \sin_{\text{u}} + b_4 \tan_{\text{u}}. \quad (27)$$

Programom WPPF mogu se utočavati i višekomponentne smjese tako da se prvo utočaju globalni parametri (zajednički za sve komponente), a potom pojedinačni parametri za svaku komponentu. Postupak variranja parametara metodom najmanjih kvadrata primjenjuje se sve dok se funkcija D ne svede na minimalnu vrijednost. Program WPPF kao rezultat daje utočene parametre jedini ne elije uzorka, listu refleksa koja sadrži vrijednosti hkl , d , I/I_0 i grafički prikaz opažene i izračunate difrakcijske slike polikristalnog uzorka i njihove razlike.

Tablica 7. Parametri koji se uto njavaju programom WPPF. Preuzeto iz literature¹²⁵.

Globalni parametri	
$b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$	nivo pozadinskog zra enja
K	omjer intenziteta K_1 prema K_2
e	korekcija razlike $I_1 - I_2$
t_1, t_2, t_3	korekcija pomaka maksimuma difrakcijske linije
Pojedini parametri za svaku komponentu	
I_j	integrirani intenzitet j -tog maksimuma difrakcijske linije
a, b, c, \dots	parametri jedini ne elije
w_1, w_2, w_3	širina profila difrakcijske linije na polovici visine
a_1, a_2, a_3	asimetrija maksimuma
r_{l1}, r_{l2}, r_{l3}	brzina smanjivanja intenziteta na strani niskog kuta
$u_1, u_2,$	parametar na strani niskog kuta
r_{h1}, r_{h2}, r_{h3}	brzina smanjivanja intenziteta na strani visokog kuta
h_1, h_2	parametar na strani visokog kuta

3.2.2. Uto njavanje kristalne strukture polikristalnog materijala i kvantitativna fazna analiza pomo u Rietveldove metode

U novije vrijeme pored rješavanja kristalne strukture iz jedini nog kristala, sve više raste potreba za odreivanjem kristalne strukture iz polikristalnog uzorka i u tom smjeru se razvijaju i nove metode rješavanja strukture. Neovisno o tome koja metoda rješavanja strukture iz polikristala se primjenjuje, rezultat je model strukture koji je najčešće samo približan, ili pak nepotpun. Posljednji korak u rješavanju strukture iz polikristala je kompletiranje i uto njavanje strukturnih parametara¹³⁰ Rietveldovom metodom.

Originalna Rietveldova metoda²⁰ razvijena je za uto njavanje kristalne i magnetske strukture materijala istraživanih neutronskom difrakcijom. Zamjenom profila Gaussove funkcije s modificiranim profilom Lorentzove funkcije, Malmros i Thomas¹³¹ su originalni Rietveldov algoritam prilagodili podatcima dobivenima primjenom filmskih tehnika difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu. Ukljuivanjem atomskih faktora raspršenja, Lorentzovog polarizacijskog faktora, te korekcije na apsorpciju i K dublet difrakcijskih linija, Young i sur.¹³² su dalje unaprijedili Rietveldovu metodu za korištenje s podatcima difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu. Rietveldovom metodom se na temelju hipotetskog modela strukture rauna teorijska difrakcijska slika, koja se potom uspore uje s intenzitetima

difrakcijskih linija izmjerena u "step-modu" snimanja difrakcijske slike. Pomoću metode najmanjih kvadrata radi se prilagodba cijele teorijske difrakcijske slike, izrađene na osnovi modela kristalne strukture, opaženoj difrakcijskoj slici. Veličina koja se minimizira metodom najmanjih kvadrata određena je izrazom¹³⁰:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Metoda najmanjih kvadrata kao rezultat daje skup jednadžbi koje uključuju derivacije izračunatih intenzitea, $y(teor)_i$, a rješavaju se inverzijom normalne matrice, M_{jk} , određene izrazom:

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

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

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

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

U ovom doktorskom radu utočnjavanje strukture Rietveldovom metodom uz korištenje podataka rentgenske difrakcije u polikristalu provedeno je pomoću programa X Pert HighScore Plus 2.1¹³³. Programom X Pert HighScore Plus 2.1 utočnjavaju se parametri pomoću kojih se računa difrakcijska slika, a to su: globalni parametri zajednički za sve faze prisutne u uzorku (pomak kuta 2θ , pomak visine uzorka, pozadinski šum), te pojedinačni parametri za svaku od prisutnih faza (faktor skale, preferirana orientacija, korekcije na apsorpciju, ekstinkciju, poroznost, parametri jedinične elije, koordinate položaja atoma u jediničnoj eliji, izotropni temperaturni faktor, zaposredujući mjesto pojedinih atoma u jediničnoj eliji, te parametri profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Obzirom da se Rietveldova metoda koristi za višefazne smjese, razvijena je i mogunost primjene ove metode za kvantitativnu faznu analizu višefazne smjese. Hill i Howard su pokazali da je relativni težinski udio kristalne faze, W , u smjesi koja sadrži n faza, određen izrazom¹³⁴:

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

gdje je S faktor skale u Rietveldovom utočnjavanju, Z broj formulske jedinke u jedini noj eliji, M masa formulske jedinke, V volumen jedini neelije komponente iji težinski udio se određuje. Sumiranje se provodi preko svih komponenata smjese. Pomoćno u Rietveldove metode može se odrediti i težinski udio amorfne faze u smjesi. Za to je potrebno već ispitivanoj smjesi dodati poznatu količinu unutarnjeg kristalnog standarada, $STD_{poznato}$, i zatim pomoćno u Rietveldove metode odrediti njegov udio u toj novoj smjesi, $STD_{izmjereno}$. Udio faze u smjesi s amorfnom fazom dan je izrazom:

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

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

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

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

3.2.3. Istraživanje mikrostrukture pomoću rentgenske difrakcije

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

materijala. Pri tome se faza definira kao podru je u materijalu koje ima razli itu kristalnu strukturu i ili kemijski sastav. Ukoliko je pak narušena periodi nost kristalne strukture rije je o prisutnosti defekata u strukturi (npr. to kasti defekti, nakupine to kastih defekata, dislokacije i pogreške u slaganju ravnina, granice izme u zrna iste strukture, granice izme u zrna razli itih struktura-faza, granice izme u kristalne i amorfne strukture). Prema definiciji, mikrostruktura¹³⁵ materijala odre ena je veli inom, oblikom, raspodjelom i volumnim udjelom homogenih strukturnih podru ja i ili veli inom, oblikom, raspodjelom, gusto om i vrstom defekata kristalne rešetke i granicama izme u faza. Op enito realni kristalni materijali okarakterizrani su vrlo razli item mikrostrukturom koja uvjetuje njihova fizikalna svojstva. Naime, može se re i da savršeni kristal (koji se proteže u svim smjerovima u beskona nost) ne postoji upravo zbog kona nih dimenzija kristala.

Odstupanja od idelane kristalnosti, poput kona ne veli ine kristalita i naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) uzrokuju proširenje difrakcijskih linija na difrakcijskoj slici. Veli ina kristalita je mjera za veli inu koherentno difraktiraju e domene. Zbog prisutnosti polikristalnih agregata veli ina kristalita je pojам razli it od veli ine estica, koje se pak mogu sastojati od nekoliko razli itih kristalita. Naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) definiraju se kao omjer deformacija objekta i idealne duljine objekta. U realnim kristalima razlikujemo ujedna ena naprezanja koja uzrokuju izotropno širenje/sužavanje jedini ne elije. Takva vrsta naprezanja kristalne rešetke ne utje e na proširenje difrakcijskih linija, ve samo na promjenu parametara jedini ne elije i pomak maksimuma difrakcijskih linija. S druge strane, neujedna ena mikronaprezanja uzrokuju pomak atoma od njihovih idealnih položaja i dovode do proširenja difrakcijskih linija.

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

Profil difrakcijske linije je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog (istog) profila. Instrumentalni profil¹¹⁵ je posljedica kona nih dimenzija upadnog snopa i njegove aksijalne divergencije, geometrijskih aberacija, kona ne širine prijemne pukotine, krive opti ke podešenosti snopa i spektralne disperzije rentgenskih zraka. S druge strane, isti profil ovisi o kristalnoj strukturi i volumenu istraživanog uzorka, veli ini i obliku koherentno difraktiraju e domene (kristalitima), te o distorzijama i defektima kristalne rešetke. Analizom proširenja

difrakcijskih linija uzrokovanoj veličinom kristalita i naprezanja kristalne rešetke dobiva se informacija o mikrostrukturi ispitivanog materijala.

Da bi se odredili faktori koji uzrokuju proširenje profila snimljene difrakcijske linije, potrebno je razlučiti isti profil od instrumentalnog profila, odnosno naparaviti dekonvoluciju difrakcijskog profila, a zatim analizirati samo isti profil. Najstarija metoda predložena za ekstrakciju istog difrakcijskog profila je Stokesova metoda dekonvolucije¹³⁷ koja koristi prikaz snimljenog, instrumentalnog i istog difrakcijskog profila u obliku Fourierovih redova, pri čemu se za instrumentalni profil odabiru difrakcijske linije standarda sa zanemarivim istim difrakcijskim profilom. Metoda dekonvolucije sastoji se u tome da se odrede Fourierovi koeficijenti snimljenog i instrumentalnog difrakcijskog profila, iz kojih se prema Fourierovom integralnom teoremu odrede koeficijenti istog difrakcijskog profila.

Esto korištena mjera širine difrakcijske linije je integralna širina, određena izrazom¹³⁶:

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

gdje je $I(2\alpha)$ integrirani intenzitet profila difrakcijske linije iznad profila pozadinskog šuma, a I_p visina maksimuma difrakcijske linije. Integralna širina je veličina koja pokazuje povezanost između veličine kristalita i mikronaprezanja. Scherrer je matematičkim postupkom pokazao da je integralna širina povezana s veličinom kristalita preko izraza¹³⁷:

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

gdje je D prosječna veličina kristalita u smjeru normale na difrakcijske ravnine. S druge strane, Stokes i Willson su pokazali da vrijedi^{138,139}:

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

gdje je e mikronaprezanje kristalne rešetke.

Metoda prema Warrenu i Averbachu¹⁴⁰ razvija profil difrakcijske linije u Fourierove redove i omogućava razdvajanje doprinosa veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke proširenju difrakcijskog profila, pri čemu se doprinos naprezanja opisuje Gaussovom funkcijom raspodjele. Uzimajući u obzir Lorentzovu funkciju za opisivanje raspodjele intenziteta Williamson i Hall¹⁴¹ su razvili metodu istovremenog računanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke. Metoda daje grafički prikaz vrijednosti $S(\cos \alpha)/\lambda$ u ovisnosti o $\sin \alpha/\lambda$ pri čemu je odsječak pravca na ordinati jednak inverznoj vrijednosti veličine kristalita, a nagib pravca vrijednosti mikronaprezanja kristalne rešetke.

Primjenom Rietveldove metode veli ina kristalita i naprezanja kristalne rešetke odre uju se iz dodatnog proširenja difrakcijske linije u odnosu na standard. Ovisnost širine maksimuma difrakcijske linije o kutu 2θ opisana je Cagliottijevom jednadžbom¹⁴²:

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

gdje je H_K Cagliottijeva funkcija, a U, V, W , su parametri profila difrakcijske linije koji se uto njavaju Rietveldovom metodom. Program X Pert HighScore Plus 2.1 koristi Cagliottievu jednadžbu kao konvoluciju funkcija instrumentalnog i fizikalnog profila difrakcijskih linija. Ako se koristi profilna funkcija pseudo-Voigt ili Pearson VII, veli ina kristalita i -te faze, D_i , je u programu X Pert HighScore Plus 2.1 odre ena izrazom¹³⁰:

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

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

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

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

3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop¹⁴³ (TEM) je ure aj u kojem me udjelovanje elektrona visoke energije i uzorka služi za dobivanje informacija o morfologiji, kemijskom sastavu i strukturi materijala. Prvi transmisijski elektronski mikroskop konstruirao je njema ki fizi ar Ruska (1931).

Izvor elektrona u elektronskom mikroskopu je termionski top. Termionski top sadrži nit od W ili LaB₆ koja djeluje kao katoda, a nalazi se na negativnom potencijalu u odnosu na anodu. Ako se želi posti i bolja koherentnost snopa, kao izvor elektrona koristi se top koji radi na principu emisije poljem. Pomo u sustava elektrostatskih i magnetskih le a elektronska zraka se fokusira na vrlo tanak uzorak, djelomi no transparentan za elektrone. Dio elektrona prolazi kroz uzorak, a dio se difraktira što se koristi za dobivanje mikrografija i difrakcijskih

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

Pored klasičnog stvaranja slika tamnog i svjetlog polja, transmisijskom elektronskom mikroskopijom može se snimiti elektronska difracija sa odabranom površinom (*engl. Selected Area Electron Diffraction, SAED*), elektronska difracija konvergentnim snopom (*engl. Convergent Beam Electron Diffraction, CBED*), slika dobivena faznim kontrastom pri visokom razlučivajućem učinku a rentgenska spektroskopija (*engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS*) i spektroskopija gubitka energije elektrona (*engl. Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS*).

Razlučivajući učinak ograničen je abberacijama leće, divergencijom elektronskog snopa, te distorzijom slike ukoliko se radi pri niskim povezanjima. Funkcija prijenosa kontrasta karakteristika je elektronsko-optičkog sustava i ne ovisi o uzorku. To je funkcija koja opisuje fazni pomak elektronskog vala uzrokovanog sfernim abberacijama i defokusom leće, a ovisi o valnoj duljini elektrona, sfernoj abberaciji i defokusu. Ako se radi u Scherzerovom uvjetu fokusiranja (negativna vrijednost defokusa) dobiva se optimalno fokusiranje za oslikavanje strukture uz dobar kontrast. To znači da je projicirani kontrast biti proporcionalan negativnoj vrijednosti intenziteta odnosno tamna mesta na slici dobivenoj pri visokom razlučivajućem učinku odgovarajućim atomima u strukturi uzorka. Vrijednost razlučivajućeg TEM-a od 0,1 nm postiže se pri povezanju od 10^6 puta.

3.3.1. Elektronska difracija s odabranom površinom

Za dobivanje elektronske difracije s odabranom površinom uzorka¹⁴³, središnja leća transmisijskog elektronskog mikroskopa fokusira se na stražnju žarišnu daljinu objektivne leće, pri čemu se snima difraktirani i transmitirani elektronski snop. Sekundarna središnja apertura smještena u ravnini slike koristi se za ograničavanje difracije na odabranu površinu

uzorka. Princip snimanja elektronske difrakcije u TEM-u temelji se na dobivanju uve ane slike uzorka na kojoj se pretragom odabire površina za difrakciju, te uklju ivanju difrakcijskog na ina snimanja. Sferne aberacije objektivne le e ograni avaju SAED na radijus od 10^{-4} cm. Kod ve ine materijala za male redove difrakcije elektrona od 100 keV, vrijednost kuta je $\sim 1^\circ$. Uzimaju i u obzir geometriju elektronske difrakcije (slika 31) i Braggov zakon¹¹³, može se pokazati da vrijedi:

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

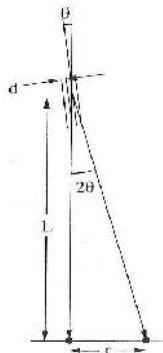
Iz geometrije na slici 31 dobiva se:

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

odnosno:

$$rd = \lambda L, \quad (48)$$

gdje je L konstanta kamere. Jednadžba kamere pokazuje da se mjeranjem razmaka izme u difrakcijskih spotova, r , mogu odrediti udaljenosti izme u difrakcijskih ravnina, d .



Slika 31. Geometrija elektronske difrakcije. Duljina kamere, L , karakteristi na je za opti ki sustav TEM-a. Preuzeto iz literature¹⁴³.

3.3.2. Energijski razlu uju a rentgenska spektroskopija

Energijski razlu uju a rentgenska spektroskopija¹⁴³ je analiti ka metoda koja omogu uje identifikaciju i odre ivanje koncentracija kemijskih elemenata u uzorku na osnovi emisije karakteristi nog rentgenskog zra enja atoma uzorka pri neelasti noj interakciji s upadnim snopom elektrona.

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

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

gdje je k_{AB} Cliff-Lorimerov faktor¹⁴⁴, karakterističan za odgovarajući ubrzavajući napon i detektorski sustav. U granicama aproksimacije tankog filma, intenzitet maksimuma raste sa smanjivanjem debljine uzorka. S druge strane, omjeri intenziteta se ne mijenjuju, pa gornja jednadžba ne ovisi o debljini uzorka.

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

3.4. Spektroskopija pomoći u emisije rentgenskih zraka pobuđene esticama

Emisija rentgenskih zraka pobuđena esticama (*engl. Particle-Induced X-ray Emission, PIXE*) je nedestruktivna metoda koja koristi bombardiranje uzorka ionima kako bi se postigla emisija rentgenskih zraka. PIXE metoda omogućava simultanu elementnu analizu krutina, tekućina ili uzorka prirodnih u obliku tankih filmova. Metodu je uveo S. Johannsson¹⁴⁵ (1970), a potom je dalje razvijao s kolegama Akselssonom i T. B. Johannsonom.

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

slučaju teških atoma ($Z > 50$). Naime, energije ovih dvaju prijelaza su vrlo dobro razdvojene, što omoguće razlikovanje prisutnosti emisijskih linija različitih atoma u spektru. Nakon mjerjenja PIXE spektra doprinos protona se normalizira na ukupnu dozu protona koju uzorak prima tijekom mjerjenja. Broj fotona ispod određenog maksimuma u spektru proporcionalan je koncentraciji određenog elementa u uzorku. Zbog vrlo male energije prodiranja karakterističnog rentgenskog zračenja enjih elemenata manjeg atomskog broja, PIXE metoda se primjenjuje na elemente teže od natrija. Osjetljivost metode ovisi o atomskom broju elementa i iznosi 1 ppm za luke elemente (od Na do Cl), manje od 0,1 ppm za prijelazne metale, i ~10 ppm za teške elemente.

3.5. Elektronska paramagnetska rezonancija

Elektronska paramagnetska rezonancija (engl. Electron Paramagnetic Resonance, EPR) je nedestruktivna analitička metoda koja se primjenjuje za analizu uzorka koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. Elektronsku paramagnetsku rezonanciju je prvi opazio ruski fizičar Zavoisky¹⁴⁶ (1944).

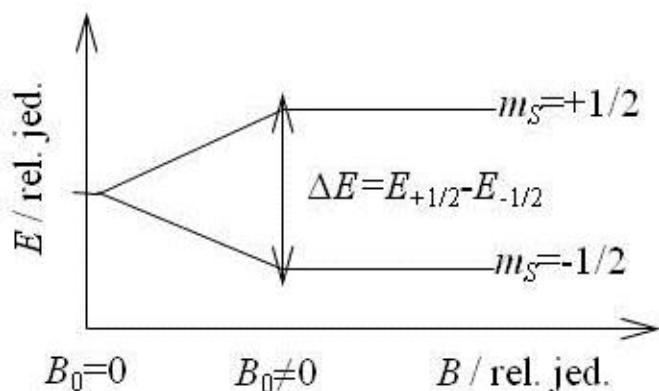
Teorijska osnovica metode polazi od elektrona koji posjeduju magnetski moment i spinski kvantni broj $s=1/2$, sa magnetskim komponentama $m_s=+1/2$ i $m_s=-1/2$. U prisutnosti vanjskog magnetskog polja elektronski magnetski moment se orijentira paralelno ($m_s=-1/2$) ili antiparalelno ($m_s=+1/2$) prema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

$$\Delta E = g_e \gamma_B B_0, \quad (50)$$

gdje je g_e elektronski faktor, γ_B Bohrov magneton, a B_0 jakost magnetskog polja. Razdvajanje energijskih nivoa proporcionalno je jakosti magnetskog polja i shematski je prikazano na slici 32. Nespareni elektron se pomiče između dva energijska stanja tako da apsorbira ili emitira elektromagnetsko zračenje pri čemu dolazi do pojave rezonancije. Primjenom osnovne jednadžbe EPR spektroskopije:

$$h\epsilon = g_e \gamma_B B_0 \quad (51)$$

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



Slika 32. Shematski prikaz mehanizma elektronske paramagnetske rezonancije.

