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/urn:nbn:hr:217:313364

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Martina Vrankić

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 Vrankić

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 Vrankić

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

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Biserka Gržeta

Zagreb, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Martina

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

Sadržaj

SAŽETAK IX
ABSTRACT X

§ 1. UVOD 1

§ 2. LITERATURNI PREGLED 4

2.1. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata 4
2.2. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom 15
2.3. Pregled strukturnih istraživanja spinelnih spojeva dopiranih titanijem 18
2.4. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata 23
2.5. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem 31
2.6. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom 41

§ 3. TEORIJSKA OSNOVICA 45

3.1. Osnove korištenih metoda 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 utočnjavanje parametara jedinične ćelije polikristalnog materijala 50
3.2.2. Utočnjavanje 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 pobuđene česticama 65
3.5. Elektronska paramagnetska rezonancija 66
3.6. Mössbauerova spektroskopija 68
3.7. Rentgenska apsorpcijska spektroskopija ..... Error! Bookmark not defined.

3.8. Difuzna reflektancijska spektroskopija 71
3.9. Fotoluminescencijska spektroskopija……..72

§ 4. EKSPERIMENTALNI DIO..... 74

4.1. Materijali i metode korišteni u istraživanju cinkovoga aluminata dopiranoga manganom74
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 europijem79
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. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom 84
5.2. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem.....1100
5.3. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem.....113
5.4. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom.....123

§ 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 Vrankić

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 pomoću rentgenske difrakcije. Rietveldovom metodom su utočnjene 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
Ocjenitelji: 1. Dr.sc. Dubravka Matković-Čalogović, red. prof., PMF, Zagreb
2. Dr.sc. Biserka Gržeta, zn. savj., IRB, Zagreb
3. Dr.sc. Ivan Vicković, red. prof., Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek
4. (Zamjena) Dr. sc. Biserka Prugovečki, izv. prof., PMF, Zagreb

Rad prihvaćen: 10. rujna 2014.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

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

Martina Vrankić

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 dopand 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 dopand cations act as defects in the crystal structure lattice.

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

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

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

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

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

Cinkov aluminat, $ZnAl_2O_4$, poznat je kao mineral ganit, a također kao keramički i katalitički materijal[1,2] te poluvodič širokog energijskoga procijepa[3] (~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 kubičnom sustavu, u prostornoj grupi[6] $Fd\bar{3}m$. Na visokim temperaturama $ZnAl_2O_4$ posjeduje mali stupanj inverzije[7] spinelne strukture, u kojoj kationi Zn^{2+} i Al^{3+} zaposjedaju oba raspoloživa kationska mjesta spinelne strukture. Pri dopiranju cinkovoga aluminata dopirajući kationi također mogu zauzimati oba kationska mjesta spinelne strukture što ovisi o njihovoj vrsti, naboju i udjelu. Materijali spinelne strukture dopirani kationima titanija trenutno izazivaju značajan interes zbog svoje primjene kao aktivni mediji[5,8-10] u laserima čvrstog stanja. Međutim, u literaturi uopće nema podataka o dopiranju $ZnAl_2O_4$ kationima titanija.

Barijev aluminat, $BaAl_2O_4$, je materijal sa širokim energijskim procijepom[11] (~5 eV) pa ima široku tehnološku primjenu u području elektronike. Dopiran 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 znakova[14]. Barijev aluminat posjeduje heksagonsku strukturu[15] tipa popunjenog tridimita. Pri sobnoj temperaturi kristalizira u prostornoj grupi $P6_3$ i ponaša se kao feroelektrik, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u paraelektričnu fazu koja kristalizira u prostornoj grupi $P6_322$[16]. Optička svojstva $BaAl_2O_4$ 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 $BaAl_2O_4$ izvedena su posredno iz rezultata optičkih mjerenja[17] i izračuna energije potrebne za stvaranje čvrste otopine dopanda u matrici[18]. S druge strane, jedini dostupni literaturni podatci o dopiranju $BaAl_2O_4$ kationima prijelaznih metala odnose se na provedena ispitivanja morfologije i optičkih svojstava $BaAl_2O_4$ dopiranog kationima[19] Cr^{3+}. U literaturi nema navedenih istraživanja strukture opisanog sustava.

Cilj ovog rada je eksperimentalnim metodama strukturno rasvijetliti mehanizam ugradnje kationa mangana i titanija u cinkov aluminat pri dopiranju, te mehanizam ugradnje kationa europija i kroma u barijev aluminat. Navedeni dopirani materijali teško se mogu prirediti u obliku 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 nanočestični uzorci cinkovoga aluminata dopirani kationima mangana i titanija priređeni su pomoću metode sol-gel, a nanočestični uzorci barijevoga aluminata priređeni su pomoću hidrotermalne metode. Točan kemijski sastav svih priređenih uzoraka određen je pomoću rentgenske spektroskopije uz korištenje metode PIXE (*engl.* Particle Induced X-ray Emission). Uzorci su strukturno okarakterizirani pomoću rentgenske difrakcije u prahu pri sobnoj temperaturi. Kristalne strukture priređenih praškastih uzoraka utočnjene su pomoću Rietveldove metode[20]. Rietveldovom metodom se na temelju početnog modela kristalne strukture ispitivanog materijala računa teorijska difrakcijska slika, koja se potom usklađuje s eksperimentalnom difrakcijskom slikom tog materijala uz korištenje metode najmanjih kvadrata. Ovim usklađivanjem dolazi se do utočnjene kristalne strukture materijala. Oksidacijska stanja kationa mangana i titana u uzorcima, te njihovo lokalno okruženje u strukturi određeni su elektronskom paramagnetskom spektroskopijom.

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

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

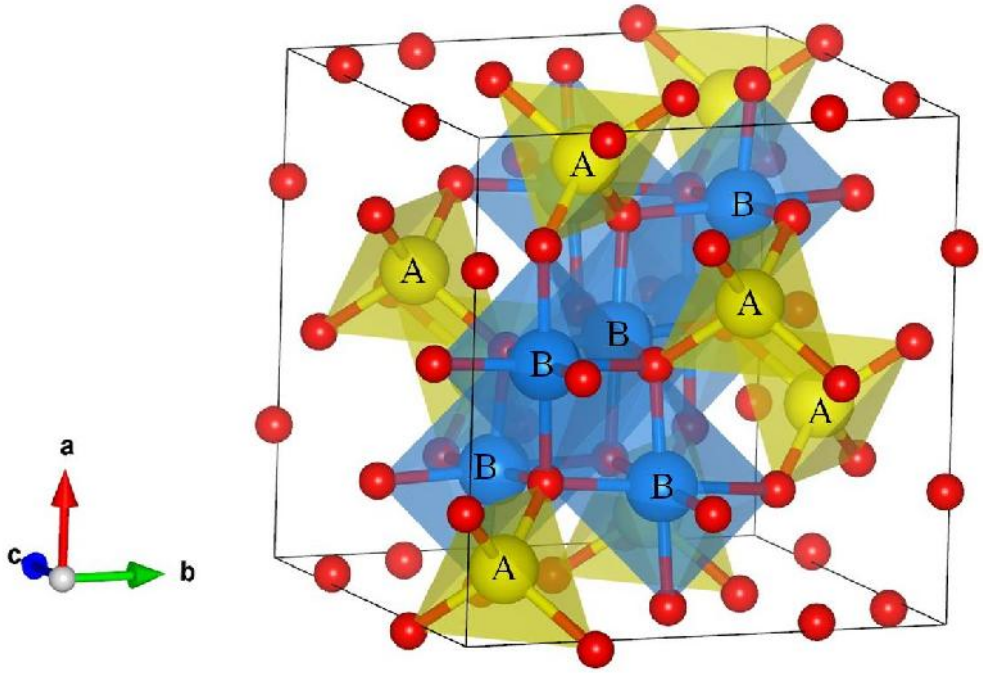
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Pregled strukturnih istraživanja cinkovoga aluminata

Cinkov aluminat, $ZnAl_2O_4$, poznat je pod mineraloškim nazivom ganit. Prvi put se spominje 1807. godine u radu Murraya[21] koji ga opisuje kao novi mineral iz rudnika Gökum u Švedskoj, a ime je dobio po švedskom kemičaru i mineralogu Johannu Gotliebu Gahnu (1745–1818). Tijekom godina pokazao se kao tehnološki važan materijal visoke kemijske i termičke stabilnosti[22], te visoke mehaničke otpornosti[23]. Ganit je poluvodič širokog energijskog procijepa[3] od ~3,9 eV, transparentan je za valne duljine veće od ~320 nm pa se koristi u različitim optoelektroničkim uređajima koji rade u ultraljubičastom spektralnom području[24]. Dopiran kationima nekih prijelaznih metala (Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}), ili kationima rijetkih zemalja, poprima svojstvo luminescencije te se može primijeniti kao katodoluminescentni[4] 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 keramički materijal[25]. 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 često pokazuju izvrsna električna i magnetska svojstva[26] pa se primjenjuju u tehnologiji supervodiča[27,28], magnetskih jezgara[29,30] i visokofrekventnih uređaja[30].

Mineral spinel ima kubičnu kristalnu strukturu s parametrom jedinične ćelije a=8,086 Å, koju su neovisno riješili Bragg[31] i Nishikawa[32]. Spineli kristaliziraju u kubičnom sustavu u prostornoj grupi[6] $Fd\overline{3}m$ ($F^4_{1/d}\,\overline{3}_{2/m}; O^7_h$; br. 227). Jedinična ćelija 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 ćelija 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 jedinične ćelije spinela, *a*. Periodičnost podrešetke oktaedarski koordiniranih trovalentnih kationa B^{3+} također je jednaka parametru *a*. Koordinacijski tetraedri kationa A^{2+} međusobno su izolirani, ali dijele vrhove sa

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



Slika 1. Shematski prikaz jedinične ćelije spinela opće formule AB_2O_4 uz korištenje atomskih položaja za $MgAl_2O_4$ iz literature[31].

Opis atomskih položaja u spinelnoj strukturi ovisi o izboru ishodišta jedinične ćelije unutar prostorne grupe $Fd\bar{3}m$. Za ishodište jedinične ćelije može se odabrati položaj s točkastom simetrijom $\bar{4}3m$ (položaj kationa A^{2+} ili tetraedarske praznine), ili položaj s točkastom simetrijom $\bar{3}m$ (položaj kationa B^{3+} ili oktaedarske praznine). Tablica 1 prikazuje kristalografske položaje iona i praznih mjesta duž prostorne dijagonale u jediničnoj ćeliji za navedene moguće odabire ishodišta. Položaji su označeni prema Wyckoffovoj notaciji[33]. U literaturi je uobičajeno da se za ishodište jedinične ćelije 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 ćelije prikazane su u tablici 2.

Tablica 1. Razmještaj kristalografskih mjesta duž prostorne dijagonale u jediničnoj ćeliji spinela za četiri moguća odabira ishodišta. Preuzeto iz literature[34].

Frakcijske koordinate duž prostorne dijagonale jedinične ćelije	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	8*a*	Kation A	Tetr. praznina	16*c*	Kation B	Okt. praznina
⅛, ⅛, ⅛	16*c*	Okt. praznina	Kation B	8*a*	Tetr. praznina	Kation A
¼, ¼, ¼	8*a*	Kation A	Tetr. praznina	32*e*	Anion X	Anion X
⅜, ⅜, ⅜	32*e*	Anion X	Anion X	8*b*	Kation A	Tetr. praznina
½, ½, ½	8*b*	Tetr. praznina	Kation A	16*d*	Okt. praznina	Kation B
⅝, ⅝, ⅝	16*d*	Kation B	Okt. praznina	8*b*	Kation A	Tetr. praznina
¾, ¾, ¾	8*b*	Tetr. praznina	Kation A	32*e*	Anion X	Anion X
⅞, ⅞, ⅞	32*e*	Anion X	Anion X	8*a*	Tetr. praznina	Kation A

Tablica 2. Frakcijske koordinate položaja iona za odabir ishodišta jedinične ćelije spinela na položaju sa simetrijom $\bar{4}3m$, odnosno na položaju sa simetrijom $\bar{3}m$. Preuzeto iz literature[34].

Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Frakcijske koordinate položaja iona	
		Ishodište sa simetrijom $\bar{4}3m$ (na položaju kationa A)	Ishodište sa simetrijom $\bar{3}m$ (na položaju okt. praznine)
Kation A	8*a*	0, 0, 0	⅛, ⅛, ⅛
Kation B	16*d*	⅝, ⅝, ⅝	½, ½, ½
Anion X	32*e*	*u*, *u* ,*u*	*u*, *u*, *u*

U slučaju ganita, uzimajući ishodište jedinične ćelije na položaju sa simetrijom $\bar{3}m$, dvovalentni kationi Zn^{2+} zaposjedaju tetraedarske položaje 8*a* s frakcijskim koordinatama (⅛, ⅛, ⅛), dok trovalentni kationi Al^{3+} zaposjedaju oktaedarske položaje 16*d* s frakcijskim koordinatama (½, ½, ½). Položaj aniona O^{2-} (Wyckoffov položaj 32*e*) 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 jedinične ćelije, *a* i parametru položaja aniona, *u*. Uz izbor ishodišta jedinične ćelije na položaju $\bar{4}3m$, međuatomske udaljenosti metal-kisik dane su izrazima[34]:

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

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

a uz izbor ishodišta jedinične ćelije na položaju $\bar{3}m$, s izrazima:

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

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

Za $u_{\bar{4}3m} = 0{,}3875$, odnosno za $u_{\bar{3}m} = 0{,}2625$, veze $(\text{M-O})_{\text{tetr.}}$ i $(\text{M-O})_{\text{okt.}}$ su jednake. U slučaju savršenog kubičnog gustog pakiranja, $(\text{M-O})_{\text{tetr.}} = \frac{\sqrt{3}}{8}a = 0{,}216506\ a$, dok je $(\text{M-O})_{\text{okt.}} = \frac{1}{4}a = 0{,}250\ a$. Tada volumen tetraedarskog mjesta iznosi $V_{\text{tetr.}} = 0{,}0052\ a^3$, a volumen oktaedarskog mjesta iznosi $V_{\text{okt.}} = 0{,}0208\ a^3$. Porastom vrijednosti parametra položaja aniona, *u* na vrijednosti veće od idealnih, dolazi do udaljavanja aniona od kationa na tetraedarskom mjestu duž smjera [111]. To dovodi do porasta volumena tetraedarskih mjesta na račun volumena oktaedarskih mjesta. 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 strukture[35] i kemijske formule AB_2X_4: 2-3 spineli, 4-2 spineli i 6-1 spineli. U prvoj skupini spinela manjinski kation A je dvovalentan a većinski kation B trovalentan (npr. $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnAl_2S_4$). U drugoj skupini manjinski kation A je četverovalentan, a većinski kation B dvovalentan (npr. $TiFe_2O_4$, $TiZn_2O_4$), dok je u trećoj skupini manjinski kation A šesterovalentan, a većinski kation B jednovalentan (npr. WNa_2O_4, $MoNa_2O_4$).

Pored normalne spinelne strukture, mnogi spineli pokazuju određeni stupanj neuređenosti[36-38] kationa u strukturi što su prvi uočili Barth i Posnjak. Verwey i Heilmann[39] opisuju slučajeve neuređenosti kationa u strukturi uvodeći pojmove "normalni" spinel, "inverzni" spinel i parametar inverzije, δ. U normalnim spinelima tetraedarska mjesta su zaposjednuta isključivo manjinskim kationima A, a oktaedarska mjesta isključivo većinskim kationima B. U inverznim spinelima dolazi do određenog stupnja neuređenosti kationa koji se opisuje pomoću parametra inverzije[39], δ, a definira se kao udio većinskih kationa B na tetraedarskim kationskim mjestima. Na taj način generalna formula spinela može se pisati u obliku:

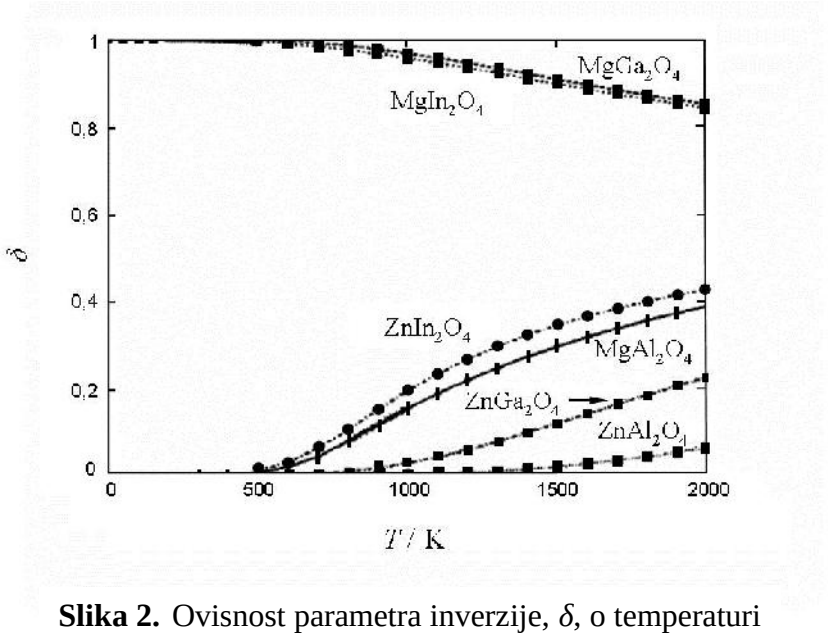
$$^{\text{IV}}[A_{1-\delta}B_{\delta}]\ ^{\text{VI}}[B_{2-\delta}A_{\delta}]X_4.$$

Pri tome, prva zagrada predstavlja prosječno zaposjednuće tetraedarskih mjesta (koordinacijski broj IV), a druga zagrada predstavlja prosječno zaposjednuće oktaedarskih mjesta (koordinacijski broj VI). Parametar inverzije može poprimiti vrijednost od δ=0 do δ=1. Za normalnu spinelnu strukturu, parametar inverzije je δ=0; za slučajni raspored kationa, δ=⅔=0,66; za potpuno inverznu spinelnu strukturu, δ=1. U potpuno inverznim spinelima s δ=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 često koristi i za spinele s $0<\delta<0,66$, dok se za spinele s $\delta>0,66$ 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 rasvijetlio utjecaj različitih faktora na razmještaj kationa u tim spojevima. Naime, ustanovljeno je da spineli nemaju samo jedan jedini mogući razmještaj kationa u strukturi, već da je on promjenljiv i općenito ovisi o tri strukturna parametra[34]: parametru položaja aniona (u), parametru jedinične ćelije (a) i parametru inverzije (δ), koji nadalje ovise o više čimbenika. Položaj aniona, u, mijenja se u skladu s omjerom radijusa kationa na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu, r_A/r_B. Duljine veza kation-anion na tetraedarskom i oktaedarskom mjestu međusobno se prilagođavaju promjenom parametra u sve dok se ne postigne da volumeni kationskih mjesta najbolje odgovaraju prisutnim kationima. Parametar jedinične ćelije spinela, a, mijenja se proporcionalno sa srednjim radijusom kationa u spinelu koji je dan s izrazom: $\bar{r} = 0,33r_A + 0,67r_B$.

Glavni čimbenici koji utječu na parametar inverzije spinelne strukture, δ, jesu[40]: (*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, δ, raste s porastom temperature, dok se za inverzne spinele smanjuje. Na slici 2 prikazana je ovisnost parametra inverzije, δ, o temperaturi za odabrane 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, *δ*, o temperaturi za odabrane spinele. Preuzeto iz literature[7].

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 spinela[34]: za približno jednake vrijednosti parametra *u* imaju raspodjelu kationa na suprotnim granicama stupnja inverzije spinelne strukture.