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

3.6. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerov efekt je pojava rezonantne apsorpcije gamma zraka bez uzmaka atomskih jezgara. Mössbauerova spektroskopija je metoda pomoću koje se korištenjem gamma zraka, te kombinacijom Mössbauerovog efekta i Dopplerovog pomaka, istražuju hiperfini prijelazi između osnovnih i pobudnih stanja unutar jezgre određenih izotopa. Efekt je otkrio njemački fizičar Mössbauer¹⁴⁷ (1957), koji je uočio da se odboj jezgre i Dopplerov efekt istovremeno mogu zanemariti ako su emiter i apsorber unutar kristalne rešetke ohlađene na nisku temperaturu. Metoda se temelji na postavljanju vrstog uzorka u snop gamma zraka koji dolazi s radioaktivnog izvora koji sadrži Mössbauerov izotop, te mjerenu transmitiranog ili raspršenog zračenja pomoću odgovarajućeg detektora. Pri tome se izvor gamma zraka giba relativno prema uzorku na točno definirani periodi, i u ime se Dopplerovim efektom blago mijenja energija zračenja koje dolazi na uzorak.

Mössbauerova spektroskopija omogućava mjerjenja nekoliko vrsta hiperfinih međujelovanja jezgre atoma: izomerni pomak, kvadrupolno razdvajanje i Zeemanov efekt.

Izomerni pomak u Mössbauerovom spektru nastaje uslijed međujelovanja elektronskog oblaka i jezgre. Naime, u razliitim energijskim stanjima jezgra ima različiti radijus, te Coulombova interakcija između elektronskog oblaka i jezgre utječe na energijska stanja jezgre. Ukoliko je takvo međujelovanje malog iznosa, Mössbauerovom metodom se može izmjeriti izomerni pomak. Vrijednost izomernog pomaka¹⁴⁸ ovisi o elektronima koji popunjavaju podljevsku s , te mogu im zasjenjenjima uzrokovanim elektronima u podljevkama p , d , i f . Izmjerena vrijednost izomernog pomaka omogućava određivanje stupnja valencije¹⁴⁹ apsorbirajućeg atoma.

Elektroni kvadrupolno razdvajanje jezgre posljedica je međujelovanja kvadrupola jezgre i kristalnog odnosno ligandnog polja. Mjeranjem vrijednosti kvadrupolnog razdvajanja mogu se odrediti mjesto simetrije u kristalu ili vrsta liganada u molekulskoj strukturi.

Magnetsko hiperfino razdvajanje (Zeemanov efekt) uzrokovano je međujelovanjem magnetskog momenta osnovnih i pobudnih stanja jezgre sa vanjskim ili unutarnjim magnetskim poljem. Razdvajanje nivoa ovisi o vrijednostima faktora g za osnovna i pobudna stanja.

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

pobu enog stanja, i u pravilu, što je vrijeme života pobu enog stanja dulje, to je kvaliteta izmjerena podataka veća. Mössbauerov efekt se ne javlja u plinovima i tekućinama, te u vrstima tvarima koje nemaju dovoljno jake međatomske veze. Ograničenje Mössbauerove spektroskopije ogleda se u inženjerici da se mjerena mogu izvoditi samo na uzorcima koji sadrže atome elementa koji pokazuje Mössbauerov efekt i to korištenjem izvora gamma zračenja točno određenog radioaktivnog izotopa tog elementa. Najkorišteniji izotop je izotop ^{57}Fe zbog izraženog Mössbauerovog efekta u ovom izotopu, ali i zbog velike raširenosti željeza u prirodi. Drugi po važnosti je izotop ^{119}Sn , dok je uporaba ostalih izotopa puno manja.

3.7. Rentgenska apsorpcijska spektroskopija

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

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

Kada rentgenske zrake prolaze kroz homogeni medij dolazi do eksponencijalnog slabljenja intenziteta zračenja, pri čemu se apsorpcijski koeficijent, μ , za određenu energiju fotona može odrediti iz relacije:

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

gdje je d debljina uzorka.

Slabljenje intenziteta rentgenskog zračenja uzrokovan je raspršenjem i apsorpcijom rentgenskog zračenja, te nastankom parova elektron-pozitivni ion. Dominantni proces kod apsorpcije rentgenskog zračenja za energije fotona ispod 100 keV je fotoefekt¹⁵⁰, pri čemu

dolazi do potpune apsorpcije fotona i prijenosa njegove energije na emitirani fotoelektron. Apsorpcijski koeficijent za fotoefekt se polako smanjuje porastom energije fotona. Kada energija fotona dosegne vrijednost ionizacijske energije duboke unutarnje ljeske atoma, javlja se vrlo oštri skok (apsorpcijski rub) koji definira novi apsorpcijski kanal. U podruju do 1000 eV iznad apsorpcijskog ruba precizno mjereno apsorpcije pokazuje "finu" strukturu superponiranu na vrlo glatku energijsku ovisnost apsorpcije, odnosno EXAFS signal. Navedeni signal se javlja iznad apsorpcijskog ruba uvijek kada je apsorbirajući atom neposredno okružen drugim atomima, a posljedica je valne prirode konačnog fotoelektronskog stanja. Naime, apsorpcijom rentgenskih zraka dolazi do emisije elektrona iz unutarnje ljeske, uslijed čega je njegova kinetička energija jednaka razlici između energije fotona E i energije vezanja unutar ljeske E_0 . Prema kvantnoj teoriji taj fotoelektron može biti prikazan kao izlazni sferni val usmjerjen prema pobunu enom atomu. Valni vektor fotoelektrona određen je izrazom:

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

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

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

gdje je Q valni vektor izbora elektrona, $\mu_0(Q)$ apsorpcijski koeficijent izoliranog atoma, a $t(Q)$ "fina" struktura nastala zbog interferencijskog procesa. U eksperimentalnoj analizi EXAFS signala parmetar $t(Q)$ se dobiva oduzimanjem atomskog doprinosa apsorpcije, $\mu_0(Q)$, pomoću izraza:

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

Ako se razmatra doprinos od isključivo jednog raspršenja sa susjednih atoma, EXAFS signal se opisuje sumom sinusnih lana u izrazu za valni vektor, Q . Pri tome svaki lan predstavlja doprinos sferne ljeske ekvivalentnih atoma na udaljenosti R_i od apsorbirajućeg atoma¹⁵¹:

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

gdje je $\langle \rangle_i$ fazni pomak atoma, a A_i amplitudni faktor određen izrazom:

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

gdje je N_i broj atoma u ljudi, S_0^2 faktor redukcije amplitude koji opisuje u inak više elektronskih pobuda pridruženih fotoelektronom efektu u unutarnjoj ljudi atoma, $F_i(Q)$ amplitudna funkcija, B Debye-Wallerov faktor koji ukazuje na termi ku i strukturu neure enost u ljudi, a R_i srednji slobodni put fotoelektrona. Fourierovom transformacijom parametra (Q) dobiva se funkcija radikalne raspodjele koja sadrži podatke o udaljenostima među najblizim susjednim atomima. Međatomske udaljenosti mogu se odrediti s vrlo velikom točnošću (nepouzdanost je ispod 1%). S druge strane, određivanje broja susjednih atoma i Debye-Wallerovog faktora ima manju točnost (~10%).

XANES signal odnosi se na spektralno područje od 50 eV iznad apsorpcijskog ruba. Naime, zbog malog raspona kinetičke energije (5-150 eV) amplituda raspršenja fotoelektrona je vrlo velika, pa su višestruka raspršenja dominantan mehanizam¹⁵² u tom dijelu spektra. Analiza XANES signala pruža informaciju o oksidacijskom stanju određenog atoma u uzorku i lokalnoj simetriji njegovih praznih orbitala. Kao ulazni podatci koriste se informacije dobivene na temelju poznavanja oblika i energijskog pomaka izmjerena apsorpcijskog ruba. Prednosti analize XANES signala u odnosu na analizu EXAFS signala uključuju jednostavniji način mjerjenja uzorka (intenzivan signal u uskom spektralnom području), postojanje male temperaturne ovisnosti (snimanje spektra *in situ*), brži način snimanja, manju količinu uzorka potrebnu za snimanje i veću osjetljivost na kemijske informacije (oksidacijsko stanje, prijenos naboja). Klasične rentgenske cijevi nisu pogodne za ovu metodu jer imaju preusko područje valnih duljina rentgenskih zraka (ograničeno na područje emisije anode rentgenske cijevi) i preslabi intenzitet. Metoda je primjenljiva uz korištenje rentgenskog dijela spektra sinkrotronskog zračenja.

3.8. Difuzna reflektacijska spektroskopija

Difuzna reflektacijska spektroskopija¹⁵³ (*engl. Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS*) u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom spektralnom području je metoda koja istraživanjem elektrona vanjske ljudske prijelaznih metala daje informacije o koordinacijskom okruženju i oksidacijskom stanju iona prijelaznih metala u praškastim

uzorcima. Kada se polikristalni uzorak koji sadrži estice veličine 0,2-0,3 μm izloži izvoru zračenja dolazi do raspršenja svjetlosti koje može biti spekularno i difuzno. U slučaju difuznog raspršenja svjetlosti s polikristalnih uzorka Kubelka i Munk su pokazali da je za beskonačno tanak uzorak difuzna reflektancija određena izrazom¹⁵⁴:

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

gdje je K apsorpcija uzorka, a S koeficijent raspršenja uzorka. Gornji izraz vrijedi u uvjetima difuznog monokromatskog zračenja, izotropnog raspršenja svjetlosti, niske koncentracije apsorbirajućih centara, jednolike raspodjele apsorbirajućih slojeva, odsutnosti fluorescencije, te za beskonačno malu debljinu slojeva. Reflektancija, R , eksperimentalno se mjeri kao omjer intenziteta svjetlosti reflektirane s površine polikristalnog uzorka i intenziteta svjetlosti reflektirane sa savršeno bijelog, referentnog standardnog materijala¹⁵⁵ (MgO , BaSO_4 , politetrafluoretilen). Referentni standardni materijali u spektralnom području ispod 250 nm pokazuju gubitke^{156,157} u reflektanciji, pa se mjerenje u tom području valnih duljina smatra nepouzdanim. Kao izvori zračenja u DRS mjerjenjima koristi se H_2 ili D lampa za ultraljubičasto spektralno područje (160-375 nm) i lampa sa žarnom niti od volframa za vidljivo i blisko infracrveno spektralno područje (350-2500 nm). Upotreba CCD (engl. Charge Couple Device) detektora u spektralnom području od 200 do 1100 nm omogućava snimanje cijelog spektra u jednom koraku.

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

3.9. Fotoluminescijska spektroskopija

Fotoluminescijska spektroskopija¹⁵⁸ je jednostavna, nedestruktivna metoda koja koristi spontanu emisiju zračenja za opto-elektroničku i mehaničku (površine, granice između faza) karakterizaciju materijala.

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

relaksacijom. Signal fotoluminescencije ovisi o gusto i pobu enih elektrona i odre en je intenzitetom upadnog zra enja. Velika selektivnost i osjetljivost metode omogu ava odre ivanje diskretnih energijskih stanja. Klju ni dio mjerena predstavlja odabir lasera to no odre ene valne duljine. Obzirom da apsorpcija materijala ovisi o energiji zra enja, dubina prodiranja upadnog zra enja ovisi o valnoj duljini pobu enja. Odabir razli itih valnih duljina zra enja omogu ava istraživanje razli itih podru ja uzorka. Signal fotoluminescencije se pove ava kada su energija pobude i pobu eno stanje u rezonanciji. Budu i da je fotoluminescencija posljedica opti kih prijelaza izme u razli itih elektronskih stanja odre enog iona, spektar fotoluminescencije daje to ne informacije o prisutnosti i elektronskim energijskim nivoima odre enih iona.

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO

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

4.1.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

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

4.1.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima odre ene su PIXE spektroskopijom¹⁵⁹ korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodi kim Si(Li) detektorom rentgenskog zra enja. Analizirane su K-serije linija rentgenskog zra enja emitirane s tanke površine uzorka.

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

Prire eni praškasti uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu $K\alpha$ zra enjem. Za svaki prire eni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (*i*) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (99,999 % isto e, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° (2 '') u podru ju 2 '' od 10 do 100° s fiksnom vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog

odre ivanja parametra jedini ne elije; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od $0,02^\circ$ ($2''$) u podruju od 10 do 140° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu uto njavanja strukture Rietveldovom metodom²⁰ i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametar jedini ne elije odre en je korištenjem programa PROFIT¹²⁰ i UNITCELL¹²⁷, a uto njen metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom podruju pomo u programa WPPF^{125,129}. Uto njavanje strukture i istovremeno odre ivanje veli ine kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je pomo u programa X’Pert HighScore Plus 2.1¹³³ uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matemati kog modela pozadinskog šuma. Za sve atome u strukturi pretpostavljene su izotropne vibracije. U svrhu odre ivanja veli ine kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % isto e, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice polumjera 1 μm) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veli ina kristalita u uzorku, D_i , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku, e_i , odre eni su korištenjem izraza (44) i (45).

Strukturne osobine prire enih uzoraka tako er su istražene transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabranom površine (SAED) pomo u elektronskog mikroskopa Jeol JEM-2100 s LaB₆ niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od 200 kV. Energijski razlu uju om rentgenskom spektroskopijom (EDXS) odre en je kemijski sastav uzorka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvu ne deaglomeracije u etanolu nanešeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Za odre ivanje vrijednosti faktora k u EDXS analizi korišten je isti cinkov aluminat kao standardni referentni materijal.

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

4.2.1. Priprava uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

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

4.2.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Koncentracije pojedinih elementa u prire enim uzorcima odre ene su PIXE spektroskopijom¹⁵⁹, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodi kim Si(Li) detektorom rentgenskog zra enja.

Prire eni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu $K\alpha$ zra enjem. Za svaki prire eni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (*i*) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (99,999 % isto e, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od $0,02^{\circ}$ (2 '') u podru ju 2 '' od 10 do 100° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 5 s po koraku, u svrhu preciznog odre ivanja parametara jedini ne elije; (*ii*) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od $0,02^{\circ}$ (2 '') u podru ju 2 '' od 10 do 140° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 6 s po koraku, u svrhu uto njavanja strukture Rietveldovom metodom²⁰ i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedini ne elije su odre eni korištenjem programa PROFIT¹²⁰ i UNITCELL¹²⁷, a uto njeni su metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom

podruju pomoću programa WPPF^{125,129}. Uto njavanje struktura prira enih uzoraka i istovremeno određivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1¹³³. Rietveldovo uto njavanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Prepostavljene su izotropne vibracije za sve atome u strukturi. U svrhu određivanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je prašasti silicij (99,999 % istočno, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice poljumjera 1 μm) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veličina kristalita u uzorku, D_i , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku, ei , određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

Mikrostruktura i struktura prira enih uzoraka takođe je istražena transmisijском elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabranom površinom (SAED). Energijski razlučujući om rentgenskom spektroskopijom (EDXS) određen je kemijski sastav uzorka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvu ne deaglomeracije u etanolu raspršeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Tako prira eni uzorci istraživani su korištenjem mikroskopa Jeol JEM-2100 s LaB₆ niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od 200 kV. Za određivanje vrijednosti faktora k u EDXS analizi korišten je isti ganimetritski standardni referentni materijal.

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

Za prira ene praškaste uzorce cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem po prvi put su izvršena optička mjerena apsorpcije i reflektancije u UV-vis području, te mjerena fotoluminescencija.

Spektri optičke difuzne reflektancije (DRS) snimljeni su pomoću UV-vis spektrometra Perkin Elmer Lambda 35 opremljenog s integracijskom sfotometrom. Podatci su prikupljeni u spektralnom području od 200 do 1100 nm u koracima od 1 nm. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat, BaSO₄. Izmjerena reflektancija transformirana je u funkciju remisije, $F(R)$, korištenjem funkcije Kubelka-Munk¹⁵⁴: $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$, gdje je R reflektancija uzorka za danu valnu duljinu UV-vis spektra.

Mjerenja fotoluminescencije uzoraka izvršena su korištenjem XeCl eksimer lasera Lambda Physik (valna duljina 308 nm, širina pulsa 20 nm, energija pulsa 100 mJ, brzina ponavljanja pulsa 5Hz). Laserski snop presjeka $2 \times 1 \text{ cm}^2$ bio je usmjeren okomito na površinu praškastog uzorka smještenog na mikroskopskom staklu. Transmitirano fotoluminescencijsko zrajenje sakupljeno je pomoću kabela s optičkim vlaknima i izmjereno pomoću spektrometra Avantes AvaSpec 3648. Nominalna spektralna rezolucija ovog spektrometra u spektralnom području od 200 do 1100 nm iznosila je 0,8 nm. Prikupljanje podataka izvršeno je u vremenu od 4 s uz 5 ponavljanja. Izmjereni spektralni podatci korigirani su obzirom na spektralni odaziv optičkog sistema. U tu je svrhu korištena funkcija korekcije¹⁶⁰, određena pomoću deuterij-halogenske lampe.

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

4.3.1. Priprava uzorka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

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

4.3.2. Metode istraživanja uzorka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima odre ene su PIXE spektroskopijom¹⁵⁹, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodi kim Si(Li) detektorom rentgenskog zra enja¹⁵⁹.

Oksidacijsko stanje europija u prire enim uzorcima odre eno je ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopijom. ^{151}Eu -Mössbauer spektri uzorka barijevoga aluminata dopiranoga europijem snimljeni su pomo u transmisijskog Mössbauer spektrometra WissEl (MR-260A, MA-260, DFG-500) pri temperaturi od 77 K, uz korištenje $^{151}\text{Sm}/\text{SmF}_3$ izvora (5,8 GBq). Emitirano Mössbauerovo gamma zra enje snage 21,5 keV detektirano je pomo u proporcionalnog broja a. Dopplerova brzina kalibrirana je mjerenjem ^{57}Fe -Mössbauer spektra folije -Fe. Vrijednosti izomernog pomaka za prire ene uzorke dane su u odnosu na EuF_3 pri sobnoj temperaturi.

Dodatno odreivanje oksidacijskog stanja europija u prirode enim uzorcima, odreivanje udaljenosti između dvojice (Eu) i susjednih atoma, te koordinacijskog broja dvojice atoma izvršeno je pomoću rentgenske apsorpcijske spektroskopije, tj. analizom XANES i EXAFS signala. Mjerenja su izvršena korištenjem rentgenskog zračenja na liniji BL 10 elektronskog sinkrotrona DELTA u Dortmundu, Njemačka, snage 1,5 GeV i rentgenskog zračenja na mjerenoj stanici BM 20 elektronskog sinkrotrona ESRF (*engl.* Electron Synchrotron Radiation Facility) u Grenoble, Francuska, snage 6 GeV. Provedeno je ispitivanje apsorpcije na Eu L_3 -rumbu (6977 eV) za prirodne uzorce BaAl₂O₄ dvojirane europijem, te za standarde Eu₂O₃ i staklo dvojirano kationima Eu²⁺ i Eu³⁺ u jednakim udjelima. Rentgenski apsorpcijski spektri su mjereni u transmisijskom modu uz korištenje ionizacijskih komora punjenih dušikom kao detektorima za mjerjenje upadnog i transmitiranog zračenja, te u fluorescencijskom modu uz korištenje Si detektora i višekanalnog digitalnog pulsnog procesora. Eksperimentalni postav uzorka i detektora u odnosu na snop rentgenskog zračenja omogućava istovremeno mjerjenje apsorpcije u transmisijskom i fluorescencijskom modu.

Prirodni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu $K\alpha$ zračenjem. Za svaki prirodni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (i) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim molibdenom (99,999 % istočno, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° (2°) u području 2° od 10 do 100° s fiksnom vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog odreivanja parametara jedinične elije; (ii) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od 0,02° (2°) u području 2° od 5 do 120° s fiksnom vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu utvrđivanja strukture Rietveldovom metodom²⁰ i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinične elije određeni su korištenjem programa PROFIT¹²⁰ i UNITCELL¹²⁷, a utvrđeni metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoći u programa WPPF^{125,129}. Utvrđivanje strukture i istovremeno odreivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1¹³³. Rietveldovo utvrđivanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Pretpostavljene su izotropne vibracije za sve atome u strukturi. U svrhu odreivanja veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % istočno, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice poljumjera 1 μm) kao standard za instrumentalno

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

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

4.4.1. Priprava uzorka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

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

4.4.2. Metode istraživanja uzorka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima odre ene su PIXE spektroskopijom¹⁵⁹, korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodi kim Si(Li) detektorom rentgenskog zra enja.