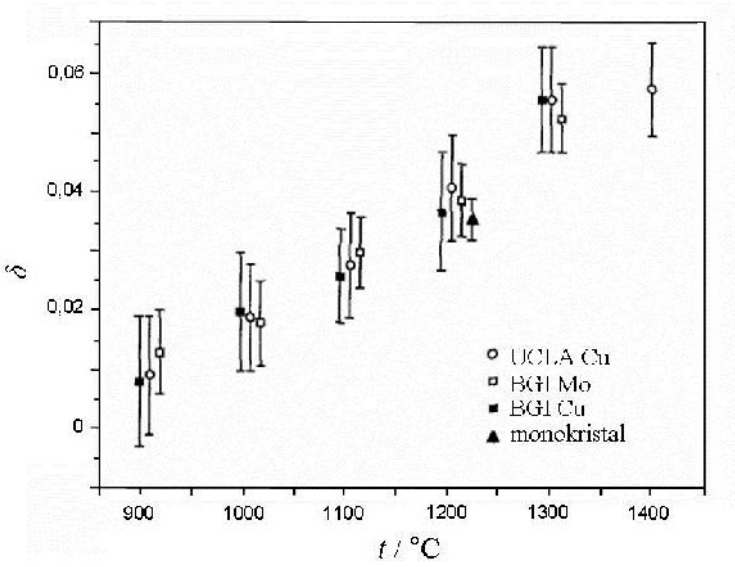
Radijus kationa i naboj kationa imaju tendenciju međusobno suprotnog djelovanja na smještaj kationa na tetraedarsko ili oktaedarsko mjesto spinelne strukture. Naime, u normalnim 2-3 spinelima zaposjednuća kationa zadovoljavaju Verwey-Heilmannovo pravilo[39] maksimalne neutralizacije naboja, dok u inverznim 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 pravilo[44] prema kojem kationi većeg naboja preferiraju manja

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

Ako je jedan konstituent spinelnog spoja kation prijelaznog *d*-metala, tada i efekti kristalnog polja (tj. cijepanje *d*-orbitala kationa u statičkom električnom polju generiranom od susjednih aniona) imaju značajan utjecaj na razmještaj kationa[34] 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 izračunati ESKP, jer oktaedarsko kristalno polje koje generiraju ligandi O^{2-} slabo cijepa *d*-orbitale prijelaznih metala. To ima za posljedicu da se skoro svi kationi prijelaznih *d*-metala ponašaju prema Hundovu pravilu i imaju visokospinsku konfiguraciju. Kationi Sc^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} i Zn^{2+} u visokospinskim konfiguracijama ne posjeduju energiju stabilizacije oktaedarskog ligandnog polja, te stoga nemaju tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. S druge strane, najveću energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja među ionima prijelaznih *d*-metala pokazuju kationi Cr^{3+} i Ni^{2+}, pri čemu kationi Cr^{3+} imaju najveću tendenciju zaposjedanja oktaedarskih kationskih mjesta. Na osnovi svega navedenog može se zaključiti da na raspodjelu kationa u spinelima utječe veliki broj čimbenika i ponekad je vrlo teško predvidjeti koji će od njih biti dominantan u pojedinom slučaju. Kao primjer Sickafus i sur.[34] (1999) navode strukturu minerala hercinita, $FeAl_2O_4$, koji pripada skupini normalnih 2-3 spinela s kationima Fe^{2+} na tetraedarskim kationskim mjestima i kationima Al^{3+} na oktaedarskim mjestima. Poznato je da kation Fe^{2+} ima energiju stabilizacije oktaedarskog kristalnog polja različitu od nule, dok Al^{3+} ne posjeduje energiju stabilizacije kristalnog polja. Prema kriteriju kristalnog polja, kation Fe^{2+} bi preferirao oktaedarsko kationsko mjesto, dok Al^{3+} ne bi mogao biti na tom mjestu. Međutim, zbog većeg formalnog naboja i kriterija vezanog uz parametar *u* ($u_{\bar{4}3m}$ za hercinit iznosi 0,39), kation Al^{3+} ipak zaposjeda oktaedarsko mjesto, a kationu Fe^{2+} preostaje tetraedarsko mjesto.

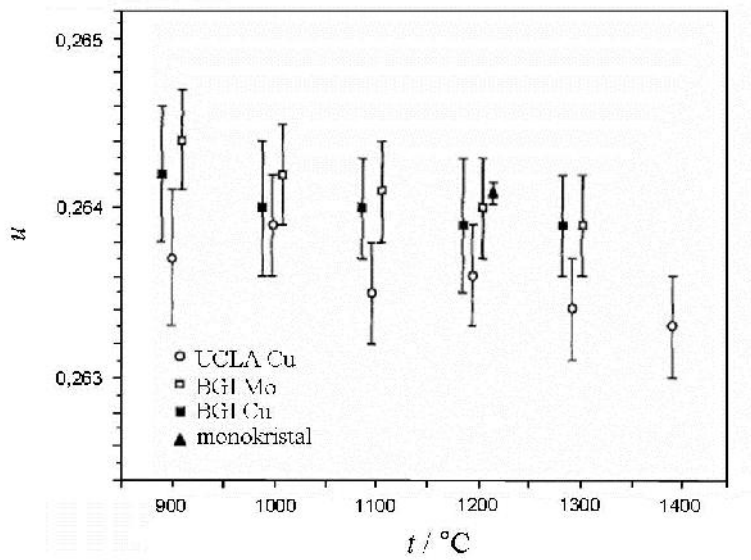
Strukturu minerala ganita ($ZnAl_2O_4$) prvi je riješio Holgersson[45] (1927) iz rentgenskih difrakcijskih podataka za jedinični kristal. Ustanovio je da ganit ima strukturu tipa spinela. Parametar jedinične ćelije iznosio je a = 8,085(3) Å, a parametar položaja kisika $u_{\bar{3}m}$ = 0,255. Rješavanje strukture ganita iz praškastog uzorka prvi je izveo Fischer[46] (1967) koristeći podatke neutronske difrakcije. Dobiven je parametar jedinične ćelije a=8,086(1) Å, a

parametar položaja kisika iznosio je u_{3m}= 0,2642(3). O'Neill i Dollase[47] (1994) izvršili su detaljno istraživanje strukture ganita (praškastih uzoraka i jediničnog kristala) u temperaturnom području 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, *δ*, 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.



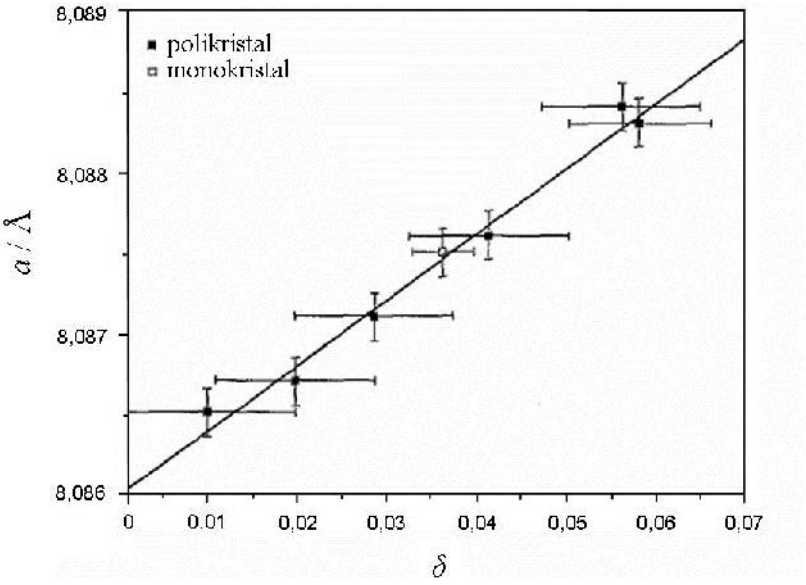
Slika 3. Ovisnost parametra inverzije, *δ*, o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Podatci UCLA i BGI odnose se na rezultate proizašle iz difrakcijskih mjerenja izvršenih na University of California, Los Angeles, i Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth. Preuzeto iz literature[47].

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



Slika 4. Ovisnost parametra položaja kisika, *u*, o temperaturi žarenja uzoraka ganita. Preuzeto iz literature[47].

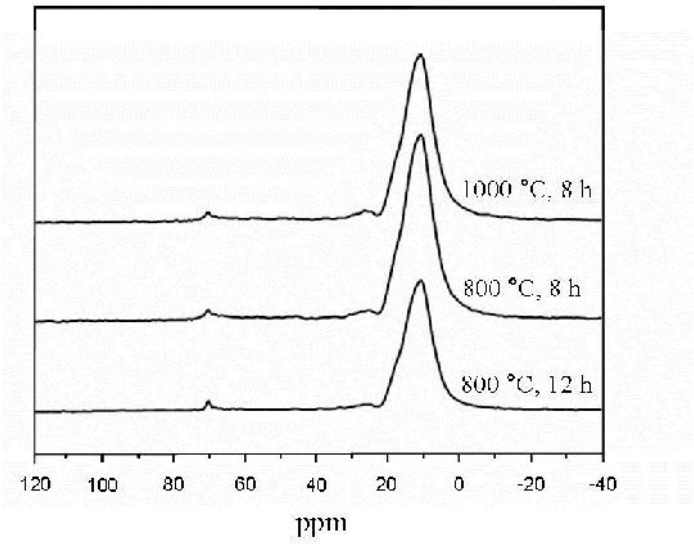
Na slici 5 prikazana je ovisnost parametra jedničnе ćelije, *a*, o parametru inverzije, *δ*. Porast parametra *a* s porastom parametra inverzije, *δ*, ponovno je posljedica zamjene manjih kationa Al^{3+} s većim kationima Zn^{2+} na oktaedarskim mjestima.



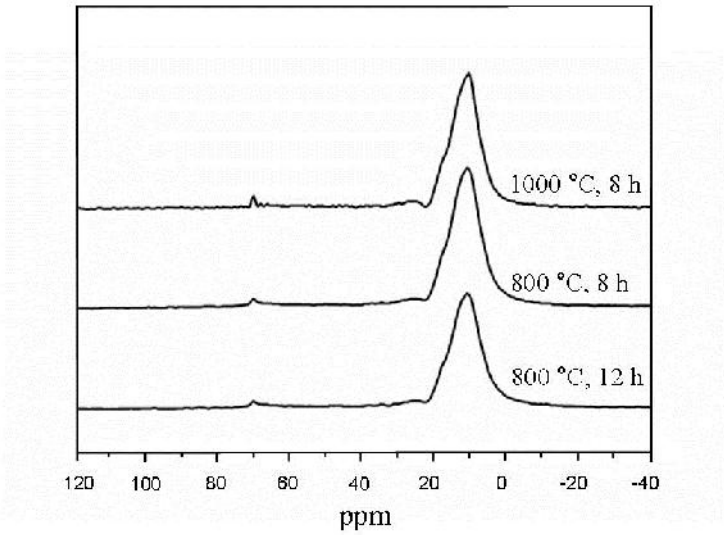
Slika 5. Promjena parametra jedinične ćelije, *a*, ganita u ovisnosti o parametru inverzije, *δ*. Preuzeto iz literature[47].

Kao što je navedeno, maksimalna vrijednost parametra inverzije za ganit u istraživanju koje su proveli O'Neill i Dollase[47] (1994) iznosila je 0,058 pri 1400 °C. To znači da ganit u širokom temperaturnom području zadržava kationsku raspodjelu normalnog spinela. Do sličnog rezultata došli su i Seko i sur.[7] (2006) provodeći 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 $ZnAl_2O_4$ 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 uzoraka ganita pomoću nuklearne magnetske rezonancije (NMR). Uzorci ganita bili su priređeni pomoću tri različite metode: sintezom u čvrstom stanju, metodom koprecipitacije i metodom sol-gel. Priređeni uzorci su zatim kalcinirani kroz duže vrijeme pri temperaturi od 800 i 1000 °C. Snimljeni ^{27}Al MAS NMR spektri praškastih uzoraka ganita priređenih sintezom u čvrstom stanju i metodom koprecipitacije prikazani su na slikama 6 i 7.



Slika 6. ^{27}Al MAS NMR spektri ganita priređenog sintezom u čvrstom stanju i kalciniranog pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature[49].



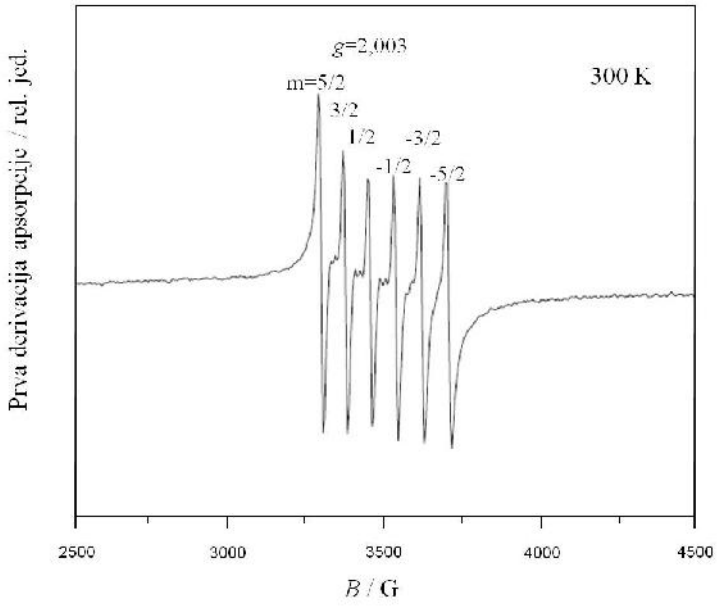
Slika 7. ^{27}Al MAS NMR spektri ganita priređenog metodom koprecipitacije i kalciniranog pri 800 i 1000 °C. Preuzeto iz literature[49].

Slični spektri dobiveni su i za uzorke priređene metodom sol-gel. Signal s maksimumom na ~10 ppm karakterističan je za Al^{3+} u oktaedarskom okruženju, dok slabi signal s maksimumom na ~70 ppm potječe od Al^{3+} u tetraedarskom okruženju. Iz omjera površina ovih signala može se izračunati parametar inverzije, δ: za ganit priređen sinteriranjem iznosio je 0,015, za ganit priređen koprecipitacijom 0,04, a za ganit priređen metodom sol-gel bio je ≈0. Zbog prisutnih sustavnih pogrešaka metode pri određivanju bazne linije NMR spektra, ovi rezultati su jednaki unutar standardne devijacije. Ipak, može se zaključiti da uzorci čistog 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 luminescencije[4]. Premda se manganom dopirani ganit nalazi u primjeni kao katodoluminescentni i optoelektronički materijal, u literaturi nema potpunih podataka o strukturi manganom dopiranoga ganita. Dok čisti ganit ima normalnu spinelnu strukturu s vrlo malim parametrom inverzije u širokom temperaturnom području, struktura čistog manganovoga aluminata $MnAl_2O_4$ (poznatog kao mineral galaksit) ima značajan stupanj inverzije (δ=0,10) čak pri sobnoj temperaturi[50]. 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.

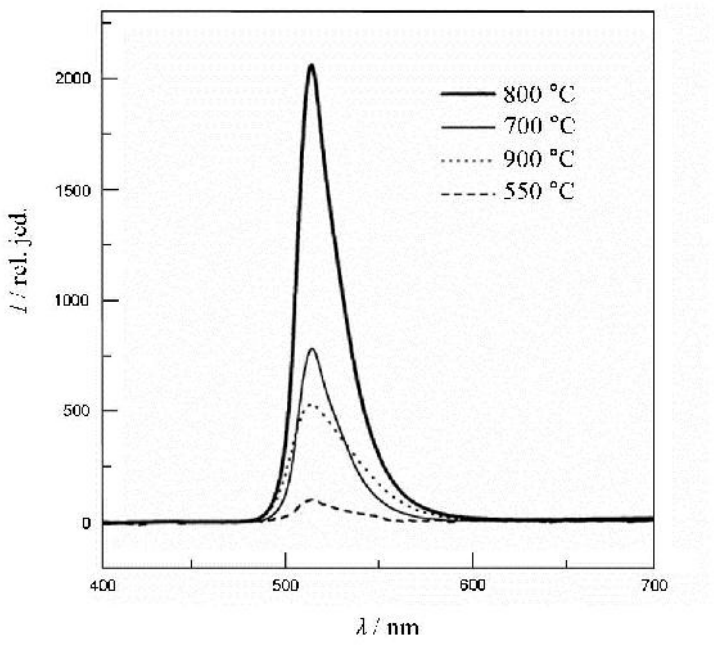
Singh i sur.[51] su priredili praškasti uzorak ganita dopiranog s 1 at.% Mn metodom sagorijevanja uree, pri temperaturi žarenja od ~500 ºC tijekom vrlo kratkog vremenskog perioda (< 5 min). EPR spektar priređenog uzorka pokazao je rezonantni signal pri g≈2,0 s hiperfinom strukturom od šest linija karakterističnom 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 literature[51].

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

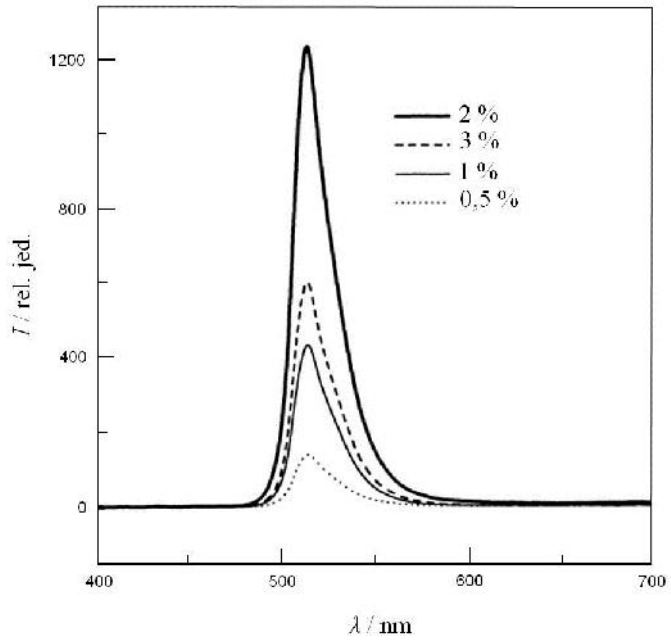
Koristeći metodu raspršavanja i pirolize vodenih otopina na alumosilikatne keramičke podloge, Lou i Hao[52] su priredili tanke filmove $ZnAl_2O_4$:Mn (0,5-2 at.% Mn). Istražena su katodoluminescencijska svojstva priređenih filmova dopiranih s 2 at.% Mn pri naponu pobude do 5 kV. Opažena emisija u zelenom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



Slika 9. Katodoluminescencijski spektar tankih filmova ganita dopiranoga s 2 at.% Mn žarenih u atmosferi dušika i vodika pri različitim temperaturama. Preuzeto iz literature[52].