Odre ivanje oksidacijskog stanja kroma u prire enim uzorcima, udaljenosti izme u dopiraju ega (Cr) i susjednih atoma, te koordinacijskog broja dopiraju ega atoma izvršeno je pomo u rentgenske apsorpcijske spektroskopije, tj. analizom XANES i EXAFS signala. Mjerenja su izvršena korištenjem rentgenskog zra enja na liniji BL 10 elektronskog sinkrotrona DELTA u Dortmundu, Njema ka, snage 1,5 GeV i rentgenskog zra enja na mjernoj stanici BM 20 elektronskog sinkrotrona ESRF (*engl.* Electron Synchrotron Radiation Facility) u Grenobleu, Francuska, snage 6 GeV. Provedeno je ispitivanje apsorpcije na Cr K-

rubu (5989 eV) za prire ene uzorke BaAl₂O₄ dopirane kromom, te za standarde BaCrO₄ i Cr₂O₃. Rentgenski apsorpcijski spektri su mjereni u fluorescencijskom modu uz korištenje Si detektora i višekanalnog digitalnog pulsног procesora. Mjerenja apsorpcije na Cr-*K* rubu u transmisijskom modu za uzorke BaAl₂O₄ dopirane kromom i BaCrO₄ nisu povoljna jer su energije Cr *K*-ruba i Ba *L_I*-ruba identi ne (5989 eV). To dovodi do superpozicije signala apsorpcije Cr *K*-ruba i Ba *L_I*-ruba za ove uzorke što predstavlja veliki problem za analizu podataka. Za mjerenje EXAFS signala u transmisijskom modu korištene su ru no napravljene ionizacijske komore. Fluorescencijski XANES signal dobiven je uz pomo Si diode i digitalnog pulsног procesora.

Prire eni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu *K*γ zra enjem. Za svaki prire eni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (*i*) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim molibdenom (99,999 % isto e, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° (2„) u podru ju 2„ od 10 do 100° s fiksним vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog odre ivanja parametara jedini ne elije; (*ii*) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od 0,02° (2„) u podru ju 2„ od 5 do 120° s fiksним vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu uto njavanja strukture Rietveldovom metodom²⁰ i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedini ne elije odre eni su korištenjem programa PROFIT¹²⁰ i UNITCELL¹²⁷, a uto njeni metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom podru ju pomo u programa WPPF^{125,129}. Uto njavanje strukture i istovremeno odre ivanje veli ina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X’Pert HighScore Plus 2.1¹³³. Rietveldovo uto njavanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matemati kog modela pozadinskog šuma, te uz pretpostavku izotropnih vibracija za sve atome u strukturi. U svrhu odre ivanja veli ina kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % isto e, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne estice polumjera 1 μm) kao unutarnji standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veli ina kristalita u uzorku, D_i , i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku, ei , odre eni su korištenjem izraza (44) i (45).

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

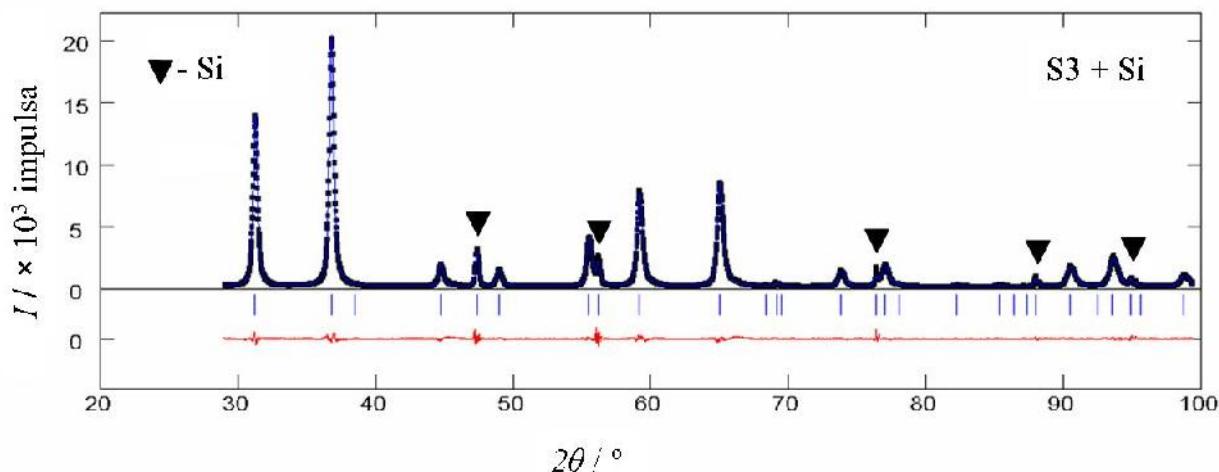
5.1. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Polikristalni uzorci istog cinkovoga aluminata ($ZnAl_2O_4$) i cinkovoga aluminata dopiranoga manganom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi prire eni uzorci, S0-S3, imaju kubi nu strukturu prostorne grupe⁶ $Fd\bar{3}m$. U prire enim uzorcima nisu zamije ene dodatne faze. Za sve prire ene uzorke izvršeno je odre ivanje i uto njavanje parametra jedini ne elije. Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima odre en PIXE spektroskopijom i vrijednosti uto njenog parametra jedini ne elije prikazani su u tablici 8. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka S3 prikazan je na slici 33.

Tablica 8. Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima odre en PIXE spektroskopijom i uto njeni parametar jedini ne elije, a , za pojedine uzorke. R_p i R_{wp} su faktori slaganja¹²¹ koji opisuju kvalitetu uto njavanja. Literaturna vrijednost parametra a za isti $ZnAl_2O_4$ prikazana je za usporedbu.

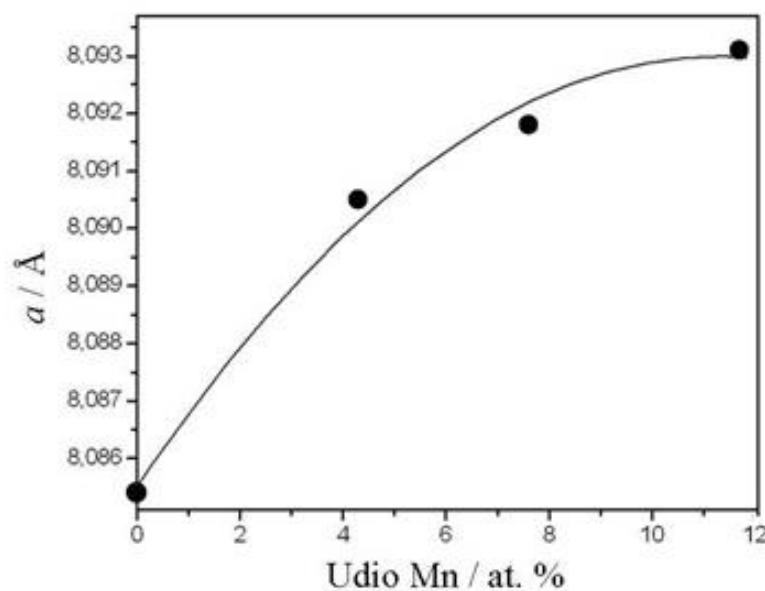
Uzorak	Udio Mn / at.%	R_p	R_{wp}	a / Å
$ZnAl_2O_4^*$	0	-	-	8,086(1)
S0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
S1	4,3(2)	0,054	0,078	8,0905(5)
S2	7,6(4)	0,064	0,080	8,0918(2)
S3	11,7(6)	0,075	0,095	8,0931(2)

*Podatak citiran iz literature⁴⁷.



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

Parametar jedinične elije, a , ganitne faze povećao se sa porastom udjela mangana u pripadajućim uzorcima (slika 34) što je bilo u skladu sa očekivanjima.



Slika 34. Promjena parametra jedinične elije, a , ganita dopiranoga manganom u ovisnosti o udjelu Mn u uzorcima S0-S3.

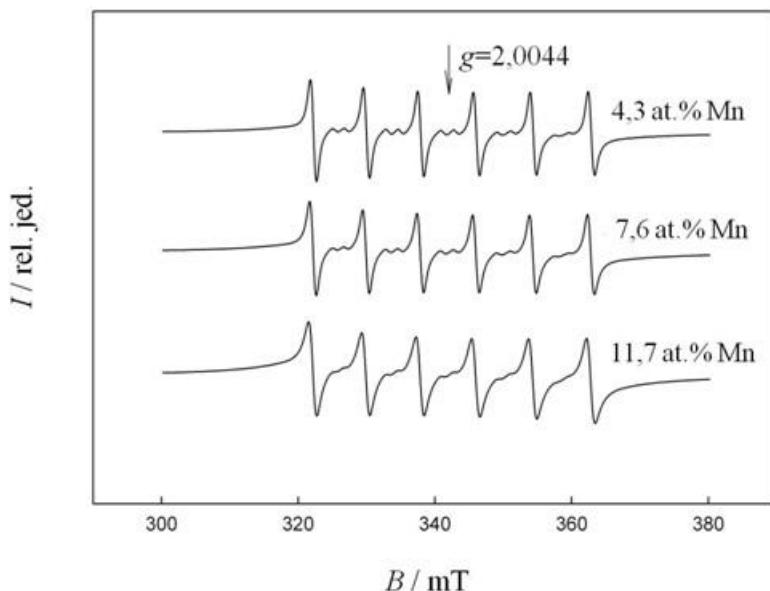
Naime, vrijednosti ionskih radijusa kationa Zn^{2+} , Al^{3+} i Mn^{2+} u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji (tablica 9) ukazivale su na to da je ugradnja kationa Mn^{2+} na mjesto kationa Zn^{2+} dovesti do povećanja parametra a . Pored toga, poznato je da se u spinelima dvovalentni kationi mogu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

Tablica 9. Radijusi kationa Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} .
Preuzeto iz literature¹⁶¹.

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

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

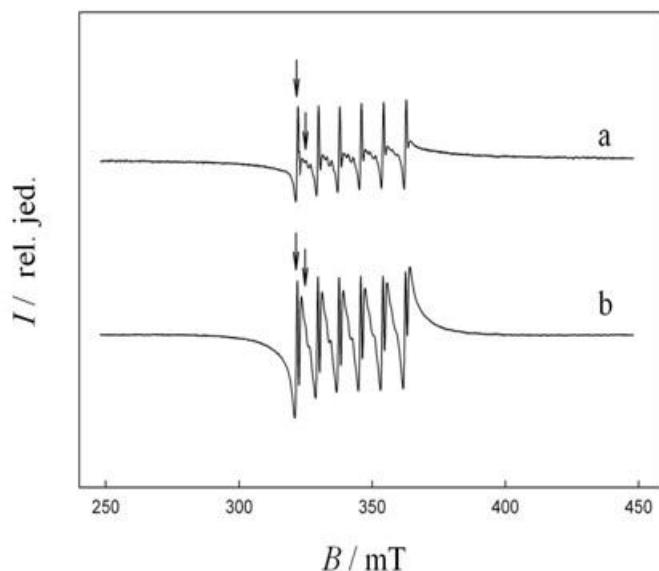
Prisutnost šest linija u podruju oko faktora $g=2,0044$ ukazivala je na to da je u dopiranim uzorcima mangan prisutan kao kation Mn^{2+} i da su kationi Mn^{2+} smješteni na mjestima aksijalne simetrije⁵¹.



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

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

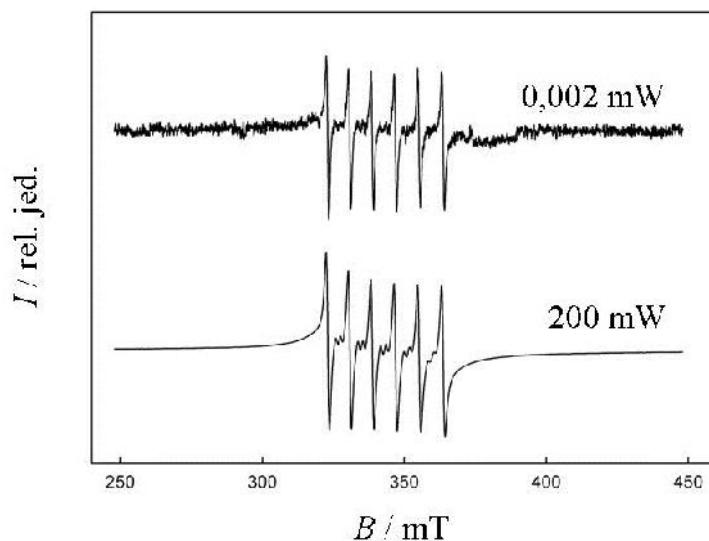
Odgovarajući rezidualni spektri za dva slučaja oduzimanja: (a) EPR_(7,6 at.% Mn)-EPR_(4,3 at.% Mn), (b) EPR_(11,7 at.% Mn)-EPR_(4,3 at.% Mn) prikazani su na slici 36. Prisutnost grupa uskih i širokih linija ukazuje na to da se EPR spektar uзоракa ganita dopiranoga manganom sastoji od dvije komponente koje potjevaju od dvije različite paramagnetske estice. Opažene spektralne komponente mogu se povezati s kationima Mn²⁺ prisutnim na tetredarskim i oktaedarskim mjestima u kristalnoj strukturi ganita dopiranoga manganom. Štoviše, intenziteti spektralnih komponenata pokazali su ovisnost o udjelu kationa Mn²⁺ na dvama kristalografskim mjestima.



Slika 36. Rezidualni EPR spektri ganita dopiranoga manganom:

- a) EPR_(7,6 at.% Mn)-EPR_(4,3 at.% Mn), b) EPR_(11,7 at.% Mn)-EPR_(4,3 at.% Mn). Strelice označavaju grupe uskih i širokih linija u rezidualnom spektru.

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

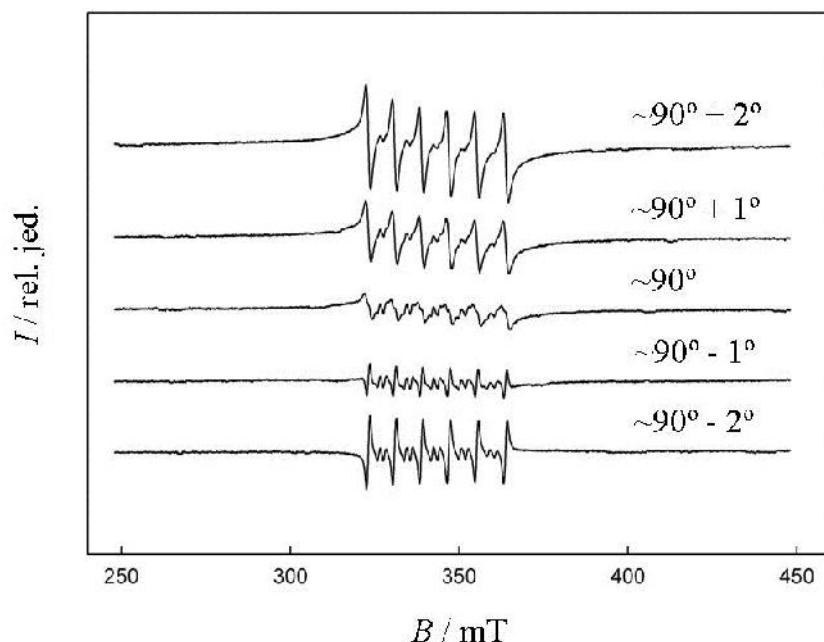


Slika 37. EPR spektri uzorka S1 opaženi pri razliitim snagama mikrovalne saturacije, skalirani na istu vrijednost amplitude.

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

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

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



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

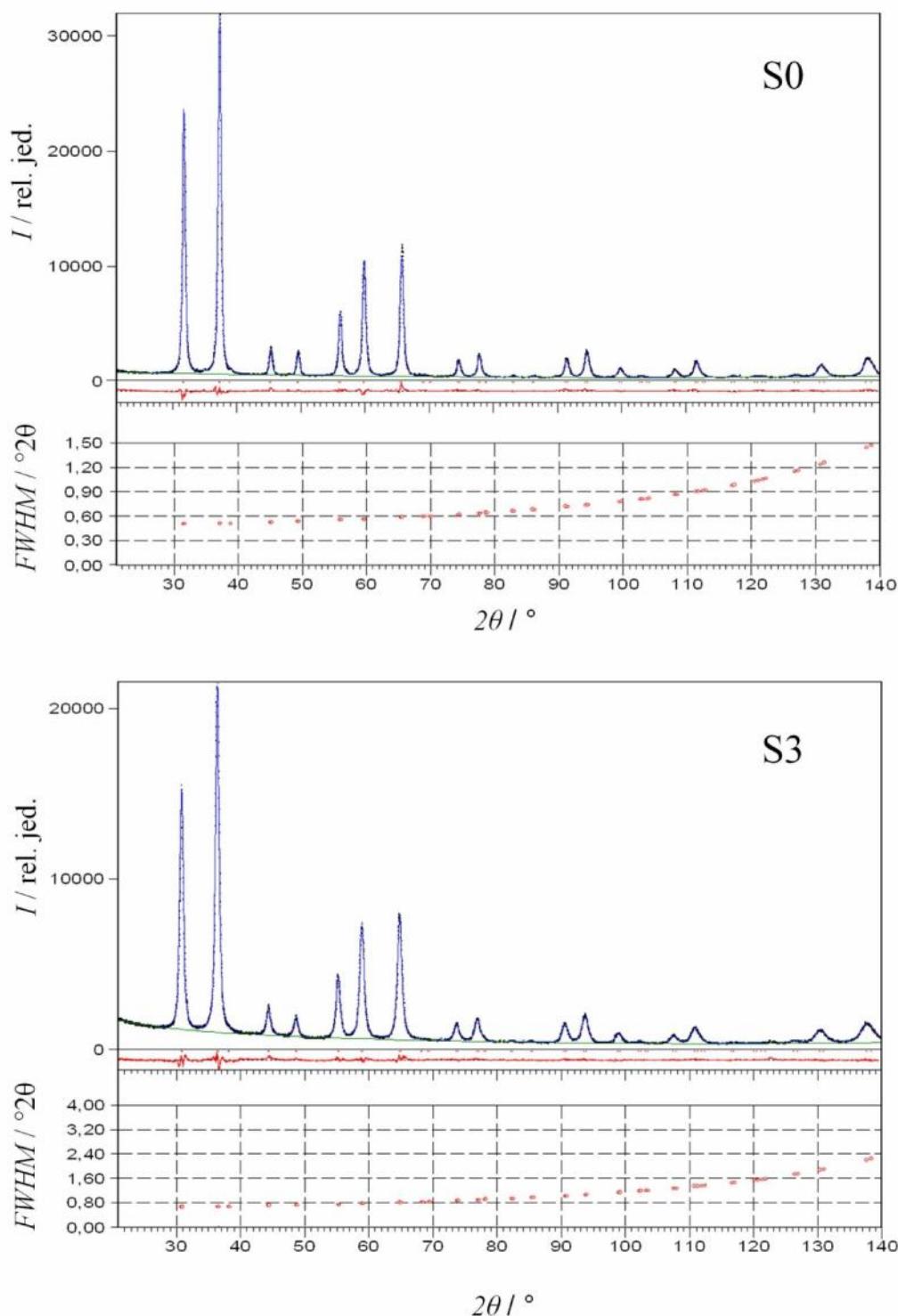
Dominantan doprinos seksteta širokih linija opažen je u području oko 2° iznad faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi, dok je dominantan doprinos seksteta širokih linija (s maksimalnim intenzitetom zabranjenih linija) opažen u području oko 2° ispod faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi. Takvi rezultati u skladu su sa složenim karakterom snimljenih EPR spektara. Izmjereni spektar posljedica je prisutnosti dviju paramagnetskih estica s razliitim efektivnim relaksacijskim vremenima spin-rešetka. Iz navedenog slijedi da su spektralne komponente povezane s ugradnjom kationa Mn²⁺ na dva različita kristalogafska mesta. Opaženi sekstet uskih linija sa zabranjenim linijama karakterističan je za katione Mn²⁺ na oktaedarskim mjestima^{163,164}. Štoviše, veći omjer intenziteta zabranjenih i dopuštenih linija, opažen u ovom slučaju, u odnosu na isti omjer u uobičajenom spektru (faznom spektru za Mn²⁺ na tetraedarskim mjestima), omogućuje to da se odredite parametri cijepanja, D . Parametar cijepanja, D , određen je pomoću izraza¹⁶³:

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

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

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

Kristalne strukture uzoraka S0-S3 uto njene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za uto njavanje strukture nedopiranog ganita, S0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase⁴⁷. Strukturni model za uto njavanje strukture uzoraka S1-S3, modeliran je u skladu s rezultatima EPR spektroskopije. Model je uklju ivao strukturu ganita u kojoj je dio tetraedarski koordiniranih kationa Zn^{2+} i dio oktaedarski koordiniranih kationa Al^{3+} zamijenjen kationima Mn^{2+} . Postupak uto njavanja struktura uzoraka S0-S3 uklju ivao je uto njavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedini ne elije, a , parametra položaja kisika, u , i temperaturnih parametara za sve atome. U uto njavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri (B_{iso}). U uzorcima S1-S3 izotropni temperaturni faktori kationa koji dijele isto kationsko mjesto u ganitnoj fazi dopiranog manganom ograni eni su tako da se tijekom uto njavanja mijenjaju istovjetno. Parametri zaposjednu a kationa (Zn^{2+} , Mn^{2+} i Al^{3+} na mjestu A i Mn^{2+} na mjestu B) odre eni su variranjem vrijednosti parametra inverzije, β , unutar ograni enja koje je održavalo fizikalno i kemijski smislen sastav uzorka. Analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim uto njavanjem pokazala je da su svi prire eni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog uto njavanja za uzorce S0 i S3 i analiza proširenja difrakcijskih linija prikazani su na slici 39.