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 katodoluminescencijski spektri prikazani su na slici 10. Ustanovljeno je da intenzitet katodoluminescencije raste s porastom koncentracije mangana u području od 0,5-2

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



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

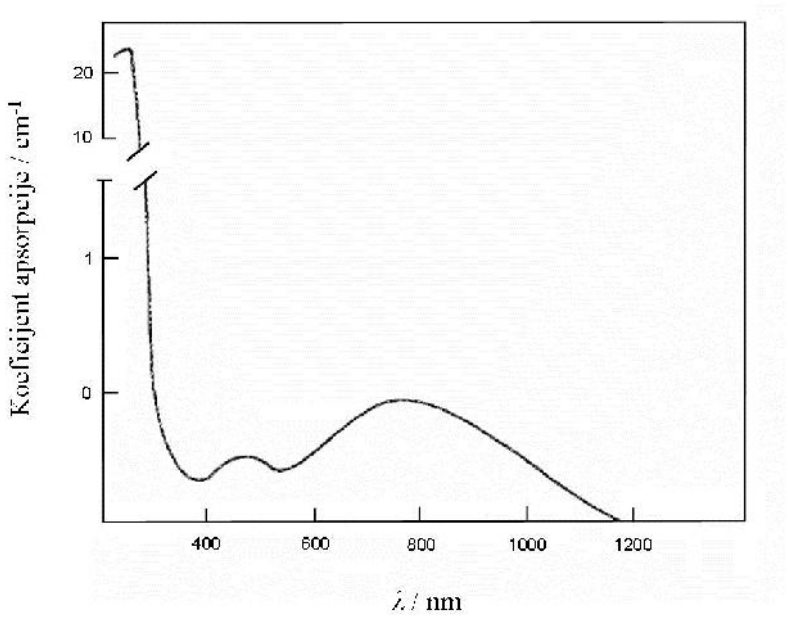
Ustanovljeno je da intenzitet katodoluminescencije raste s porastom koncentracije mangana u području od 0,5-2 at.% Mn. Uzorak dopiran s 3 at.% Mn pokazuje smanjenje intenziteta luminescencije zbog pojave zagušenja.

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

2.3. Pregled strukturnih istraživanja spinelnih spojeva dopiranih titanijem

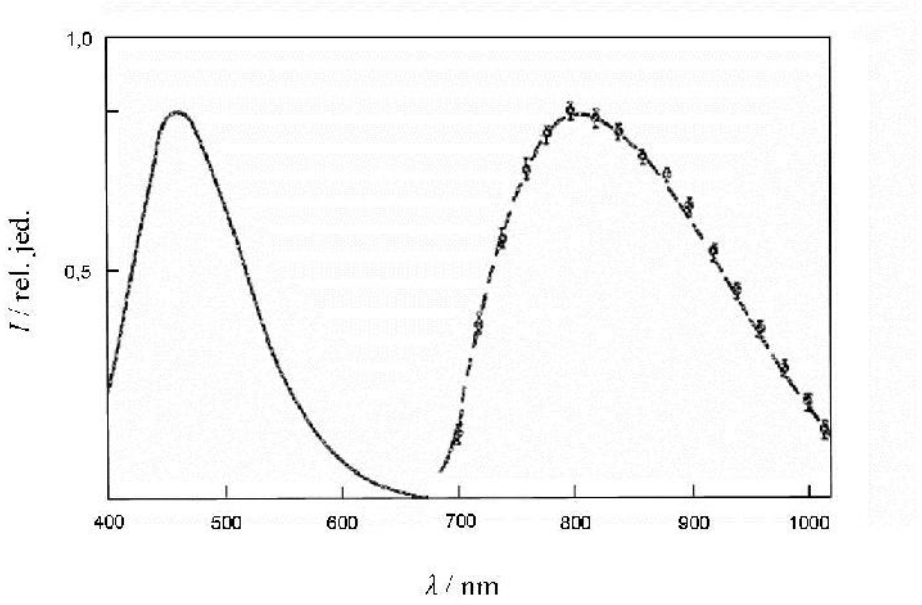
Prijelazni metal titanij često dolazi u spojevima sa spinelnom strukturom. Najpoznatiji spineli koji sadrže titanij su inverzni 4-2 spineli Zn_2TiO_4[53] i Mg_2TiO_4 (kvandilit)[54]. U ovim spinelima dvovalentni kation (Zn^{2+} ili Mg^{2+}) zaposjeda tetraedarsko kationsko mjesto (8*a*) spinelne strukture, dok je oktaedarsko kationsko mjesto (16*d*) zaposjednuto jednakim udjelima dvovalentnog kationa i četverovalentnog kationa Ti^{4+}. Titanij je često prisutan i u mineralima spinelne strukture koji sadrže katione različitih metala, i tu preferira oktaedarsko kationsko mjesto kao npr. u mineralu franklinitu[55] koji se može opisati formulom $^{IV}[Mn_{0,298}Fe_{0,404}Zn_{0,298}]^{VI}[Mg_{0,02}Al_{0,56}Ti_{0,025}Mn_{0,04}Fe_{1,86}]O_4$. Trenutno postoji značajan interes za materijalima spinelne strukture dopiranim kationima Ti^{4+} kao aktivnim medijima[5,8,56,9,10] u laserima čvrstog stanja. U literaturi su većinom zastupljeni podatci koji se temelje na optičkim 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 dopiranima titanijem velik problem predstavlja moguća istovremena prisutnost kationa[57] Ti^{3+} i Ti^{4+}, odnosno kationa[58,59] Ti^{2+} i Ti^{3+}.

Bausá i sur.[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 literature[5].

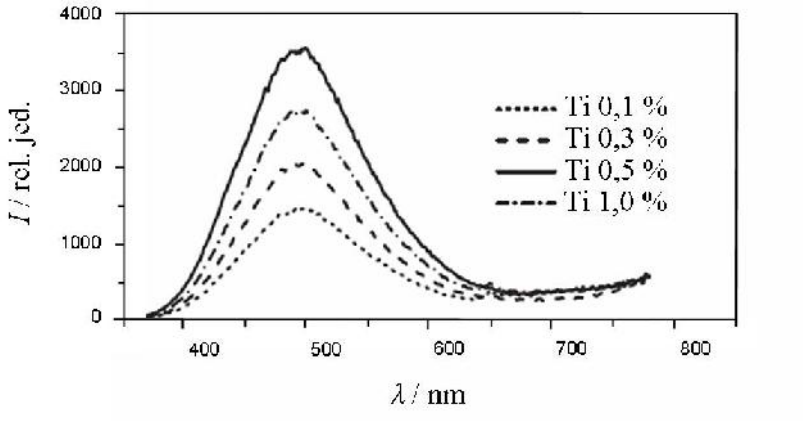
Optička istraživanja pripravljenih uzoraka pokazala su da monokristali $MgAl_2O_4$:Ti sadrže smjesu iona Ti^{3+} i Ti^{4+}. Apsorpcijski spektar uzorka $MgAl_2O_4$:Ti na sobnoj temperaturi prikazan je na slici 11. Apsorpcijski spektar pokazuje jaki apsorpcijski rub s početkom na ~300 nm i s maksimumom na 230 nm, te dvije široke preklopljene apsorpcijske vrpce s maksimumima na 490 i 790 nm. Pri tome je jaka apsorpcija u ultraljubičastom području pripisana vrpcama ligand-metal prijenosa naboja između aniona O^{2-} i iona Ti^{3+} i Ti^{4+} ugrađenih u kristal. Apsorpcijska vrpca s maksimumom na 490 nm pridružena je prijelazu $T_{2g} \rightarrow E_g$ kationa Ti^{3+} na oktaedarskim kationskim mjestima, dok vrpca na 790 nm vjerojatno predstavlja parazitsku apsorpciju koja potječe od tragova nečistoća (Fe^{2+}) prisutnih u uzorku. Pobuđenjem u visoko-energijskom području s λ_{pob}=266 nm, dobivena je široka plava emisijska vrpca s maksimumom na 465 nm. Pobuđenjem u vrpci $T_{2g} \rightarrow E_g$ kristalnog polja iona Ti^{3+} (λ_{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 $MgAl_2O_4$:Ti s ~0,05 at.% Ti dobiveni pobudom s λ_{pob}=266 nm (puna linija) i λ_{pob}=532 nm (isprekidana linija), pri temperaturi tekućeg dušika. Preuzeto iz literature[5].

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 uzoraka ksenonovom lampom u oksidirajućoj

atmosferi. Za priređene kristalne uzorke uočena je apsorpcija samo u ultraljubičastom području, i jaka plava emisijska vrpca s maksimumom na 490 nm dobivena je uz korištenje pobude s λ_{pob}=280 nm (slika 13).

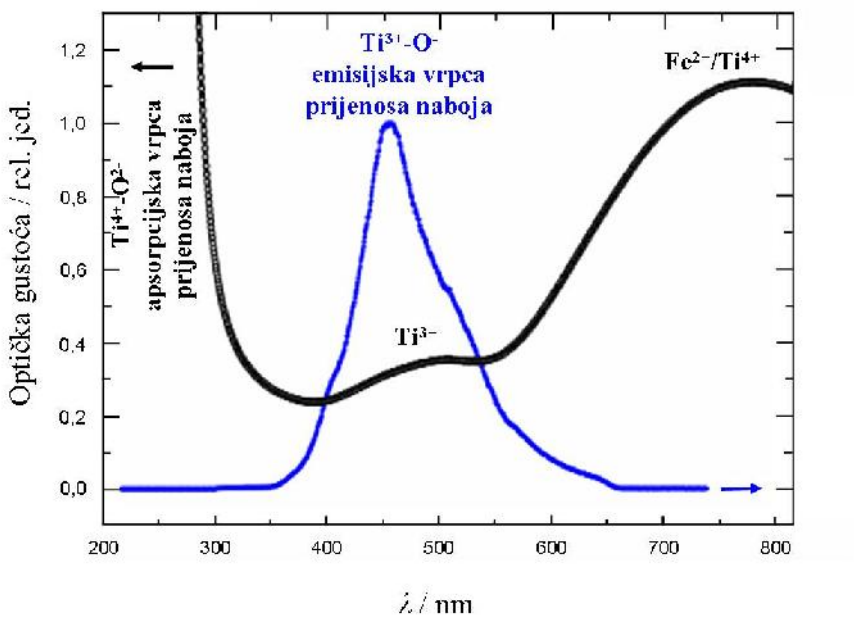


Slika 13. Emisijski spektri kristala $MgAl_2O_4$:Ti. Spektri su snimljeni na apsorpcijskom rubu pri sobnoj temperaturi, uz korištenje pobude λ_{pob}=280 nm. Preuzeto iz literature[8].