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

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

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

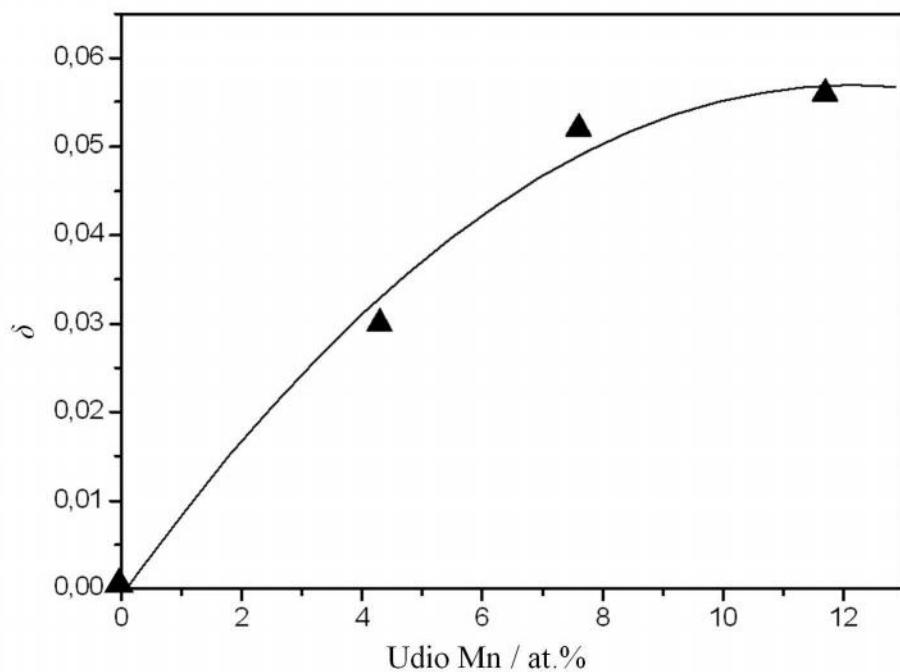
Uzorak		R_{wp}	At. položaj	Wyckoffov položaj	Zaposjednu e	$x=y=z$	$B_{iso} / \text{Å}^2$
S0	0	0,059	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,97(2)
			^{VI} B	16d	1 Al	0,5000	0,29(3)
			O	32e	1 O	0,2644(1)	0,53(5)
S1	0,030	0,056	^{IV} A	8a	0,013 Mn + 0,957 Zn + 0,030 Al	0,1250	1,13(2)
			^{VI} B	16d	0,015 Mn + 0,985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

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

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

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

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



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

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

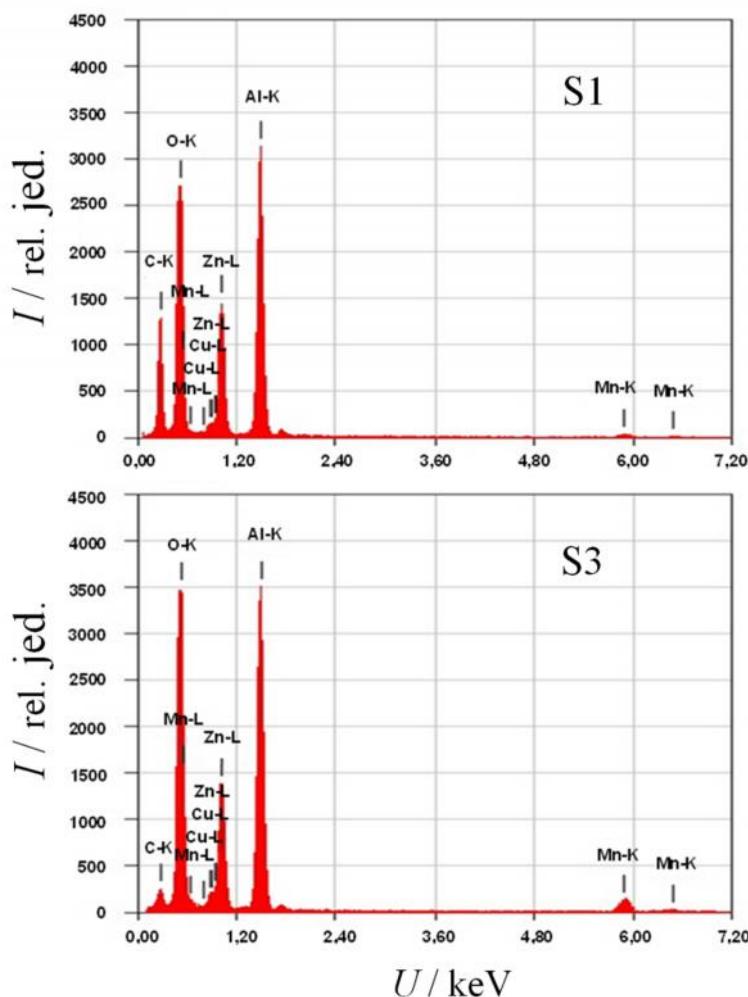
Tablica 12. Međuatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima u uzorcima ganita dopiranoga manganom.

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

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

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

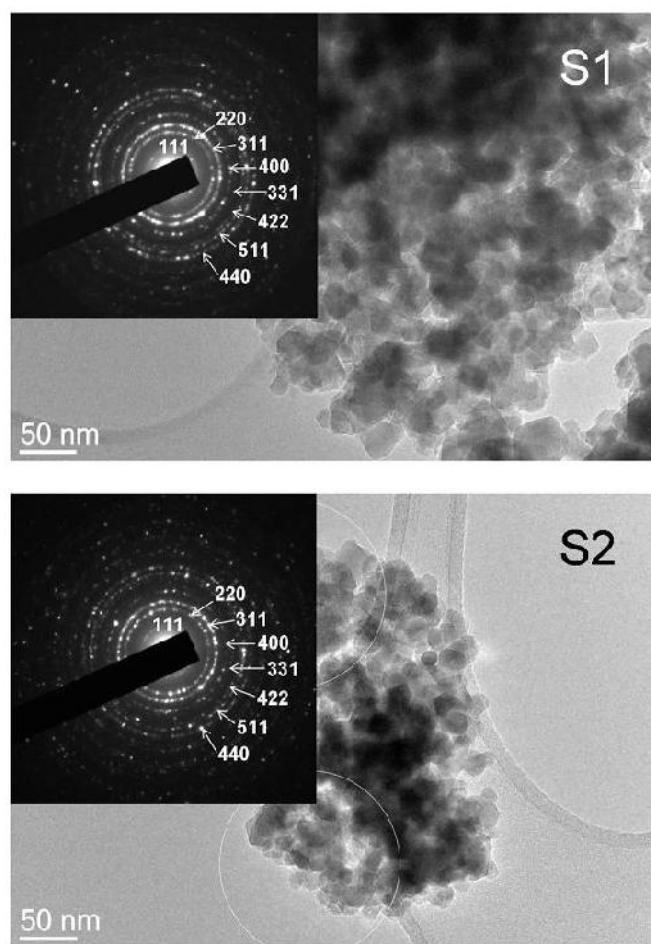
Transmisijska elektronska mikroskopija potvrdila je nanokristalnost prire enih uzoraka. Kemijski sastav uzoraka S1-S3 takođe je istražen EDXS spektroskopijom. Karakteristični EDXS spektri uzoraka S1 i S3 prikazani su na slici 41.



Slika 41. EDXS spektri uzoraka S1 i S3.

Maksimumi prisutni u EDXS spektrima potje u od Ni rešetke i Cu nosa a uzorka u TEM-u. Kvantitativna analiza uzoraka S1-S3, dobivena EDXS spektroskopijom, korištenjem nedopiranog ZnAl₂O₄ kao unutarnjeg standarda, pokazala je da sastav uzoraka S1-S3 odgovara rezultatima PIXE analize, unutar eksperimentalne pogreške.

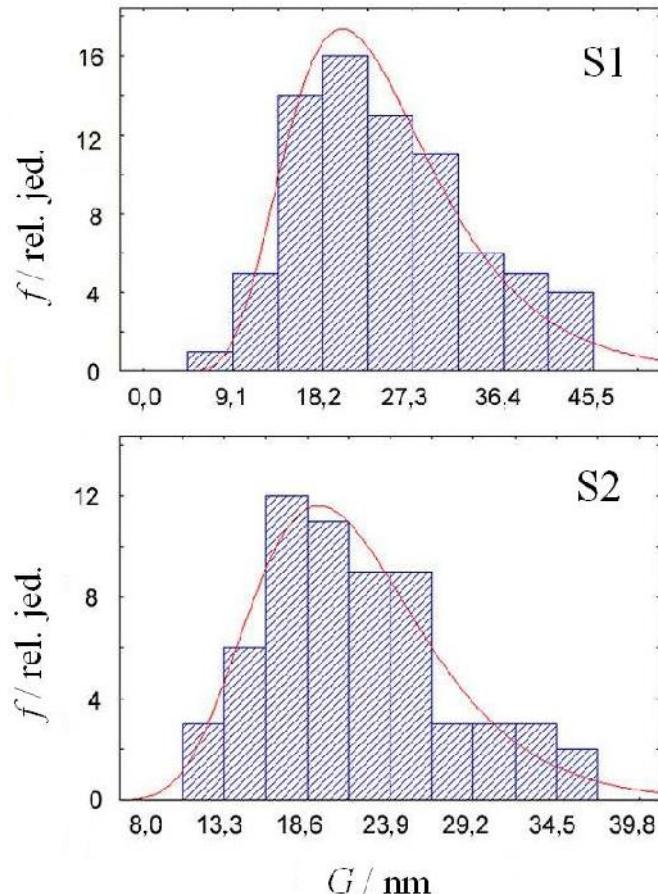
Slike svjetlog polja dobivene transmisijskom elektronском mikroskopijom pokazale su da svi priređeni uzorci sadrže jednoliko oblikovane estice promjera ~15-20 nm (slika 42).



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

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

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



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

Ravnski je ustanovljeno da veličine zrna slijede log-normalnu raspodjelu. Kvaliteta usklajivanja procijenjena je korištenjem testa vjerojatnosti² i testa prema Kolmogorovu i Smirnovu¹⁶⁷. Ovakav rezultat u skladu je s injenicom da raspodjela veličine zrna u nanokristalnim uzorcima potpuno pokazuje log-normalnu raspodjelu^{168,169,170}. Vrijednosti veličine zrna, G , u uzorcima S0-S3 određene usklajivanjem eksperimentalne raspodjele veličine zrna dobivene transmisijskom elektronskom mikroskopijom i log-normal funkcije prikazane su u tablici 13. Standardna odstupanja određena su matematički tijekom procesa usklajivanja.

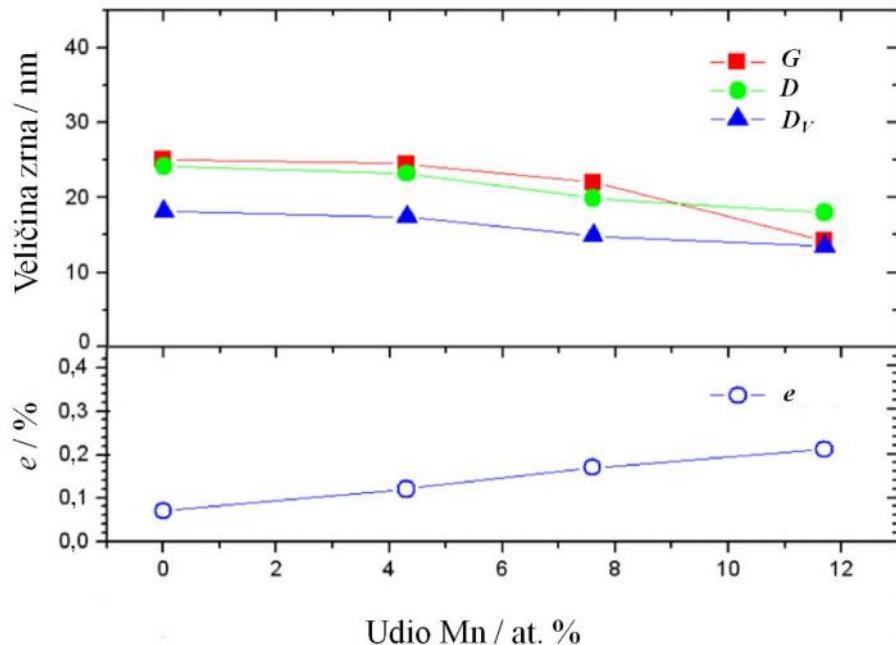
Tablica 13. Udio mangana u uzorcima S0-S3 i veličine estica u uzorcima određene pomoću transmisijske elektronske mikroskopije i difrakcije rentgenskih zraka.

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

Veličine zrna prikazane u tablici 13 malo se razlikuju od odgovarajućih eksperimentalnih maksimuma raspodjele veličina. Prisutna razlika posljedica je prisutnosti malog broja izmjerjenih zrna. Tako je, veličine kristalita, D_V , u uzorcima S1-S3 dobivene Rietveldovim metodom nještanjem (tablica 11) manje su od veličina zrna, G , izmjerjenih transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Takav rezultat posljedica je specifičnih svojstava dviju korištenih metoda. Naime, analiza proširenja difrakcijskih linija određena iz difrakcijske slike uzorka snimljenog u širokom području Braggovog kuta daje informaciju o prosjeku veličine estica (zrna) u određenom (vrlo malom) dijelu uzorka. Štoviše, poznato je da su kristaliti koherentno difraktirajuće domene koje se ispitivaju difrakcijom rentgenskih zraka. S druge strane, zrna koja nisu nužno jednake veličine opažaju se i u elektronskom mikroskopiju. Unatoč takvim razlikama, injenica je da u nanokristalnim uzorcima veličine kristalita i veličine zrna imaju razlike, ali vrlo bliske vrijednosti. Naime, TEM analizom dobivaju se vrijednosti veličine opaženih zrna, G . S druge strane, analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim metodom daje volumno usrednjene vrijednosti veličine zrna u smjeru normale na reflektirajuće ravnine¹⁷¹ (veličine domene), D_V , a koje su direktno povezane sa stvarnom veličinom kristalita, D . Nadalje, poznavanje volumno usrednjene vrijednosti veličine zrna, D_V , omogućava određivanje stvarne veličine kristalita¹⁷², D , uz uvjet da su poznati oblik i raspodjela veličine estica u uzorku, što je pak omogućeno transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Za monodispergirani sustav sfernih kristalita promjera, D , primjenjuje se izraz¹⁷²:

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

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



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

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

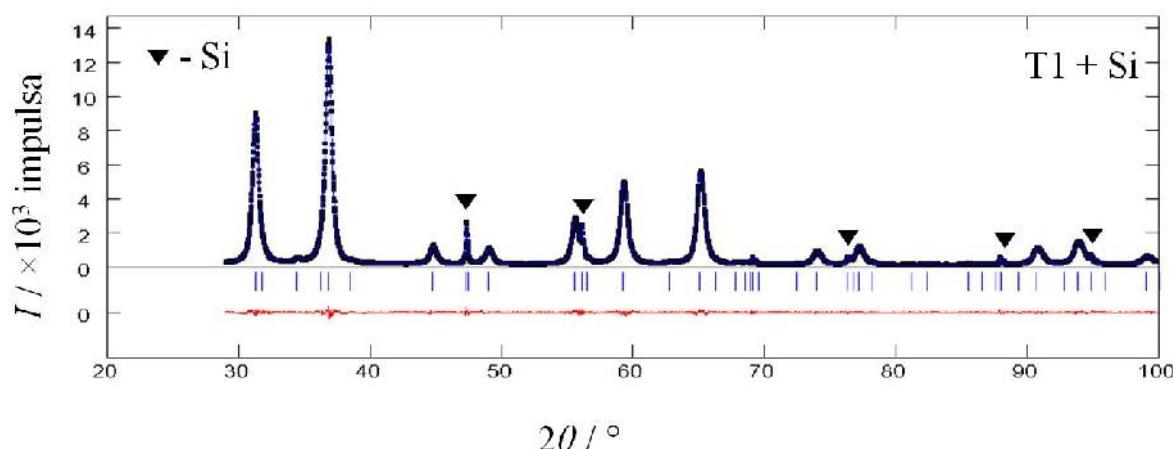
5.2. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Uzorci cinkovoga aluminata (ganita), $ZnAl_2O_4$, dopiranoga titanijem istraženi su pomo u difrakcije rentgenskih zraka. Difrakcijske slike pokazale su da svi prire eni uzorci, T0-T4, imaju kubi nu strukturu prostorne grupe⁶ $Fd\bar{3}m$. U uzorku nedopiranoga cinkovoga aluminata, T0, nisu zamije ene dodatne faze. U uzorcima cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem, T1-T4, uo ena je prisutnost dodatne faze¹⁷³, ZnO (heksagonski sustav, prostorna grupa⁶ $P6_3mc$). Parametar jedini ne elije, a , ganitne faze uto njen je za sve prire ene uzorce, Oznake uzoraka, udio titanija u uzorcima odre en PIXE spektroskopijom i vrijednosti uto njenog parametra jedini ne elije prikazani su u tablici 14. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka T1 prikazan je na slici 45.

Tablica 14. Udio Ti u uzorcima T0-T4 i uto njene vrijednosti parametra jedini ne elije, a . R_p i R_{wp} su faktori slaganja¹²¹ koji opisuju kvalitetu uto njavanja. Literaturna vrijednost parametra a za nedopirani $ZnAl_2O_4$ prikazana je za usporedbu.

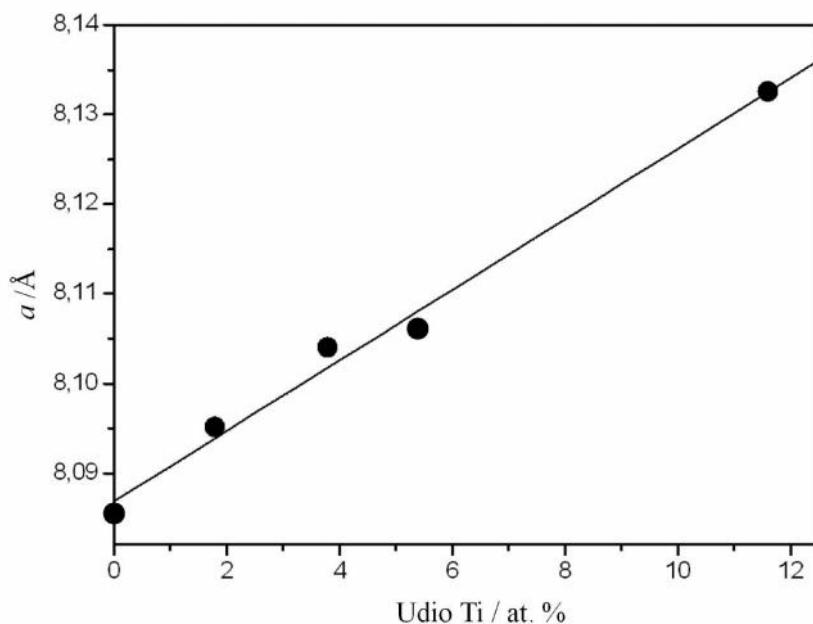
Uzorak	Udio Ti / at.%	R_p	R_{wp}	$a / \text{\AA}$
$ZnAl_2O_4^*$	0	-	-	8,086(1)
T0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
T1	1,8(1)	0,032	0,048	8,0951(2)
T2	3,8(2)	0,049	0,076	8,1040(4)
T3	5,4(3)	0,049	0,073	8,1061(2)
T4	11,6(6)	0,049	0,088	8,1325(2)

*Podatak citiran iz literature⁴⁷.



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

Parametar jedini ne elije, a , ganitne faze linearno raste s porastom udjela titanija u približnoj jediničnoj mjeri (slika 46).