Titanijem dopirani kristali magnezijevoga aluminata ispitani su i metodom elektronske paramagnetske rezonancije (*engl*. Electron Paramagnetic Resonsnce, EPR), te metodom optički detektirane magnetske rezonancije (*engl*. Optically Detected Magnetic Resonance, ODMR). EPR mjerenja su pokazala da u uzorcima nisu prisutni ioni Ti^{3+}. Optička istraživanja, te EPR i ODMR mjerenja dokazala su da je titanij prisutan u uzorcima isključivo kao ion Ti^{4+} na oktaedarskim kationskim mjestima, zamjenjujući ione Al^{3+}. Za emisijsku vrpcu na 490 nm predložen je sljedeći mehanizam: (1) u početku, na oktaedarskom kationskom mjestu nalazi se ion Ti^{4+} okružen sa šest iona O^{2-}, (2) apsorbirano zračenje valne duljine λ_{pob} pobuđuje prijenos naboja s iona O^{2-} ($2p_\sigma$) u praznu (3*d*)-orbitalu kationa Ti^{4+}, što uzrokuje nastanak kationa Ti^{3+} u elektronski pobuđenom stanju, (3) pobuđeni (3*d*) elektron interagira s vibracijama rešetke, stabilizira se, te dolazi do Stokesovog pomaka, i konačno, (4) opisano pobuđenje 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 zračenja valne duljine 490 nm za uzorak koji sadrži 0,3 at.% Ti iznosila je 6,6 μs.

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%) priređenih metodom mikro povlačenja (*engl*. micro-pulling-down method). Mjerenja laserom inducirane vremenski razlučene luminescencije (pobuda s λ_{pob}=266 nm), uzoraka $MgAl_2O_4$:Ti pokazala su prisutnost jake emisije u plavom području spektra, karakteristične za oktaedarski koordinirane komplekse[9] TiO_6 koji sadrže ione Ti^{4+} (slika 14).



Slika 14. Emisijski spektar uzorka $MgAl_2O_4$:Ti (0,3 at.% Ti) dobiven pobudom s λ_{pob}=266 nm pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature[9].

Vremenska konstanta eksponencijalnog raspada emisije iznosila je 5,7 μs. Eksperimentalni rezultati istraživanja ovog sustava pokazali su da monokistali $MgAl_2O_4$:Ti predstavljaju izuzetno dobar materijal za izradu lasera čvrstog stanja s emisijom u vidljivom dijelu spektra.

Anghel i sur.[10] su priredili monokristale α-$ZnAl_2S_4$ dopiranoga s 0,1-0,5 at.% Ti koristeći metodu depozicije iz pare u zatvorenoj cijevi (*engl*. closed tube vapor method). Za istraživanja luminescencijskih svojstava korištena je laserska pobuda s λ_{pob}=514 nm. Kombinacijom optičkih istraživanja i EPR mjerenja zaključeno je da opaženi

luminescencijski spektar u području 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 dopiranoga[10] α-$ZnAl_2S_4$ pokazala su prvenstveno pomoću optičkih metoda apsorpcije i emisije da se titan pri dopiranju ugrađuje u spinelnu strukturu kao ion Ti^{4+} zamjenjujući Al^{3+} na oktaedarskom kationskom mjestu.

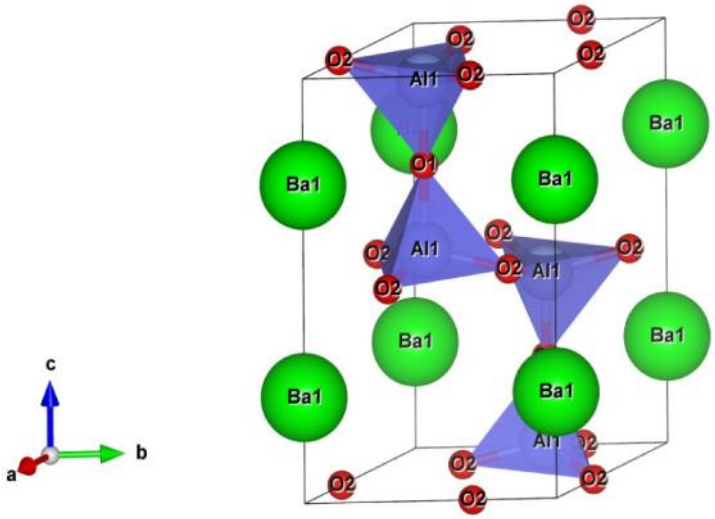
U literaturi uopće nema podataka o dopiranju ganita, $ZnAl_2O_4$, titanijem.

2.4. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata

Barijev aluminat ($BaAl_2O_4$) je materijal koji ima veliku tehnološku[11] 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 čisti $BaAl_2O_4$ zanimljiv kao potencijalni domaćin za pripravu nove generacije fosforescentnih materijala. Također, barijev aluminat pokazuje veliki kapacitet za spremanje dušikovih oksida te se u zadnje vrijeme intenzivno istražuje njegovo djelovanje kao katalizatora[60] za proces oksidacije čestica čađe 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 radijus kationa A^{2+} vrlo velik (r>1,0 Å). Kation Cd^{2+} (r=0,78 Å) 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 *β*-popunjenog tridimita[15] (*engl*. stuffed tridymite structure). Tridimit je jedna od polimorfnih modifikacija silicijevog dioksida (SiO_2). Postoji kao niskotemperaturna rompska faza *α*-tridimit i visokotemperaturna heksagonska faza *β*-tridimit. Struktura *β*-tridimita[61] zasniva se na slojevima međusobno povezanih šesteročlanih 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 ravninom između slojeva i s ponavljanjem od dva sloja. Struktura tipa popunjenog tridimita[62] se izvodi iz strukture *β*-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 minimum[63] tako što duljine veza između kationa metala i aniona kisika poprimaju najpovoljnije iznose.

Prvi podatci o strukturi barijevoga aluminata potječu iz 1937. godine kad su Wallmark i Westgren[64] na temelju eksperimentalnih podataka rentgenske difrakcije polikristalnog uzorka utočnili strukturu $BaAl_2O_4$ pri sobnoj temperaturi: prostorna grupa $P6_322$, parametri jedinične ćelije: a=b=5,209 Å i c=8,761 Å, dvije formulske jedinice u jediničnoj ćeliji (Z=2). Nowacki[65] (1942) je uočio da je struktura $BaAl_2O_4$ vrlo slična strukturi β-tridimita. Izvodi se iz strukture β-tridimita tako da se kationi Si^{4+} potpuno zamijene kationima Al^{3+}, što generira strukturu od međusobno povezanih prstenova izgrađenih od negativno nabijenih tetraedara $(AlO_4)^-$. Kationi Ba^{2+} zaposjedaju velike praznine u mreži tih prstenova čime je postignuta ravnoteža naboja u strukturi. Buerger[62] (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 β-tridimita, postoji i značajna razlika. 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 literature[64].

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

atoma kisika, od čega su tri atoma kisika smještena na udaljenosti od 1,79 Å, dok se jedan nalazi na udaljenosti od 1,75 Å. Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi $BaAl_2O_4$ koju su predložili Wallmark i Westgren prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Frakcijske koordinate položaja atoma u strukturi visokotemperaturne faze $BaAl_2O_4$, koju su predložili Wallmark i Westgren. Preuzeto iz literature[64].

Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Frakcijske koordinate položaja atoma
2 Ba	2*b*	0, 0, ¼; 0, 0, ¾
4 Al	4*f*	⅓, ⅔, *u*; ⅔, ⅓, $\bar{u}$; ⅔,⅓, *u*+½; ⅓, ⅔, ½-*u*; *u*=0,05
2 O1	2*c*	⅓, ⅔, ¼; ⅔,⅓, ¾
6 O2	6*g*	*x*, 0, 0; 0, *x*, 0; *x*, *x*, 0; $\bar{x}$,0, ½; 0, $\bar{x}$, ½; $\bar{x}$,$\bar{x}$,½; *x*=⅔

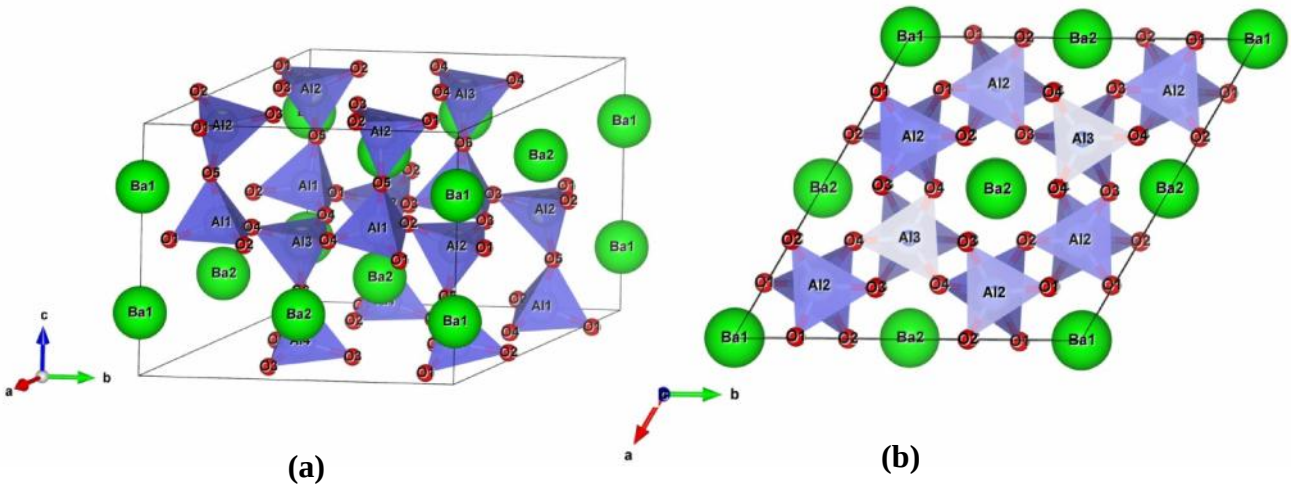
Međutim, Hoppe i Scheppers[66] (1960) su na difrakcijskoj slici praškastog uzorka $BaAl_2O_4$ uočili dodatne reflekse koji su ukazivali na udvostručenje parametra *a* heksagonske jedinične ćelije. Do jednakog rezultata došli su i Arlett i sur.[67] (1967), te Perrotta i Smith[68] (1968) istražujući strukturu $BaAl_2O_4$ iz monokristala, dok su Hörkner i Müller-Buschbaum[69] (1979) također koristeći difrakciju u monokristalu utočnili strukturu u prostornoj grupi $P6_3$, s parametrima jedinične ćelije *a*=10,470 Å i *c*=8,819 Å.