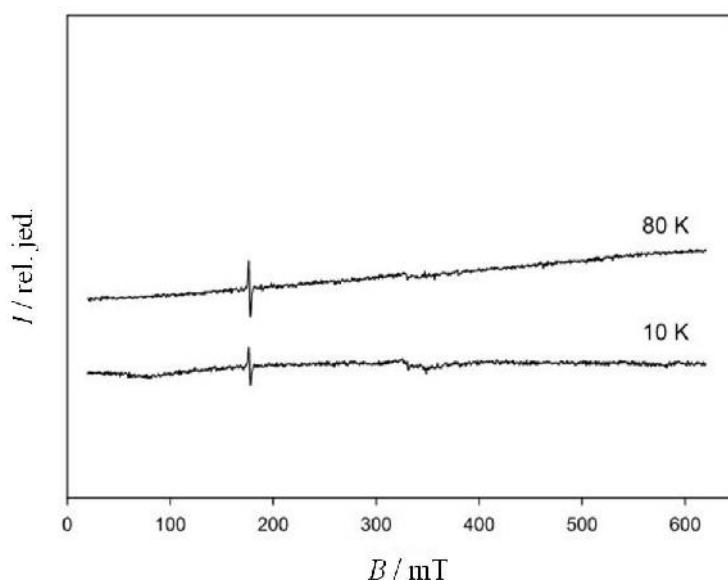
Slika 46. Promjena parametra a jedini ne elije ganitne faze dopirane titanom u ovisnosti o udjelu Ti u uzorcima T0-T4.

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

Tablica 15. Radijusi kationa Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} . Preuzeto iz literature¹⁶¹.

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

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



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

Rezultati EPR spektroskije u skladu su s istraživanjima koja su na uzorcima monokristalnog $-ZnAl_2S_4$ dopiranoga titanijem proveli Anghel i suradnici¹⁰. U EPR spektrima snimljenima pri 80 i 10 K zamije en je tek uzak signal, slabog intenziteta s maksimumom na 177,3 mT koji potje e od kationa Cr^{3+} prisutnih u kapilari koja se koristi za mjerjenje EPR spektra.

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

Kristalne strukture titanijem dopirane ganitne faze svih prire enih uzoraka uto njene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za uto njavanje strukture nedopiranoga ganita, T0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase⁴⁷. U Rietveldovom uto njavanju uzoraka T1-T4, uklju ena je i dodatna faza, ZnO. Strukturni model za uto njavanje strukture titanijem dopirane ganitne faze uzoraka T1-T4, modeliran je u skladu s ponašanjem parametara jedini ne elije, a , ganitne faze, u ovisnosti o udjelu titana i rezultatima EPR spektroskopije. Model je uklju ivao strukturu ganita u kojoj su tetraedarska mjesta zaposjednuta kationima Zn^{2+} , a oktaedarska mjesta dijelom kationima Ti^{4+} i Zn^{2+} (kako bi se osigurala ravnoteža naboja). U prilog takvom modelu strukture idu dvije injenice: (i) eksperimentalno je dokazano da kationi Ti^{4+} pokazuju tedenciju zaposjedanja oktaedarskog mjesta u spinelima¹⁷⁴, (ii) sinteza uzorka ganita dopiranoga titanijem uklju ivala je dodatak suviška $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, kako bi se zbog kompenzacije naboja o uvala stehiometrija nastalog spoja. Parametri zaposjednu a kationa Ti^{4+} na oktaedarskim mjestima odre eni su prema rezultatima PIXE spektroskopije.

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

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

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

Uzorak	Udio Ti / at.%	R_{wp}	At. položaj	Wyckoffov položaj	Zaposjednu e	$x=y=z$	$B_{iso}/_2$
T0	0	0,059	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,97(2)
			^{VI} B	16d	1 Al	0,5000	0,29(3)
			O	32e	1 O	0,2644(1)	0,53(5)
T1	1,8(1)	0,061	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,37(1)
			^{VI} B	16d	0,018 Ti + 0,964 Al + 0,018 Zn	0,5000	0,13(1)
			O	32e	1 O	0,2638(1)	0,31(2)
T2	3,8(2)	0,064	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,30(2)
			^{VI} B	16d	0,038 Ti + 0,924 Al + 0,038 Zn	0,5000	0,28(2)
			O	32e	1 O	0,2637(1)	0,31(2)
T3	5,4(3)	0,061	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,25(2)
			^{VI} B	16d	0,054 Ti + 0,892 Al + 0,054 Zn	0,5000	0,34(2)
			O	32e	1 O	0,2638(1)	0,48(3)
T4	11,6(6)	0,065	^{IV} A	8a	1 Zn	0,1250	0,21(2)
			^{VI} B	16d	0,116 Ti + 0,768 Al + 0,116 Zn	0,5000	0,71(2)
			O	32e	1 O	0,2641(1)	0,21(3)

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

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

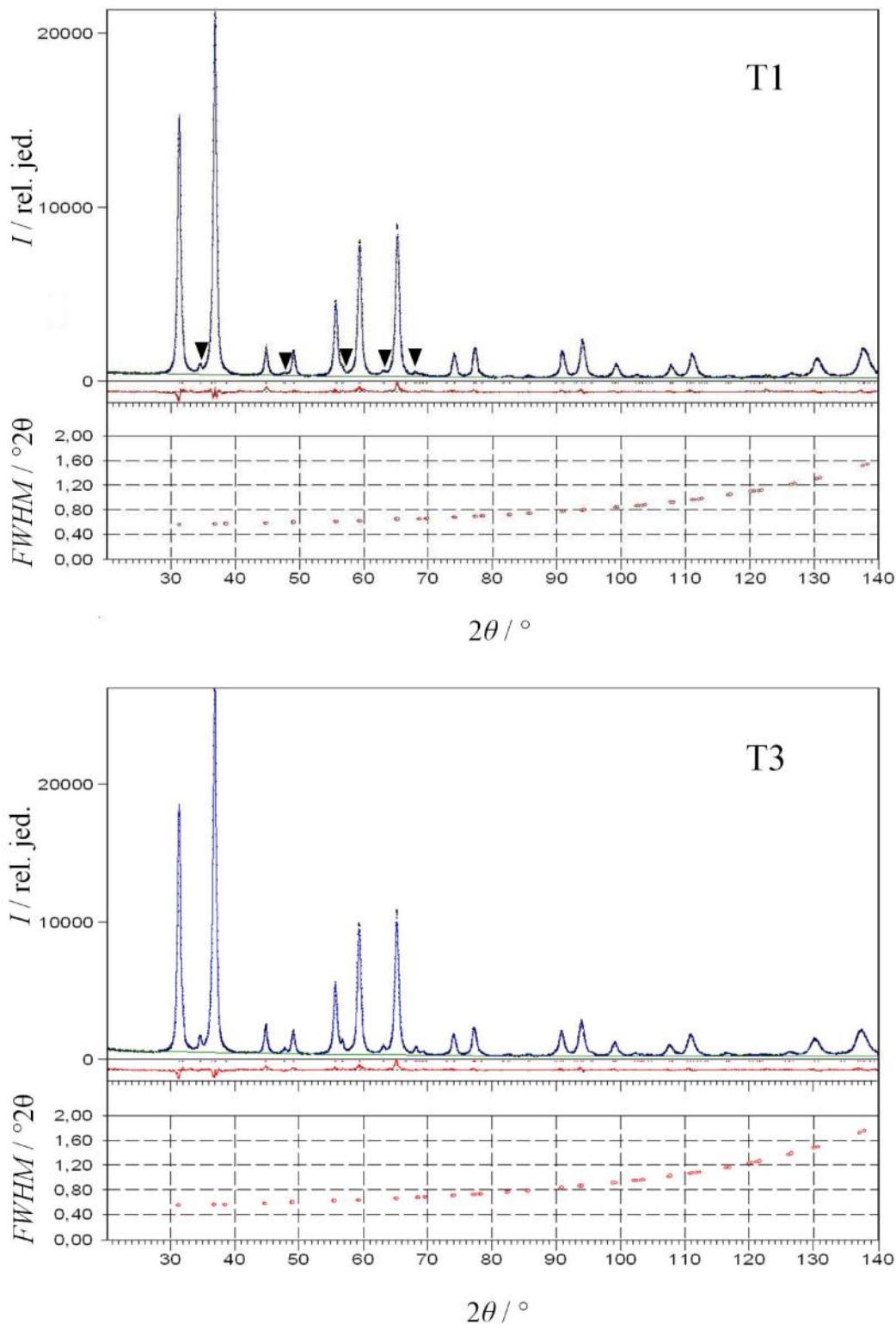
Udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima ganitne faze uzoraka T0-T4 prikazane su u tablici 17.

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

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

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

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

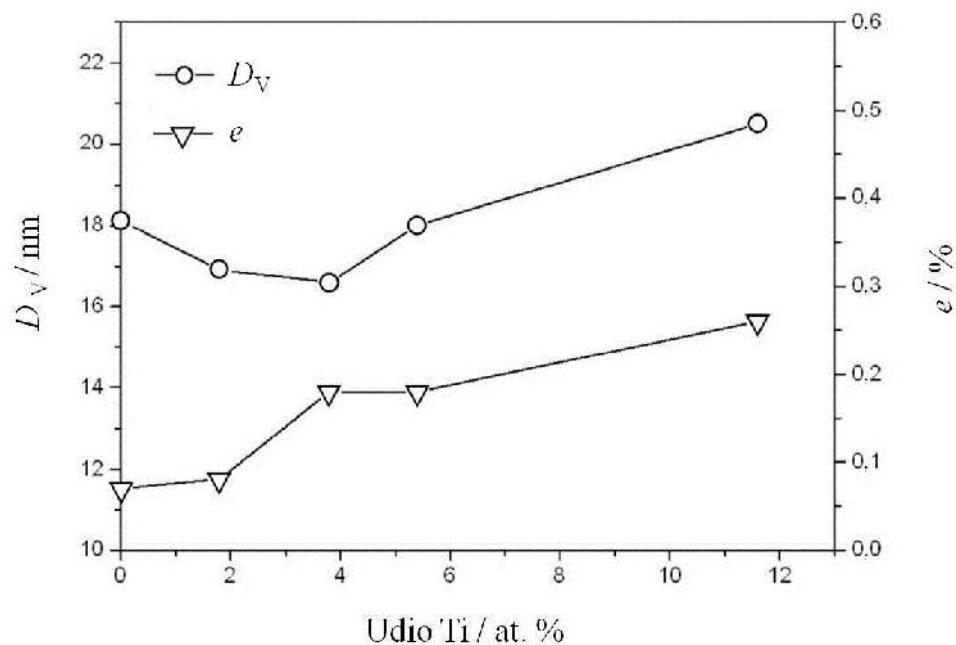


Slika 48. Rezultat Rietveldovog uto njavanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke T1 i T3. Trokuti ozna avaju difrakcijske linije koje pripadaju fazi ZnO. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a izra unati intenzitet plavom linijom. Razlika izme u ta dva intenziteta ozna ena je crvenom linijom. Prikazane vrijednosti $FWHM$ odnose se na titanijem dopiranu ganitnu fazu u odgovaraju em uzorku.

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

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

Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da su svi prire eni uzorci nanokristalni. Opaženo je smanjenje veli ine kristalita od vrijednosti 18,1(1) na vrijednost 16,6(1) nm s porastom udjela Ti od vrijednosti 0 na 3,8(2) at.%. S druge strane, veli ina kristalita se pove avala kod ve ih udjela Ti i dostigla je vrijednost od 20,5(1) nm za uzorak dopiran s 11,6(6) at.% Ti (slika 49).

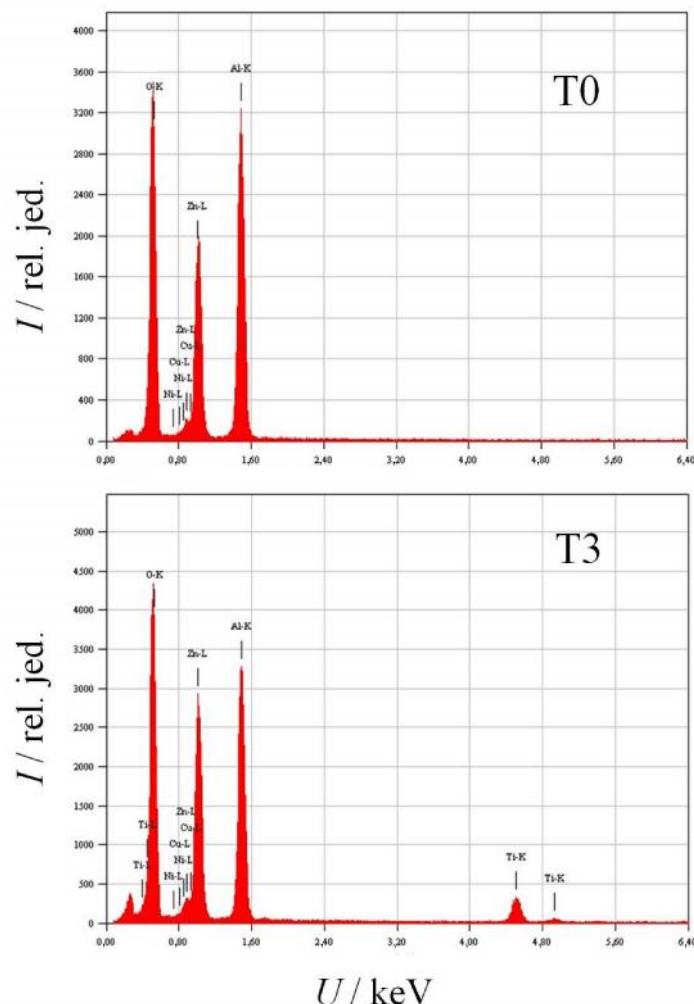


Slika 49. Ovisnost veli ine kristalita, D_V i naprezanja kristalne rešetke, e , o udjelu titanija za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-

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

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

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

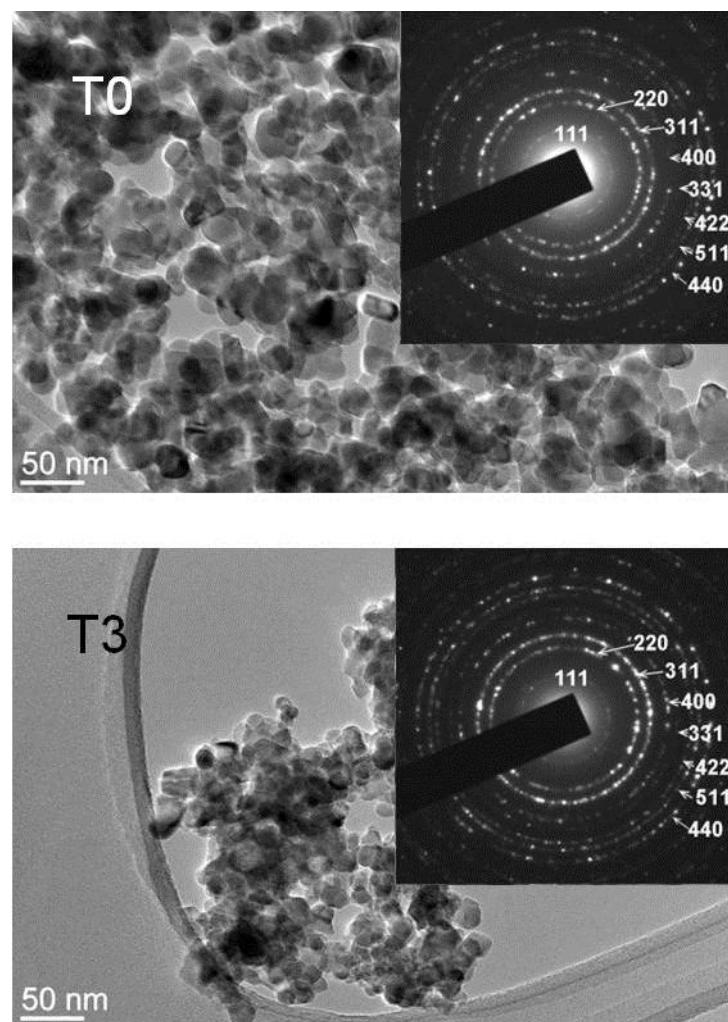


Slika 50. EDXS spektri uzoraka T0 i T3.

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

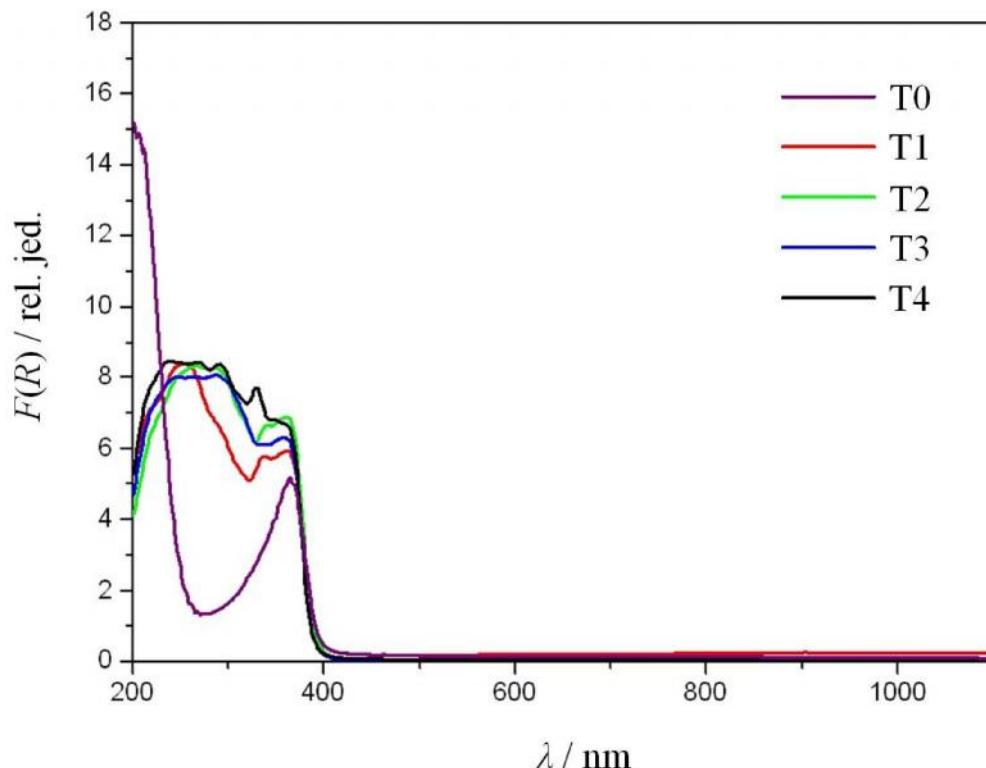
Kvantitativna analiza uzorka T3, dobivena EDXS spektroskopijom, korištenjem nedopiranog $ZnAl_2O_4$ kao unutarnjeg standarda, pokazala je da sastav uzorka T3 odgovara rezultatima PIXE analize unutar eksperimentalne pogreške.

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



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

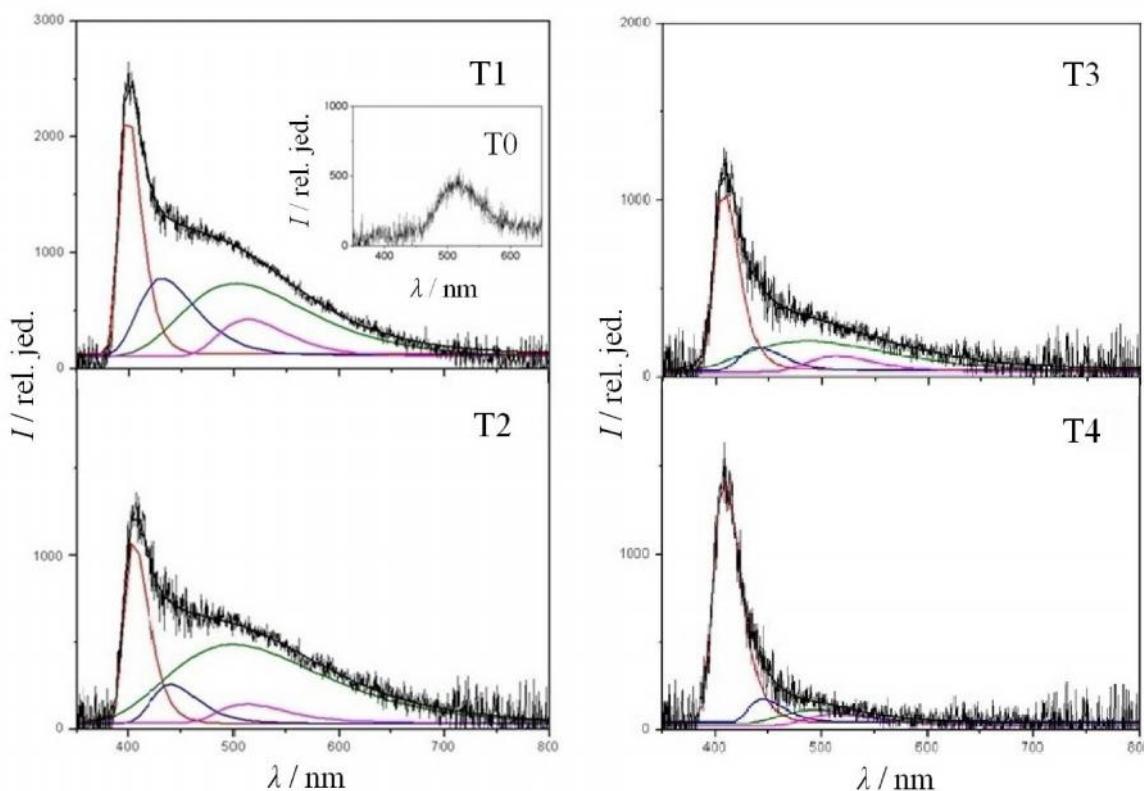
DRS spektri uzoraka T0-T4 u spektralnom podruju od 200-1100 nm prikazani su na slici 52. Odgovarajući DRS spektri svih petih uzoraka pokazuju apsorpciju na valnim duljinama manjim od 400 nm. U vidljivom i infracrvenom podruju priređeni uzorci ne pokazuju apsorpciju. DRS spektar uzorka T0 pokazuje apsorpcijsku vrpcu s maksimumom na ~210 nm, te izraženu, pridruženu vrpcu u podruju od ~280-400 nm, s maksimumom na ~385 nm. Ti su rezultati vrlo slični rezultatima koje su Sampath i Cordaro³ dobili za uzorak ZnAl₂O₄. Široka apsorpcijska vrpca u apsorpcijskom spektru uzorka ganta, u podruju od ~280-400 nm, pripisana je elektronskim pobunjenjima između popunjениh 2p orbitala O i praznih 3s orbitala Al, pri čemu je došlo do miješanja nekih 3p valnih funkcija aluminija.



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

Spektri uzoraka T1-T4 pokazuju apsorpcijski maksimum na ~250 nm, te dva maksimuma malog intenziteta u području od ~300-400 nm. Jaki apsorpcijski maksimum na 226 nm u uzorku MgAl₂O₄ dopiranoga titanijem opazili su Jouini i sur.⁵⁶ Tippins i Albers^{175,176} su u istraživanjima provedenim na uzorcima Al₂O₃ dopiranim titanijem takođe opazili jaki

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



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

Prikazani spektri fotoluminescencije pokazuju da uzorci T1-T4 imaju emisiju u području od ~450-620 nm. Da Silva i suradnici¹⁷⁸ su emisijski spektar ZnAl₂O₄ pripisali u inklu prijenosa naboja između oktaedarski koordiniranih kationa Al³⁺ i susjednih aniona O²⁻. Dekonvolucijom snimljenih spektara fotoluminescencije dobivene su četiri luminesencijske vrpcice s

maksimumima na ~400, ~430, ~500 i ~520 nm. Emisijska vrpca na ~500 nm pripisana je radijativnom raspadu pobunih (Ti^{3+} -O⁻)^{*} parova⁸, nastalih prijelazom elektrona s aniona O²⁻ na oktaedarski koordinirane katione Ti⁴⁺. Intenzitet emisijske vrpce smanjivao se s porastom udjela titanija u dopiranim uzorcima. Takav trend posljedica je koncentracijskog zagušenja¹⁷⁹. Naime, kod male koncentracije aktivatora fotoluminescencije (kationa Ti⁴⁺), prosje na udaljenost između njih je vrlo velika i oni su međusobno neovisni jedan o drugom. Porastom udjela dopanda dolazi do približavanja aktivatora fotoluminescencije i prijenosa energije između luminesencijskih centara, pri čemu se energija može trošiti i u neradijativnim procesima.

Fotoluminesencijska vrpca s maksimumom na ~400 nm pripisana je luminescenciji faze ZnO, a prema istraživanjima koja su proveli Kumari i Li¹⁸⁰ nastaje tijekom radijativne rekombinacije slobodnih ekscitona. Emisijska vrpca s maksimumom na ~430 nm je prema istraživanjima koja su proveli Wang i Gao¹⁸¹ posljedica površinskih defekata prisutnih u strukturi faze ZnO. Emisijska vrpca s maksimumom na ~520 nm pripisana je intrinsičnoj luminescenciji gavitne rešetke¹⁷⁸, uzrokovane u inkombinaciji prijenosa naboja između oktaedarski koordiniranih kationa Al³⁺ i susjednih aniona O²⁻. Rezultati dobiveni fotoluminesencijskom spektroskopijom pokazuju da se polikristalni uzorci cinkovoga aluminata dopirani titanijem mogu primijeniti u različitim optoelektronim uređajima.

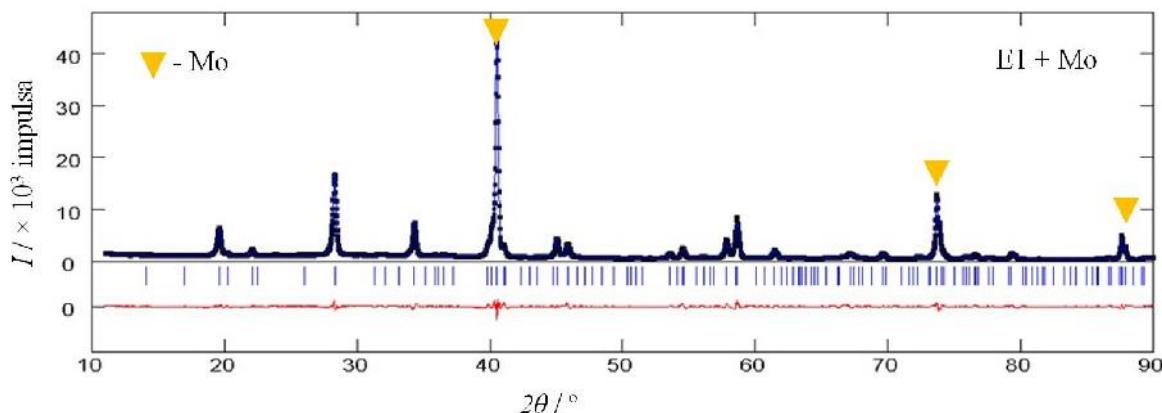
5.3. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Prije eni polikristalni uzorci istog barijevoga aluminata (BaAl_2O_4) i barijevoga aluminata dopiranoga europijem okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi prije eni uzorci imaju heksagonsku strukturu prostorne grupe⁶ $P6_3$. U uzorcima E2 je zamije ena dodatna faza, europij aluminat, AlEuO_3 (rombski sustav, prostorna grupa⁶ $Pnma$). Za sve prije ene uzorke provedeno je odreivanje i uto njavanje parametara jedini ne elije, a i c . Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio europija u uzorcima odreven PIXE spektroskopijom i vrijednosti uto njenih parametara jedini ne elije, a i c , prikazane su u tablici 19. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka E1 prikazan je na slici 54.

Tablica 19. Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio europija u uzorcima, uto njeni parametri a i c , i volumen jedini ne elije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga europijem. R_p i R_{wp} su faktori slaganja¹²¹ koji opisuju kvalitetu uto njavanja. Literaturne vrijednosti parametara a i c za isti BaAl_2O_4 prikazane su za usporedbu.

Uzorak	Udio Eu u uzorku / at.%	Faza europijem dopiranoga BaAl_2O_4	R_p	R_{wp}	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{BaAl}_2\text{O}_4^*$	0	-	-	-	10,449(1)	8,793(1)	831,41
E0	0	BA	0,061	0,081	10,4488(4)	8,7959(5)	831,66
E1	4,9(2)	BE1	0,060	0,081	10,4541(6)	8,7839(7)	831,36
E2	8,7(4)	BE2	0,062	0,082	10,4599(5)	8,7863(5)	832,51

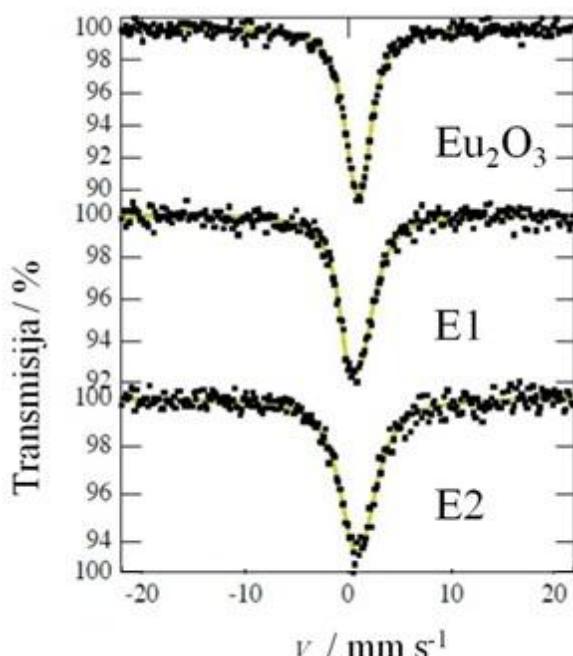
*Podatak citiran iz literature¹⁶.



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

U strukturi BaAl_2O_4 kation Ba^{2+} posjeduje koordinaciju 9, s atomskim radijusom $1,47 \text{ \AA}$. S druge strane, dopirajući europij se može ugraditi u BaAl_2O_4 kao kation^{13,77-82,84,85} Eu^{2+} ili kao kation^{17,18,75,76,83,85} Eu^{3+} . Kation Eu^{2+} u koordinaciji 9 ima radius $1,35 \text{ \AA}$, dok Eu^{3+} u koordinaciji 9 ima radius $1,120 \text{ \AA}$, pa na osnovi promjene parametara jedini ne elije barijevoga aluminata uslijed dopiranja europijem nije bilo moguće nedvosmisleno zaključiti u kojem se oksidacijskom stanju europij ugrađuje u BaAl_2O_4 , i da li pri dopiranju stvarno zamjenjuje Ba^{2+} . Da se razriješi ova dilema pristupilo se ispitivanju dopiranih uzoraka pomoću ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopije i metoda rentgenske apsorpcijske spektroskopije, XANES i EXAFS.

Rezultati dobiveni ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopijom pokazali su da su u uzorcima barijevoga aluminata dopiranoga europijem kationi europija prisutni samo u oksidacijskom stanju +3 (slika 55). Slika 55 pokazuje da uzorci E1 i E2 imaju apsorpciju pri brzini od $\sim 1 \text{ mm s}^{-1}$ što ukazuje da kationi europija u dopiranim uzorcima postoje isključivo kao Eu^{3+} . Takođe, zbog velikih kvadrupolnih interakcija signal apsorpcije dopiranih uzoraka je asimetričan i širi u usporedbi sa signalom apsorpcije spoja Eu_2O_3 .



Slika 55. ^{151}Eu Mössbauer spektri uzoraka E1-E3 i standarda Eu_2O_3 snimljeni pri temperaturi od 77 K.

Oznake uzoraka, vrijednosti izomernog pomaka, $_{izom}$, konstante kvadrupolnog vezivanja, e^2qQ , širine eksperimentalne linije, $_{exp}$, i parametra asimetrije, y, prikazane su u tablici 20.

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

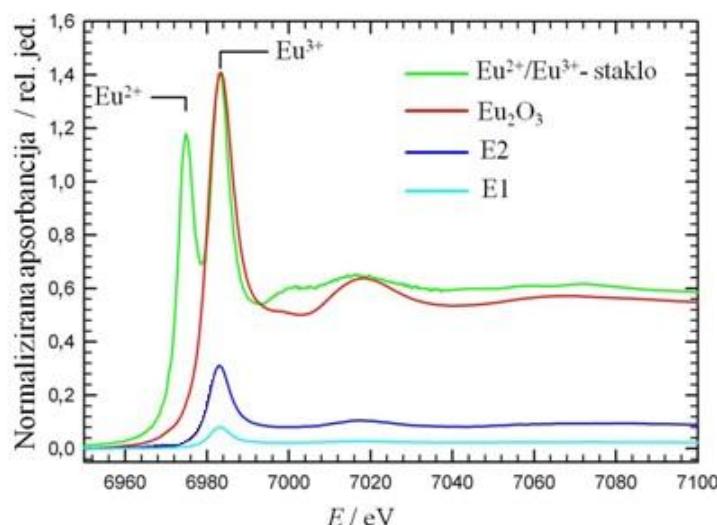
Uzorak	Udio Eu u uzorku / at.%	$_{izom}^*$ / mm s^{-1}	e^2qQ / mm s^{-1}	X_{exp} / mm s^{-1}	y
Eu_2O_3^*	-	1,01	5,20	2,40	0,57
E1	4,9(2)	0,89	8,76	2,41	0,50
E2	8,7(4)	1,11	8,44	2,39	0,53

* Vrijednost u odnosu na EuF_3 pri sobnoj temperaturi.

Apsolutne vrijednosti kvadrupolnih konstanti dopiranih uzoraka također su veće od absolutne vrijednosti kvadrupolne konstante spoja Eu_2O_3 . Takav rezultat pokazuje da se kationi Eu^{3+} nalaze u gradijentu električnog polja velike jakosti odnosno na mjestima kationa Ba^{2+} . Naime,

poznato je da u strukturi BaAl_2O_4 postoje dva kristalografski različita kationska mesta barija u koordinaciji devet¹⁶: položaj $2a$ koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O $2,86 \text{ \AA}$ i položaj $6c$ koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O $2,87 \text{ \AA}$. Unatoč injenici da su duljine veza Ba-O na tim dvama kristalografskim položajima vrlo slične, valja naglasiti da ipak postoje odstupanja koja pokazuju da na tim mjestima postoje mnogo veće duljine veza Ba-O. To su tri veze Ba-O na položaju $2a$ ($2,98 \text{ \AA}$) i pet veza Ba-O na položaju $6c$ ($2,92\text{-}3,0 \text{ \AA}$). Takav rezultat pokazuje da je raspodjela naboja aniona oko položaja $2a$ i $6c$ nepravilna i time uzrokuje gradijent električnog polja velike jakosti. Za otkrivati je da kationi Eu^{3+} na kristalografskim položajima $2a$ i $6c$ imaju velike vrijednosti kvadrupolne konstante e^2qQ . Međutim, zbog velike prirodne širine linije ^{151}Eu takvi položaji se ne mogu međusobno razlikovati.

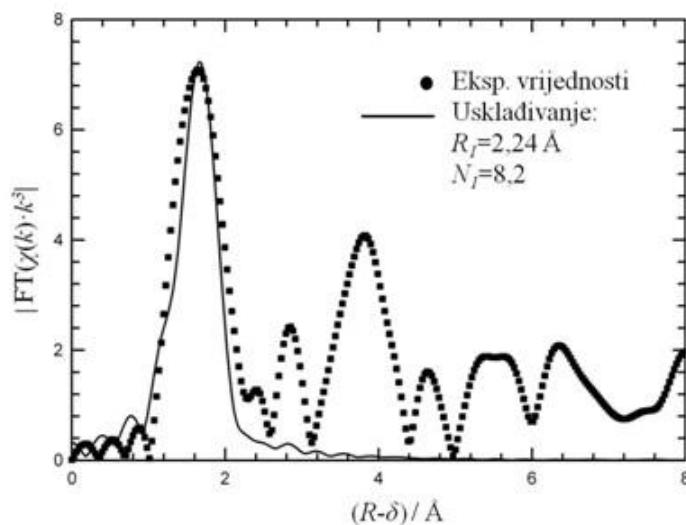
Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom potvrđeno je oksidacijsko stanje kationa dopanda, Eu^{3+} , u dopiranim uzorcima E1 i E2 te je istovremeno isključena moguća prisutnost kationa Eu^{2+} . Na slici 56 prikazani su XANES spektri dopiranih uzoraka E1 i E2, te spektri Eu_2O_3 (standard koji sadrži Eu^{3+}) i stakla (standard koji sadrži Eu^{2+} i Eu^{3+}).



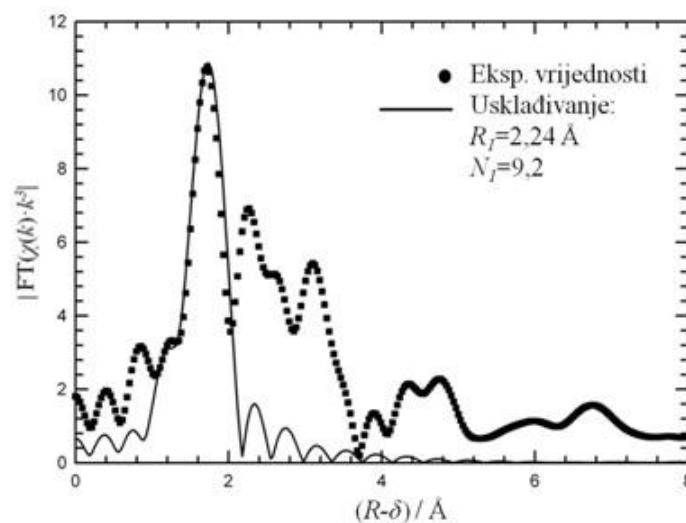
Slika 56. Usporedba XANES krivulja uzoraka E1 i E2, spoja Eu_2O_3 i stakla koje sadrži približno jednake količine kationa Eu^{2+} i Eu^{3+} .

Vidljivo je da položaj apsorpcijskog ruba za kation Eu^{2+} ima znatno nižu vrijednost energije apsorpcijskog ruba u odnosu na kation Eu^{3+} pa se njegova prisutnost lako razlučuje. Kationi Eu^{3+} posjeduju maksimalnu vrijednost apsorbancije pri energiji od 6983 eV . S druge strane, kationi Eu^{2+} imaju vrijednost maksimalne apsorbancije¹⁸² pri energiji od 6975 eV .

Eksperimentalni podatci EXAFS spektara uzoraka E1 i E2 upotrebljeni su za dobivanje vrijednosti međatomskih udaljenosti i koordinacijskih brojeva pomoću usklađivanja s teorijskim EXAFS spektrima. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teorijskih modeliranih EXAFS krivulja za uzorce E1 i E2 prikazani su na slikama 57 i 58.



Slika 57. Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak E1. Opaženi intenzitet označen je crnim točkastim kvadratima, a intenzitet za prvu koordinacijsku Eu-O ljusku crnom linijom.



Slika 58. Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak E2. Opaženi intenzitet označen je crnim točkastim kvadratima, a intenzitet za prvu koordinacijsku Eu-O ljusku crnom linijom.

U BaAl_2O_4 postoje dva mesta kationa Ba^{2+} (s koordinacijom 9) i etiri mesta kationa Al^{3+} (s koordinacijom 4). Rezultati usklađivanja EXAFS krivulja za uzorke E1 i E2 su pokazali da koordinacijski broj za prvu ljušku Eu-O u uzorku E1 iznosi $\sim 8,2$, a u uzorku E2 $\sim 9,2$ (s pogreškom od $\sim 10\%$). Obzirom da uzorak E1 nije sadržavao dodatnu fazu, to je ukazivalo da se u tom uzorku Eu^{3+} ugradio u BaAl_2O_4 na mjesto kationa Ba^{2+} . EXAFS spektar uzorka E2 (slika 58) bitno se razlikuje od EXAFS spektra uzorka E1 (slika 57), kao i vrijednost njegovog koordinacijskog broja za prvu Eu-O ljušku u odnosu na uzorak E1. Ove injenice upu uju na to da se u uzorku E2 kation Eu^{3+} nije ugradio u fazu BaAl_2O_4 , a EXAFS spektar potječe od dodatne faze (ne isto e) AlEuO_3 (s koordinacijskim brojem za prvu Eu-O ljušku većim od 9). Nažalost, u literaturi nije pronađen EXAFS spektar AlEuO_3 za usporedbu, niti je bilo moguće nabaviti uzorak AlEuO_3 . Međutim, vrijednosti ionskih radijusa pojedinih kationa s koordinacijama etiri i devet (tablica 21) te rezultati ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopije i rentgenske apsorpcijske spektroskopije ukazali su na mogunost ugradnje kationa europija Eu^{3+} u barijev aluminat na kationska mesta Ba^{2+} .

Tablica 21. Radijusi kationa Ba^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+} . Preuzeto iz literature¹⁶¹.