Huang i sur.[16] su proveli istraživanja strukture, te feroelektričnih, piroelektričnih i optičkih svojstava barijevoga aluminata. Polikristalni uzorci $BaAl_2O_4$ priređeni su reakcijom u čvrstom stanju žarenjem smjese $BaCO_3$ i $Al(OH)_3$ pri temperaturi od 1300 °C tijekom 30 h, te sinteriranjem iza toga na 1750 °C u vakuumu tijekom 10 min. Mjerenja rentgenske difrakcije praškastih uzoraka izvedena su pri temperaturi od 27 do 200 °C. Ustanovljeno je da $BaAl_2O_4$ kristalizira u heksagonskom sustavu. Postoji u dvije strukturne modifikacije[16] tipa popunjenog *β*-tridimita. Pri sobnoj temperaturi postoji kao feroelektrična faza koja pripada prostornoj grupi[6] $P6_3$ (C_6^6, br. 173) s parametrima jedinične ćelije *a*=10,449(1) Å, *c*=8,793(1) Å, dok pri temperaturi od 123 °C prelazi u visokotemperaturnu, paraelektričnu fazu koja pripada prostornoj grupi[6] $P6_322$ (D_6^6, br. 182) s parametrima jedinične ćelije *a*=10,447(2) Å, *c*=8,799(1) Å. Utočnjene koordinate atomskih položaja u strukturi niskotemperaturne i visokotemperaturne faze $BaAl_2O_4$, prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Utočnjene koordinate atomskih položaja u strukturi niskotemperaturne faze (prostorna grupa $P6_3$) i visokotemperaturne faze $BaAl_2O_4$ (prostorna grupa $P6_322$). Preuzeto iz literature[16].

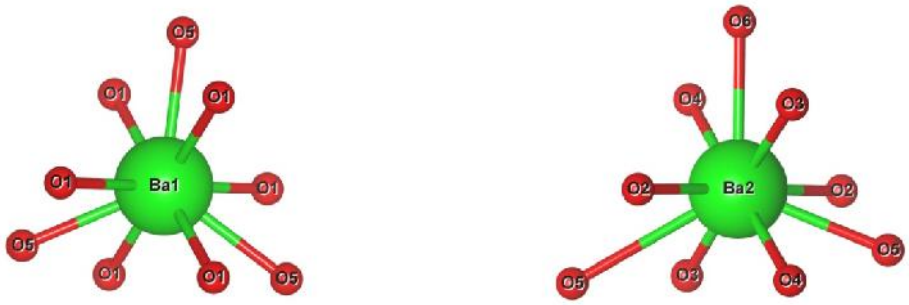
	$P6_3$				$P6_322$			
At. položaj	Wyckoffov položaj	x	y	z	Wyckoffov položaj	x	y	z
Ba1	2*a*	0	0	1/4	2*b*	0	0	1/4
Ba2	6*c*	0,5043(4)	0,0024(7)	0,2594(7)	6*b*	x	$2x$	1/4
Al1	6*c*	0,1586(83)	0,3352(40)	0,0609(33)	12*i*	x	y	z
Al2	6*c*	0,1555(81)	0,3307(40)	0,4442(31)		$\bar{x}+y$	y	$\bar{z}+1/2$
Al3	2*b*	1/3	2/3	0,9416(70)	4*f*	1/3	2/3	z
Al4	2*b*	1/3	2/3	0,5517(60)		1/3	2/3	$\bar{z}$ +1/2
O1	6*c*	0,182(9)	0,006(8)	0,987(8)	6*g*	x	0	0
O2	6*c*	0,674(10)	0,001(8)	0,030(10)		x	0	0
O3	6*c*	0,492(10)	0,169(10)	0,997(9)	12*i*	x	y	z
O4	6*c*	0,180(10)	0,502(14)	0,000		y	x	$\bar{z}$
O5	6*c*	0,119(2)	0,304(6)	0,252(9)	6*h*	x	$2x$	1/4
O6	2*b*	1/3	2/3	0,748(10)	2*d*	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 literature[16].

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



(a) **(b)**

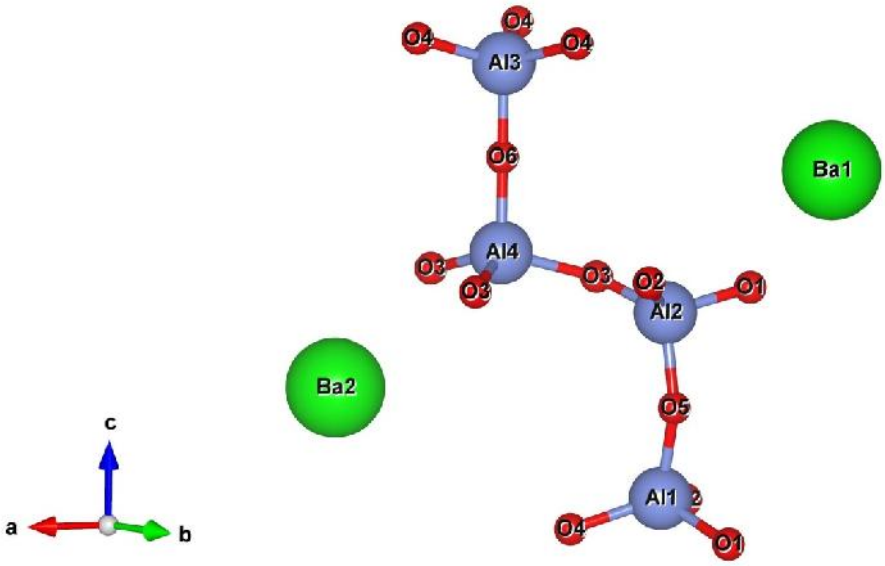
Slika 17. Lokalno strukturno okruženje kationa Ba^{2+} na Wyckoffovom položaju 2*a* **(a)** i 6*c* **(b)**. Nacrtano prema atomskim položajima iz literature[16].

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

Tablica 5. Međuatomske udaljenosti metal-kisik (Å) i kutevi između veza (º) u strukturi niskotemperaturne faze $BaAl_2O_4$. Preuzeto iz literature[16].

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)				
				Al1-O5-Al2	156(2)		
O4-Al1-O4	113(4)	O3-Al2-O5	116(5)	Al3-O6-Al4	180(0)		
prosjek	109(3)	prosjek	109(3)				

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



Slika 18. Shema razmještaja četiriju simetrijski neekvivalentnih atoma aluminija i atomskih položaja barija u strukturi niskotemperaturne faze $BaAl_2O_4$. Nacrtano prema atomskim položajima iz literature[16].

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

Nakon rada Huanga i sur.[16], Abakumov i sur.[70] su predložili dva modela strukture visokotemperaturne faze $BaAl_2O_4$, na temelju poznatih parametara jedinične ćelije 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 –Al–O–Al– u visokotemperaturnoj fazi $BaAl_2O_4$ ekvivalentni, a kut između veza –Al–O–Al– iznosi 180°. Drugi model strukture za visokotemperaturnu fazu $BaAl_2O_4$ predviđa naginjanje tetraedara

AlO4 u različitim smjerovima i njihovu nasumičnu raspodjelu, pri čemu dolazi do ravnanja lanaca –Al–O–Al–. Predloženi modeli visokotemperaturne faze $BaAl_2O_4$ potvrđeni su metodama elektronske difrakcije i mikroskopije visokog razlučivanja.

Treba napomenuti da je ispravnost izbora utemeljene 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 utočnili struktur 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 određeni su točni parametri jedinične ćelije (a=b=10,44854(6) Å, c= 8,7898(6) Å) i utočnjena je struktura. Položaji atoma u strukturi $BaAl_2O_4$ posebno su utočnjeni i uz korištenje podataka dobivenih neutronskom difrakcijom, jer ona omogućuje preciznije utočnjavanje položaja aniona kisika nego li rentgenska difrakcija. Postignuta je visoka kvaliteta računskog usklađivanja teorijske difrakcijske slike i difrakcijske slike dobivene pomoću sinkrotronskog rentgenskog zračenja. Nasuprot tome, računsko usklađivanje difrakcijske slike dobivene korištenjem neutronske difrakcije imalo je nisku kvalitetu. Takvi rezultati objašnjeni su činjenicom da položaji iona kisika O2 u strukturi $BaAl_2O_4$, a koji povezuju dva međusobno paralelna tetraedra, možda nisu točno opisani modelom strukture u prostornoj grupi $P6_3$. Taj su problem posebno detaljno istraživali Larrson i sur.[72] 2008. godine. Navedena skupina autora je usporednim korištenjem metoda transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i neutronske difrakcije na polikristalnim uzorcima $BaAl_2O_4$ istražila strukturu niskotemperaturne faze $BaAl_2O_4$. Polikristalni uzorci $BaAl_2O_4$ priređeni su metodom u čvrstom stanju, žarenjem smjese $BaCO_3$ i Al_2O_3 pri 850 °C tijekom 16 h. Pokazalo se da je loša kvaliteta usklađivanja difrakcijske slike postignuta korištenjem podataka dobivenih neutronskom difrakcijom posljedica zanemarivanja koherentnog raspršenja između različitih domena u uzorku, a povezana s nastankom enantiomorfnog udvostručavanja podstrukture $P6_322$. 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 utočnjene 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