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

Kristalne strukture faze nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, i faze barijevoga aluminata dopiranoga europijem, (uzorak E1), BE1, utvrđene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za utvrđivanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, bila je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur¹⁶. Strukturni model za utvrđivanje strukture faze barijevoga aluminata dopiranoga europijem, BE1, modeliran je u skladu s rezultatima ^{151}Eu -Mössbauer spektroskopije i rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Model je uključivao strukturu barijevoga aluminata u kojoj kationi Eu^{3+} zaposjedaju kationska mesta Ba^{2+} te uvođe intersticijskog atoma kisika u strukturu¹⁸ radi sa uvanja ravnoteže naboja. Postupak utvrđivanja strukture dopirane faze,

BE1, uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične elije, a i c , i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri (B_{iso}). Istovremeno s utočnjavanjem kristalne strukture pomoću Rietveldove metode provedena je i analiza proširenja difrakcijskih linija. Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da su svi priručeni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja kristalne strukture faze istog barijevoga aluminata, BA i faze europijem dopiranoga barijevoga aluminata, BE1, (uzorak E1) prikazani su na slici 59 i u tablici 22.

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

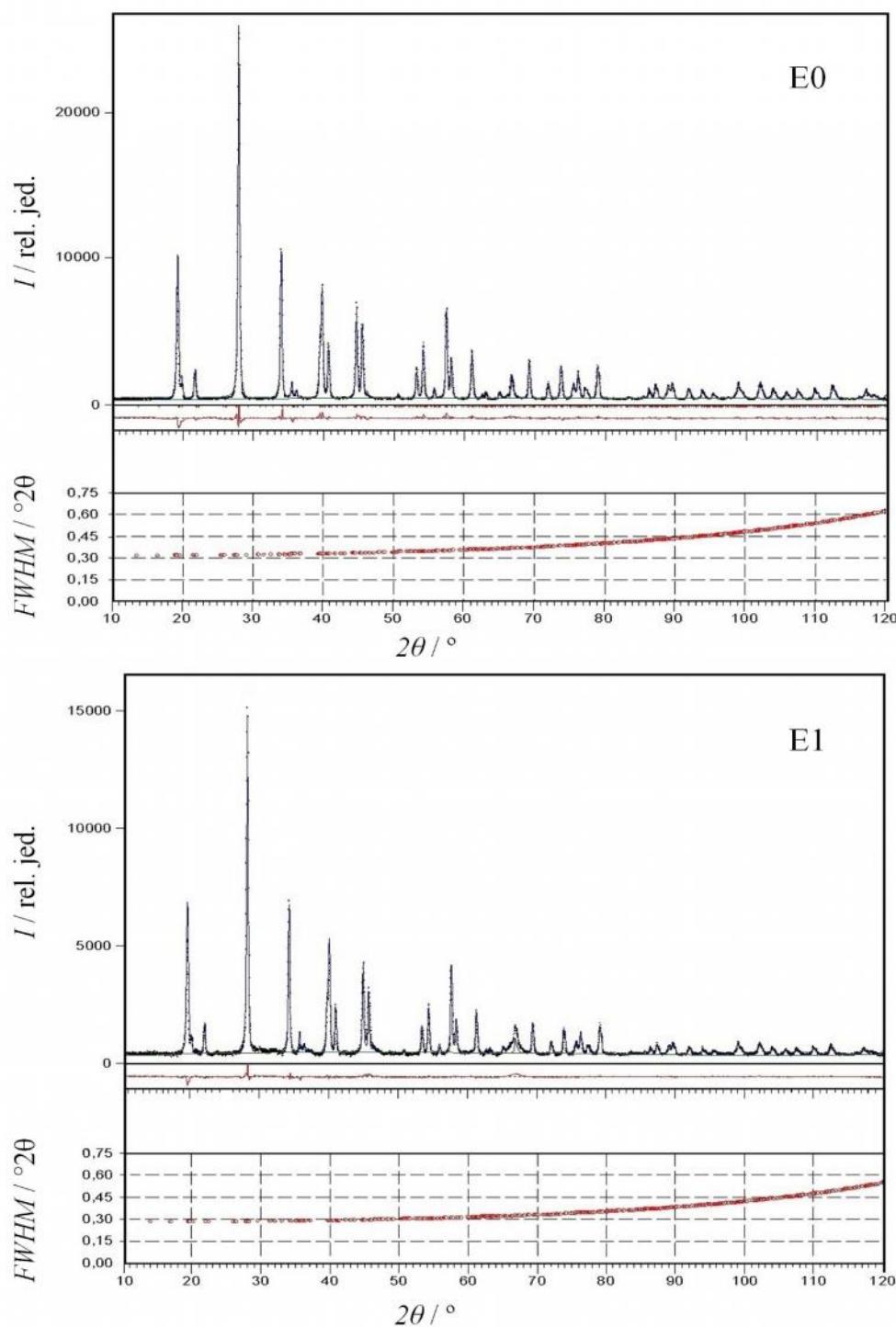
Faza	Udio Eu u fazi / at.%	R_p	R_{wp}	Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Zaposj.	x	y	z	B_{iso} / Å ²
BA	0	0,080	0,099	Ba1	2a	1,0000	0	0	1/4	0,50(2)
				Ba2	6c	1,0000	0,504(1)	0,002(2)	0,259(1)	0,50(2)
				Al1	6c	1,0000	0,159(7)	0,335(9)	0,061(10)	0,79(8)
				Al2	6c	1,0000	0,155(5)	0,330(11)	0,444(1)	0,79(8)
				Al3	2b	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,79(8)
				Al4	2b	1,0000	1/3	2/3	0,551(3)	0,79(8)
				O1	6c	1,0000	0,183(6)	0,007(11)	0,987(6)	0,82(12)
				O2	6c	1,0000	0,674(7)	0,0018(2)	0,030(5)	0,82(12)
				O3	6c	1,0000	0,4918(1)	0,169(6)	0,997(10)	0,82(12)
				O4	6c	1,0000	0,180(12)	0,503(20)	0,000(11)	0,82(12)
				O5	6c	1,0000	0,119(3)	0,304(12)	0,249(12)	0,82(12)
				O6	2b	1,0000	1/3	2/3	0,747(16)	0,82(12)
BE1	4,9(2)	0,106	0,138	Ba1	2a	1,0000	0	0	1/4	0,69(3)
				Ba2	6c	0,9347	0,504(1)	0,002(2)	0,258(2)	0,69(3)
				Eu	6c	0,0653	0,504(1)	0,002(2)	0,258(2)	0,69(3)
				Al1	6c	1,0000	0,161(8)	0,336(11)	0,060(1)	0,75(7)
				Al2	6c	1,0000	0,155(6)	0,329(13)	0,443(1)	0,75(7)
				Al3	2b	1,0000	1/3	2/3	0,941(3)	0,75(7)
				Al4	2b	1,0000	1/3	2/3	0,550(4)	0,75(7)
				O1	6c	1,0000	0,177(7)	0,002(13)	0,986(8)	1,31(11)
				O2	6c	1,0000	0,679(8)	0,001(14)	0,029(6)	1,31(11)
				O3	6c	1,0000	0,490812)	0,171(7)	1,000(13)	1,31(11)
				O4	6c	1,0000	0,178(13)	0,509(20)	0,004(14)	1,31(11)
				O5	6c	1,0000	0,119(3)	0,305(12)	0,249(17)	1,31(11)
				O6	2b	1,0000	1/3	2/3	0,738(20)	1,31(11)
				O _i	2b	0,0975	2/3	1/3	0,779(20)	1,31(11)

Vrijednosti udaljenosti metal-kisik i kuteva Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 u fazi istoga barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima Eu³⁺, BE1 (uzorak E1), prikazane su u tablici 23.

Tablica 23. Udaljenosti metal-kisik (Å) te kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 (°) u fazi istog barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima Eu³⁺, BE1 (uzorak E1).

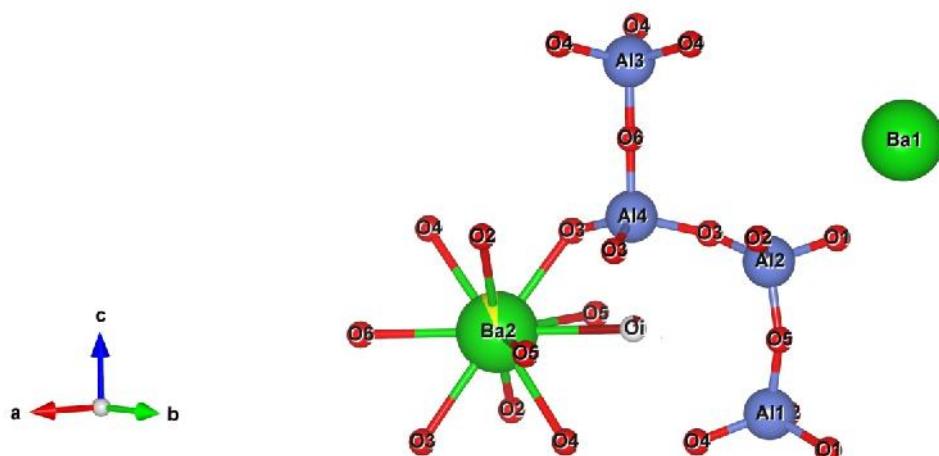
BA	Ba1 -O1 × 3	2,80(7)	Ba2 -O2 × 2	2,69(6)	Al1 -O1	1,82(9)	Al2 -O1	1,69(12)
	-O1 × 3	2,98(7)	-O3	2,77(8)	-O2	1,83(11)	-O2	1,76(9)
	-O5 × 3	2,77(8)	-O3	2,93(8)	-O4	1,74(12)	-O3	1,78(7)
	projek	2,85(7)	-O4	2,80(11)	-O5	1,70(12)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,97(10)	projek	1,77(11)		1,74(9)
			-O5 × 2	2,92(4)			projek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

Rezultati Rietveldovog uto njavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom ^{IX}[Ba²⁺] ^{IV}[Al³⁺]₂O₄. Koordinate položaja atoma (tablica 22) imale su vrijednosti bliske onima u radu Huang i sur.¹⁶ i me uatomske udaljenosti metal-kisik (tablica 23) dobro su se slagale s rezultatima istih autora.



Slika 59. Rezultat Rietveldovog uto njavanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke E0 i E1. Opaženi intenzitet oznaen je crnim tokom, a izraunati intenzitet plavom linijom. Razlike između tih dva intenziteta oznaena je crvenom linijom. Za pojedini uzorak prikazana je i promjena širine difrakcijske linije na polovici visine maksimuma ($FWHM$) s promjenom Braggovog kuta.

S druge strane, faza barijevoga aluminata dopiranoga europijem, BE1, posjeduje strukturu u kojoj kationi Eu^{3+} zaposjedaju isklju ivo kationska mjesta barija. Pri tome je nabolje uto njavanje strukture postignuto za model koji je predložio Rezende¹⁸, a koji uklju uje katione Eu^{3+} koji zaposjedaju kationska mjesta Ba_2 i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi, radi sa uvanja ravnoteže naboja (slika 60). Tako er je bila razmatrana i mogu nost ugradnje kationa Eu^{3+} na oba kationska mjesta, Ba_2 i Ba_1 , te ugradnja kationa Eu^{3+} isklju ivo na kationska mjesta Ba_1 . Obje mogu nosti uklju ivale su i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi.



Slika 60. Shema razmještaja etiriju simetrijski neekvivalentnih atoma aluminija i atomskih položaja barija u strukturi faze barijevoga aluminata dopiranog europijem, BE1.

Za uzorak E2 tako er je provedeno Rietveldovo uto njavanje. Rezultat je pokazao da uzorak sadrži 5 tež.% ne isto e AlEuO_3 . Iz ovoga slijedi da je granica ugradnje Eu^{3+} u BaAl_2O_4 svega ~5 at.-% Eu^{3+} , a iznad tog udjela Eu^{3+} postoji dvofazno podru je $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{AlEuO}_3$.

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

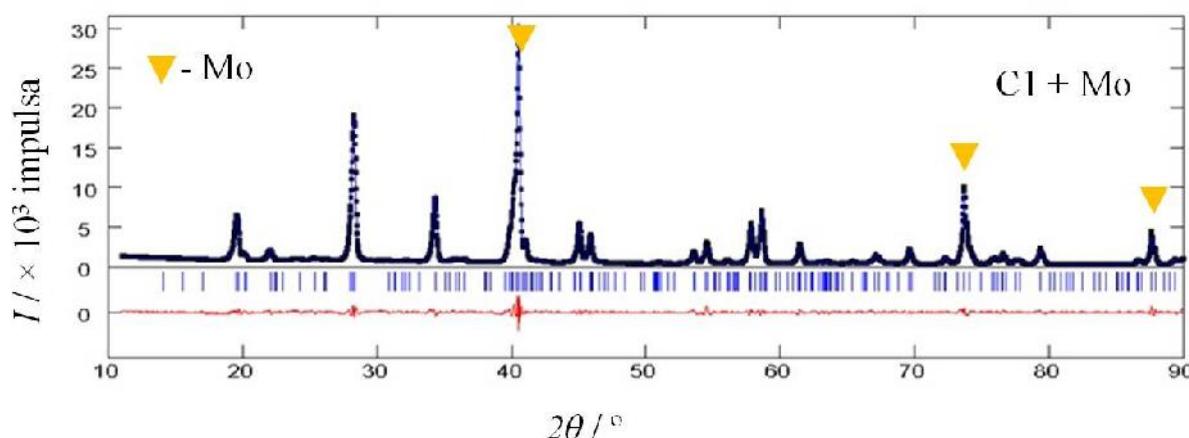
5.4. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Polikristalni uzorci istoga barijevoga aluminata, BaAl_2O_4 , i barijevoga aluminata dopiranoga kromom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da prire eni dopirani uzorci, C1 i C2, sadrže heksagonsku fazu BaAl_2O_4 prostorne grupe⁶ $P6_3$, ali i dodatnu fazu, barijev kromat, BaCrO_4 (rombski sustav, prostorna grupa⁶ $Pnma$), koja je prisutna u malom udjelu. Za sve prire ene uzorke odre eni su i uto njeni parametri jedini ne elije, a i c . Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima odre en PIXE spektroskopijom, vrijednosti uto njenih parametara a i c , te volumeni jedini ne elije faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata prikazani su u tablici 24. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 pri uto njavanju parametara jedini ne elije prikazan je na slici 61.

Tablica 24. Oznake uzoraka i faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima, uto njeni parametri a i c , i volumen jedini ne elije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga kromom. R_p i R_{wp} su faktori slaganja¹²¹ koji opisuju kvalitetu uto njavanja. Literurne vrijednosti parametara a i c za isti BaAl_2O_4 prikazane su za usporedbu.

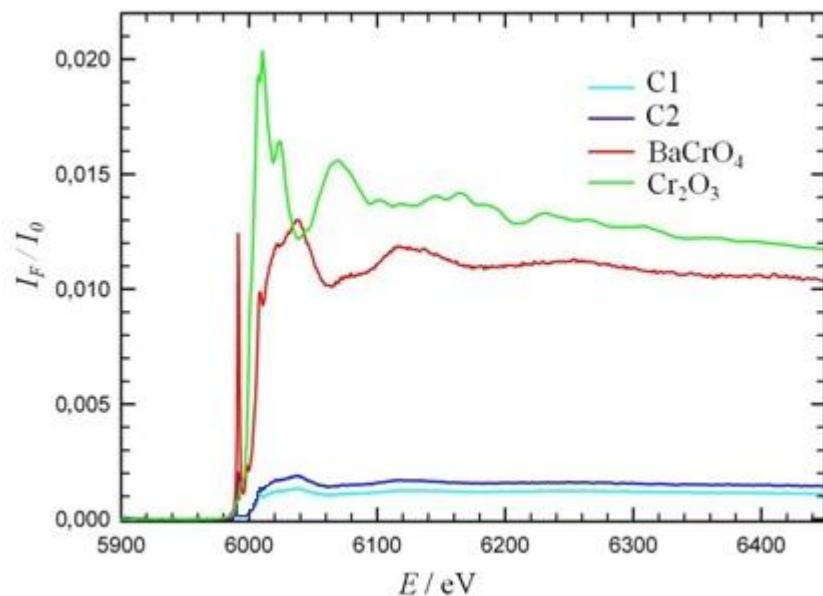
Uzorak	Udio Cr u uzorku / at.%	Faza kromom dopiranoga BaAl_2O_4	R_p	R_{wp}	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$\text{BaAl}_2\text{O}_4^*$	0		-	-	10,449(1)	8,793(1)	831,44
C0	0	BA	0,061	0,081	10,4488(4)	8,7959(5)	831,66
C1	3,2(2)	BC1	0,058	0,079	10,4539(5)	8,7954(4)	832,42
C2	6,3(3)	BC2	0,050	0,069	10,4502(5)	8,7955(6)	831,84

*Podatak citiran iz literature¹⁶.



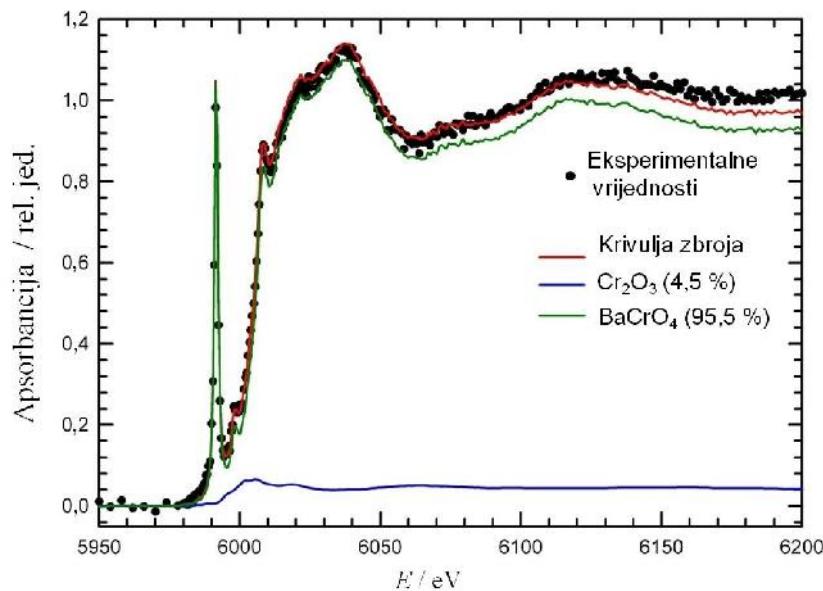
Slika 61. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 s dodanim Mo kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Mo označene su žutim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izračunatog intenziteta označena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

Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom određeno je oksidacijsko stanje i koordinacijski broj kationa kroma u uzorcima barijevoga aluminata dopiranoga kromom. U svrhu određivanja oksidacijskog stanja kroma ugrađenog u uzorce C1 i C2 snimljeni su XANES spektri dopiranih uzoraka, BaCrO₄ (standarda koji sadrži katione Cr⁶⁺) i Cr₂O₃ (standarda koji sadrži katione Cr³⁺) prikazani na slici 62.

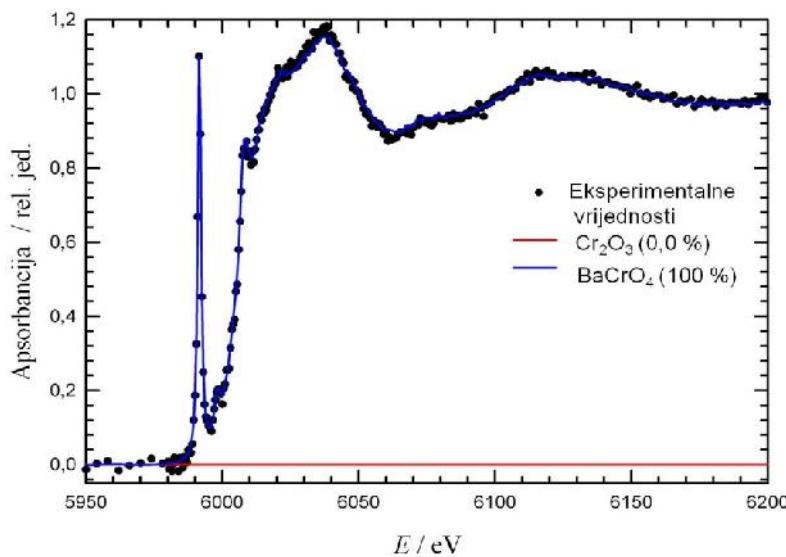


Slika 62. Usporedba XANES krivulja za uzorce C1 i C2. Na slici su prikazane i XANES krivulje za spojeve BaCrO₄ i Cr₂O₃.

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



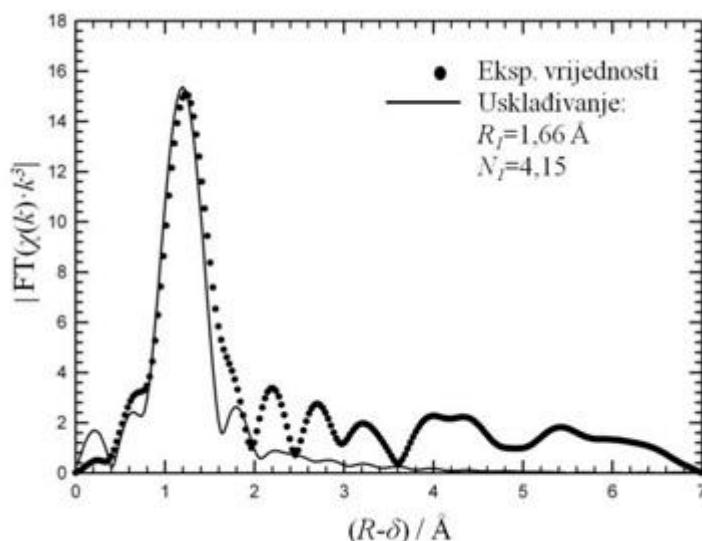
Slika 63. Rezultat uskla ivanja XANES krivulja za uzorak C1.



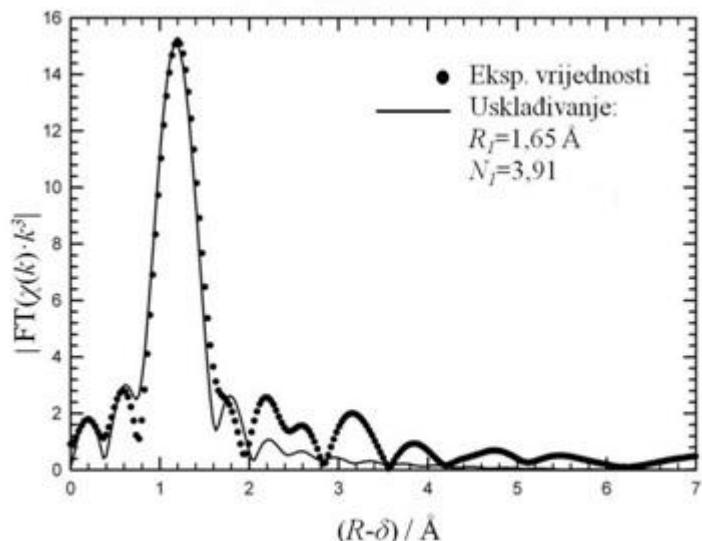
Slika 64. Rezultat uskla ivanja XANES krivulja za uzorak C2.

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

mali udio kroma u oksidacijskom stanju +3. S druge strane, uzorak C2 sadrži isklju ivo katione kroma prisutne u oksidacijskom stanju +6. Rezultati uskla ivanja eksperimentalnih i teorijskih EXAFS krivulja za uzorak C1 te za standard BaCrO₄ prikazani su na slikama 65 i 66.



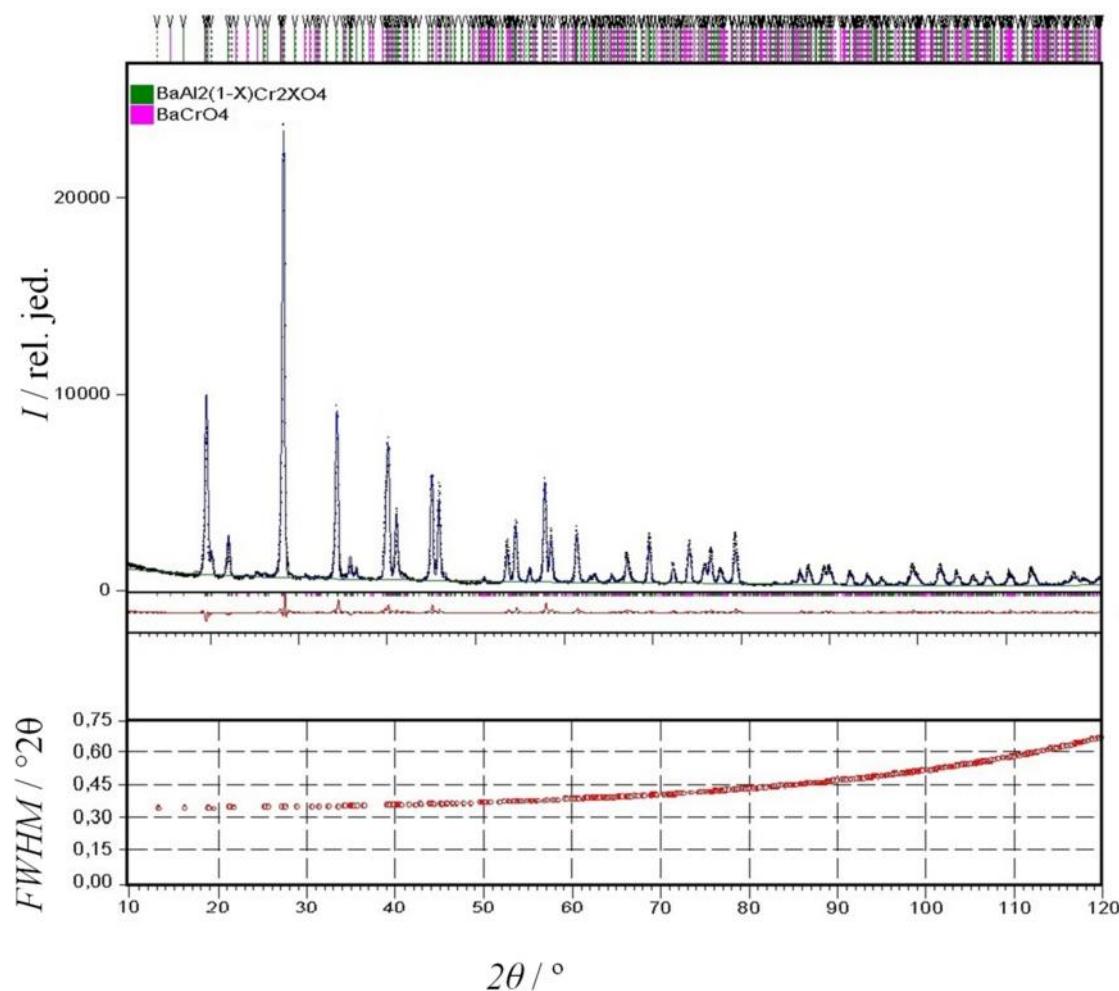
Slika 65. Rezultat uskla ivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak C1. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O lјusku crnom linijom.



Slika 66. Rezultat uskla ivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za standard BaCrO₄. Opaženi intenzitet ozna en je crnim to kama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O lјusku crnom linijom.

Detaljna analiza EXAFS spektra uzorka C1 je pokazala da se spektar može razlučiti na dva doprinosa: doprinos od kationa Cr⁶⁺ na tetraedarskim mjestima u fazi BaCrO₄ (ije je prisustvo u uzorku C1 ustanovljeno pomoću rentgenske difrakcije) te dosta manji doprinos od kationa Cr³⁺ koji su se vjerojatno ugradili u fazu BC1 na tetraedarska mjesta te faze.

Kristalne strukture istoga barijevoga aluminata, BA, i faze barijevoga aluminata dopiranoga kromom, BC1, utočnjene su Rietveldovom metodom. Po etni strukturni model korišten za utočnjavanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur¹⁶. Strukturni model za utočnjavanje strukture faze BC1, modeliran je u skladu s rezultatima rentgenske apsorpcijske spektroskopije. Model je uključivao strukturu barijevoga aluminata u kojoj kationi Cr³⁺ zaposjedaju kationska mjesta Al³⁺. Najbolji rezultat utočnjavanja strukture postignut je za model koji uključuje katione Cr³⁺ ugrađene na kationska mjesta Al4, smještene unutar tetraedra iji je volumen veći u odnosu na volumene tetraedara oko kationskih mesta Al1, Al2 i Al3. Također je razmatrana i mogućnost ugradnje kationa Cr³⁺ na kationska mjesta Al1, Al2 i Al3. U postupak utočnjavanja uključeni su i strukturni parametri za drugu (manjinsku) fazu BaCrO₄. Postupak utočnjavanja strukture faze BC1 uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične elije, *a* i *c*, i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri (*B_{iso}*). Rietveldovim utočnjavanjem određen je i težinski udio dodatne faze BaCrO₄ u uzorku C1. Opažena i izrađena difrakcijska slika uzorka C1, te grafići rezultat analize proširenja difrakcijskih linija faze BC1 prikazani su na slici 67.



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

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

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

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

Rezultati Rietveldovog uto njavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom ${}^{IX}[\text{Ba}^{2+}] {}^{IV}[\text{Al}^{3+}]_2\text{O}_4$. S druge strane, faza barijevoga aluminata dopiranoga kationima Cr^{3+} , BC1, ima strukturu u kojoj kationi Cr^{3+} zaposjedaju isklju ivo kationska mjesta aluminija. Ovaj rezultat je u skladu s radom Ikede i sur.¹⁸³ u kojem je ustanovljeno da se kation Cr^{3+} može na i i u tetraedarskom okruženju, a u tom slu aju ima radijus veli ine 0,47-0,53 Å. U prilog ovom rezultatu ide i injenica da su parametri jedini ne elije za uzorak BC1 ve i od parametara elije istoga BaAl_2O_4 što je o ito posljedica ugradnje kationa Cr^{3+} na mjesto manjeg kationa Al^{3+} (radijus

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

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

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

Rezultati Rietveldovog uto njavanja su pokazali da se u dopiranu fazu BC1 ugradilo ~2,0 at.% Cr^{3+} supstitucijski zamjenjuju i Al^{3+} na mjestu Al4. S druge strane, rezultati Rietveldovog uto njavanja su pokazali da se kationi Cr^{3+} uopće nisu ugradili u fazu BC2 uzorka C2 već je cijela količina kroma u oksidacijskom stanju Cr^{6+} ugravirana u dodatnu fazu BaCrO_4 . Udio dodatne faze BaCrO_4 , u uzorcima C1 i C2: 2,36 težina % u uzorku C1 i 5,01 težina % u uzorku C2. Analiza proširenja difrakcijskih linija za fazu BC1 i BC2 provedena Rietveldovom metodom pokazala je da su prirođeni uzorci C1 i C2 nanokristalni. Dopiranje kationima Cr^{3+} (tj. uvođenje defekata u strukturu BaAl_2O_4) uzrokovalo je neznatno smanjenje veličine kristalita faze BC1 na vrrijednost od 30,5(1) nm i porast naprezanja kristalne rešetke

na vrijednost 0,20(2) %. Veli ina kristalita i naprezanje kristalne rešetke faze BC2 nisu se mijenjali u odnosu na isti BaAl₂O₄ što je dodatni dokaz da se krom nije ugradio u fazu BC2 uzorka C2.

§ 6. ZAKLJUČAK

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

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

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

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

Pomoć u ^{151}Eu -Mössbauer i XANES spektroskopije mjerene na Eu L_3 -ruba utvrđeno je da je u dopiranim uzorcima europij prisutan isključivo kao kation Eu^{3+} . EXAFS spektroskopija je ukazala da se europij uspješno ugradio samo u uzorak s 4,9 at.% Eu. Utočnjavanje kristalne strukture tog uzorka pomoć u Rietveldove metode pokazalo je da se kation Eu^{3+} ugradio u polaznu strukturu BaAl_2O_4 supstitucijski zamjenjujući kation Ba^{2+} s koordinacijom 9. Pri tome su se parametri jedini neelijevi vrlo malo promijenili: parametar a je porastao s 10,4488(4) na 10,4541(6), a parametar c se smanjio s 8,7959(5) na 8,7839(7). Ovaj dvojaki karakter promjene parametara jedini neelijevi uzrokovani su zamjenom većeg kationa Ba^{2+} s manjim kationom Eu^{3+} i istovremenom ugradnjom dodatnog, intersticijskog, kisika u strukturu radi sa uvanja ravnoteže naboja. Pri tome se povećao kooordinacijski poliedar oko mesta Ba2, dok se smanjio kooordinacijski poliedar oko mesta Ba1 i kooordinacijski tetraedar oko mesta Al4. Pri dopiranju, karakteristični kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 nisu doživjeli promjenu. U uzorcima dopiranima s udjelom većim od 4,9 at.% Eu izlazi se dodatna faza EuAlO_3 , pa se može zaključiti da je granica ugradnje europija u BaAl_2O_4 ~5 at.% Eu (u odnosu na Ba). Difrakcijske linije uzorka su bile proširene. Analiza difrakcijskih linija pomoć u Rietveldove metode je pokazala porast veličine kristalita uslijed dopiranja s Eu, od 30,7(1) nm za isti BaAl_2O_4 na 35,7(1) nm za uzorak dopiran s 4,9(2) at.% Eu. Istovremeno, naprezanje kristalne rešetke je poraslo s ugradnjom Eu, od 0,02(1) za isti BaAl_2O_4 na 0,17(1) % za uzorak dopiran s 4,9 at.% Eu.

Uzorci barijevoga aluminata (BaAl_2O_4) dopiranoga s 0, 3,2 i 6,3 at.% Cr (u odnosu na Al) također su imali heksagonsku strukturu prostorne grupe $P6_3$. Jedini neelijevi je blago porasla pri udjelu od 3,2 at% Cr, dok je za uzorak sa 6,3 at% Cr bila gotovo jednaka (u granicama pogrešaka parametara a i c) jedini neelijevi istog barijevoga aluminata. Dopirani uzorci su sadržavali i neistočnu fazu BaCrO_4 . XANES spektroskopija mjerena na Cr K -rubi je pokazala da uzorak s 3,2 at.% Cr sadrži katione Cr^{6+} i Cr^{3+} , s time da su kationi Cr^{6+} bili dominantni, dok su u uzorku s 6,3 at.% Cr bili prisutni samo kationi Cr^{6+} . EXAFS spektroskopija je ukazala da kationi kroma u dopiranim uzorcima imaju koordinaciju ~4, te da se krom uspješno ugradio u fazu barijevoga aluminata jedino u uzorku s 3,2 at.% Cr. Pomoć u Rietveldovog utičnja njavanja strukture tog uzorka ustanovljeno je da se krom ugradio kao kation Cr^{3+} u fazu BaAl_2O_4 samo u udjelu od 2,0(2) at.% Cr (u odnosu na Al) supstitucijski zamjenjujući kation Al^{3+} na položaju Al4. Preostali udio kroma u uzorku je u formiranju 2,36 težine neistočne BaCrO_4 s kationima Cr^{6+} . Blagi porast jedini neelijevi

barijevoga aluminata pri dopiranju uzrokovani su malim povećanjem koordinacijskog tetraedra oko mesta Al₄ na koje se ugradio Cr³⁺, te malim povećanjem koordinacijskog poliedra oko mesta Ba₂. Karakteristični kutevi Al₁-O₅-Al₂ i Al₃-O₆-Al₄ nisu doživjeli promjenu pri dopiranju kromom. Difrakcijske linije svih priravnih uzoraka bile su proširene što je ukazivalo da su uzorci nanokristalni. Analiza proširenja difrakcijskih linija Rietveldovom metodom je pokazala smanjenje veličine kristalita uslijed dopiranja kromom, od 30,7(1) nm za isti BaAl₂O₄ na 30,2(1) nm za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) at.% Cr. Naprezanje kristalne rešetke se povećava s nivoom dopiranja, od 0,02(1) % za isti BaAl₂O₄ na 0,20(1) % za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) % at.% Cr.

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

§ 7. LITERATURNI IZVORI

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Martina Vranki

Adresa: Bregovita 128, Brdovec, 10291 Prigorje Brdove ko

E-mail: mvrankic@irb.hr

Datum rođenja: 26.10.1980.

Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska

Nacionalnost: Hrvatica

Obrazovanje

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

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

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

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

Radno iskustvo

Svibanj, 2009.–

Znanstvena novakinja u Laboratoriju za tanke filmove, Zavod za fiziku materijala, Institut "Ruđer Bošković" (IRB), Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb.

Rujan, 2006. – svibanj, 2009.

Profesorica fizike u Poštanskoj i telekomunikacijskoj školi, Kennedyjev trg 9, 10000 Zagreb.

Veljača, 2006. – rujan, 2006.

Profesorica fizike u Osnovnoj školi Ivana Perkovca, Zagrebačka 30, 10292 Šenkovec.

Lipanj, 2006. – lipanj, 2008.

Suradnica u Pučkom otvorenom učilištu Zagreb, Ulica grada Vukovara 68, 10000 Zagreb.

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

Znanstveni interes: difrakcija u polikristalnom materijalu, utvrdjivanje strukture Rietveldovom metodom, kristalografska, nanomaterijali, anorganski spojevi, keramike

Sudjelovanja na radionicama, školama i te ajevima

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

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

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

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

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

Strani jezici

Engleski jezik (iskusni korisnik).

Njemački jezik (temeljni korisnik).

Sudjelovanja u radu tijela Instituta Ruđer Boškovića

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

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

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

Organizacione vještine

Članica Organizacionog odbora znanstvenog skupa *22nd Croatian-Slovenian Crystallographic meeting*, Biograd 2013. (2012. –).

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

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

Učlanstva

Hrvatska udruženja kristalografa.

Hrvatska kristalografska zajednica.

Nagrade

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

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u Current Contents asopisima

1. M. Vranki , K. Žagar, M. Bijeli , J. Popovi , B. Gržeta, S. Kurajica, Microstructure of sol-gel derived Mn-doped gahnite: correlation of TEM and XRD investigations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75** (2014) 1240-1244.
2. J. Popovi , M. Vranki , M. Juri , Tuning the Microstructure of -Ba₄Nb₂O₉ Polymorph Prepared from Single-Molecular Precursor, *Crystal growth & design* **13** (2013) 2161-2165.
3. M. Vranki , B. Gržeta, V. Mandić , E. Tkalec, S. Milošević , M. Čeh, B. Rakvin, Structure, microstructure and photoluminescence of nanocrystalline Ti-doped gahnite, *J. Alloys compd.* **543** (2012) 213-220.
4. J. Popovi , B. Gržeta, B. Rakvin, E. Tkalec, M. Vranki , S. Kurajica, Partial inverse spinel structure of manganese-doped gahnite: XRD and EPR spectroscopy studies, *J. Alloys compd.* **509** (2011) 8487-8492.
5. R. Beuc, M. Movre, B. Horvati , M. opor, S. Vdovi , A. Nevesyan, T. Varzhapetyan G. Pichler, RbCs bands observation and interpretation, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **88** (2007) 111-115.

Znanstveni radovi u drugim asopisima

1. D. Završnik, E. Veljovi , A. Bajrovi , M. Vranki , B. Gržeta, A. Osmanovi , S. Špirtovi -Halilovi , S. Muratovi , Thermal and crystallographic characteristics of synthesized xanthen-3-one derivatives, *Bulletin of the chemists and technologists of Bosnia and Herzegovina* **40** (2013) 31-34.

Kongresna prioprija koja citiraju Current Contents asopisi

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

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

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

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. V. Mohaček Grošev, A. Maksimović, **M. Vranki**, V. Dananić, Istraživanje porijekla luminescentnih vrpcu u ganitu ($ZnAl_2O_4$) dopiranom titanom, *Osmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 2013. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
2. **M. Vranki**, B. Gržeta, S. Bosnar, A. Šarić, Structural study of Cr-doped barium aluminate, *22nd Croatian-Slovenian crystallographic meeting*, Biograd, Hrvatska, 2013. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
3. J. Popović, M. Jurić, L. Androš, A. Šantić, K. Molanov, **M. Vranki**, Nanocrystalline metal oxides: synthesis, characterization and application, *22nd Croatian-Slovenian crystallographic meeting*, Biograd, Hrvatska, 2013. (plenarno predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
4. **M. Vranki**, B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandić, E. Tkalec, S. Milošević, M. Čeh, B. Rakvin, Structural properties and photoluminescence of nanocrystalline gahnite doped with titanium, *5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience*, Budapest, Mađarska, 2012. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
5. **M. Vranki**, B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandić, E. Tkalec, S. Milošević, M. Čeh, B. Rakvin, Structure and microstructure of Ti-doped gahnite, *21st Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Pokljuka, Slovenija, 2012. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
6. **M. Vranki**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalec, S. Kurajica, Structural study of nanocrystalline Ti-doped gahnite, *44th Course, The Power of Powder Diffraction* Erice, Italija, 2011. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
7. **M. Vranki**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalec, S. Kurajica, Manganese incorporation in gahnite, *20th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Baška, Hrvatska, 2011. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
8. **M. Vranki**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalec, S. Kurajica, Structural properties of titanium doped gahnite, *19th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Strunjan, Slovenija, 2010. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).