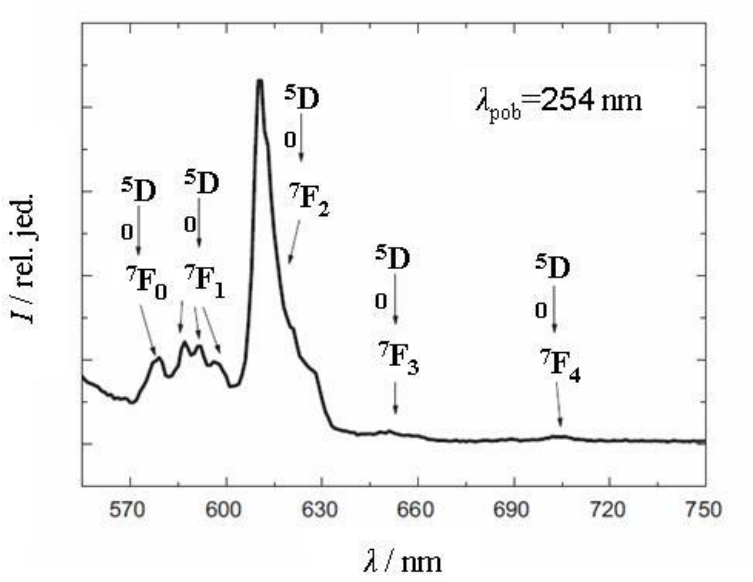
istraživanja i istraživanja pomoću neutronske difrakcije nisu provedena istovjetno priređenim polikristalnim uzorcima. Stoga je direktno uspoređivanje rezultata primijenjenih metoda na takvim uzorcima podložno daljnjoj diskusiji.

2.5. Pregled strukturnih 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 materijala[14] 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 fosforescentni materijali, pa se uspješno koriste za izradu različitih ekrana, te signalizacijskih znakova i uređaja. Europijem dopiran barijev aluminat se uglavnom koristi kao luminescentni materijal s emisijom u crvenom dijelu spektra. Optička svojstva ovog materijala su relativno dobro istražena, dok struktura europijem dopiranoga $BaAl_2O_4$ još nije eksperimentalno ispitana. Djelomična saznanja o mehanizmu ugradnje kationa europija izvedena su posredno iz optičkih mjerenja. Tek u novije vrijeme teorijski se pristupilo razjašnjenju strukture[18,75,76] $BaAl_2O_4$ dopiranoga s Eu.

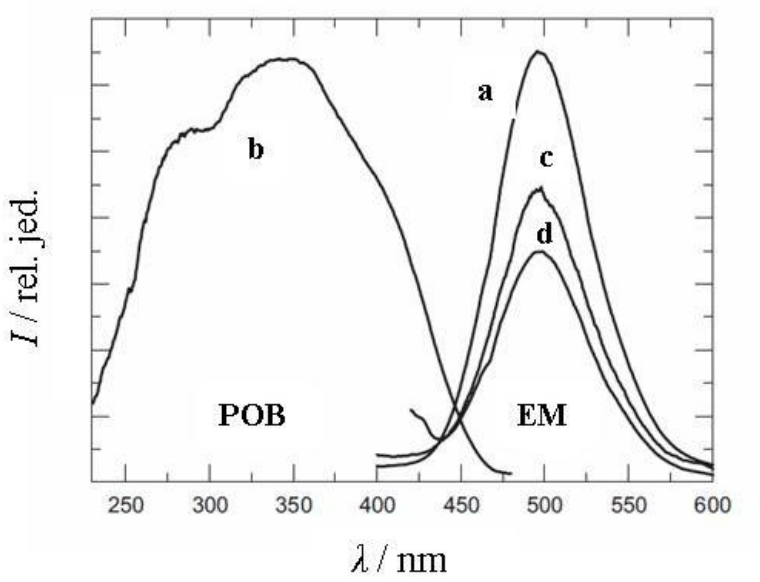
Eksperimentalna istraživanja spektroskopskih svojstava $BaAl_2O_4$ dopiranoga kationima europija započeta su 60-tih godina prošlog stoljeća. Blasse i sur.[77] su 1968. godine pri sobnoj temperaturi opazili asimetričnu emisijsku vrpcu kationa Eu^{2+} s maksimumom na 505 nm uz pobudu s λ_{pob}=254 nm. Potom su Poort i sur.[78] objavili postojanje emisijske vrpce kationa Eu^{2+} pri temperaturi od 4,2 K s maksimumima na 511 i 540 nm. Opaženo je da porast temperature na 298 K uzrokuje pomak maksimuma emisije prema 495 i 530 nm. Katsumata i sur.[79,80] su 1999. godine proveli istraživanja na ko-dopiranim monokristalima $BaAl_2O_4$: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 $BaAl_2O_4$: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 $BaAl_2O_4$:Eu^{2+} posjeduju dva intenzivna emisijska maksimuma na 410 i 500 nm, a Lin i sur.[13] su u ko-dopiranim uzorcima $BaAl_2O_4$: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 priređenih metodom sprej dipozicije i pirolize koji su bili žareni u zraku ili u redukcijskoj atmosferi pri temperaturi od 700-1100 ^oC. Pokazano je da uzorci priređeni žarenjem u zraku posjeduju emisiju u crvenom dijelu spektra karakterističnu za kation Eu^{3+} s intenzivnim maksimumom na 616 nm, uzrokovanu elektronskim prijelazom $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ kationa Eu^{3+} uz pobudu s λ_{pob}=254 nm. S druge strane,

žarenjem uzorka $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ u redukcijskoj atmosferi dobivena je široka emisijska vrpca u plavo-zelenom dijelu spektra s maksimumima na ~452 i ~485 nm. Nastanak ove emisijske vrpce uzrokovan je prijelazima među komponenata kristalnog polja pobuđenog stanja $4f^6 5d^1$ kationa Eu^{2+} i osnovnog stanja $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) tog kationa. Ove vrlo različite rezultate spektroskopkih istraživanja $BaAl_2O_4$ dopiranoga kationima europija objasnili su u svom radu[17] 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 čvrstom stanju i žareni pri 1400 °C tijekom 5 h u zraku ili u redukcijskoj atmosferi. U prvom slučaju dobiveni su uzorci $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$, a u drugom uzorci $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$. Emisijski spektar kationa Eu^{3+} u uzorku $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$, dobiven uz pobudu s λ_{pob}=254 nm, prikazan je na slici 19. Linije emisije kationa Eu^{3+}, karakteristične za elektronske prijelaze $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{j=0,1,2,3,4}$, opažene su u spektralnom području od ~550-750 nm. Najintenzivniji emisijski maksimum kationa Eu^{3+}, koji odgovara elektronskom prijelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, nalazio se na 610 nm. Peng i Hong su u istom radu predložili ugradnju kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Ba^{2+}, uz kompenzacijski mehanizam za ravnotežu naboja koji uključuje nastanak vakancije barija.



Slika 19. Emisijski spektar kationa Eu^{3+} u uzorku $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$, λ_{pob}=254 nm. Preuzeto iz literature[17].

Dobiveni emisijski spektri i pobudni spektar uzorka $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ prikazani su na slici 20.

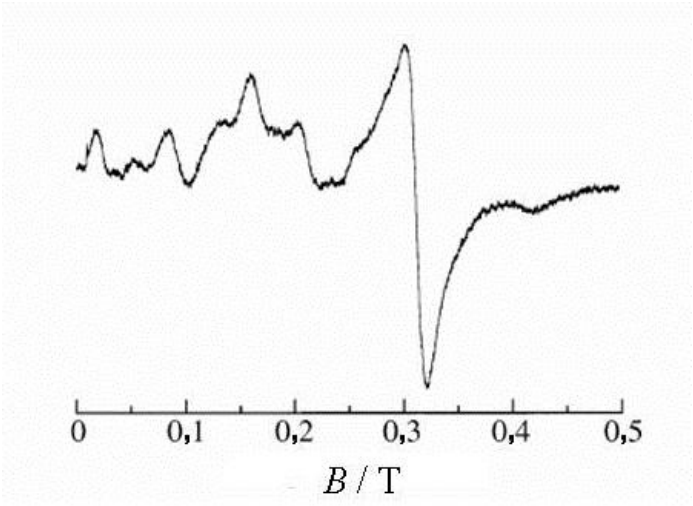


Slika 20. Emisijski (**a**: λ_{pob} = 340 nm, **c**: λ_{pob} = 280 nm, **d**: λ_{pob} = 400 nm) i pobudni (**b**: λ_{em} = 498 nm) spektri uzorka $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, priređenog u redukcijskim uvjetima. Preuzeto iz literature[17].

Uočeno je da emisijski spektri prikazani na slici 20 imaju asimetrični profil s izraženom asimetrijom na strani većih valnih dužina, koji se matematičkim postupkom može razlučiti na dva Gaussova profila s maksimumima na 495 i 530 nm. Budući da u strukturi barijevoga aluminata postoje dva različita mjesta kationa barija, Ba1(2*a*) i Ba2(6*c*), zaključeno je da emisijski spektar uzorka $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ potječe od kationa Eu^{2+} ugrađenih na oba kationska mjesta barija. Nadalje, u strukturi čistog $BaAl_2O_4$ prosječna udaljenost Ba1-O iznosi 2,86 Å, a Ba2-O 2,87 Å. Prema teoriji, u slučaju ugradnje kationa Eu^{2+} na mjesto kationa Ba^{2+}, onaj kation Eu^{2+} za koji je udaljenost Eu^{2+}-O kraća imat će emisiju veće valne duljine. Na osnovi toga, emisijski maksimum na 495 nm pripisan je kationu Eu^{2+} na mjestu Ba2(6*c*), a maksimum na 530 nm kationu Eu^{2+} na mjestu Ba1(2*a*).

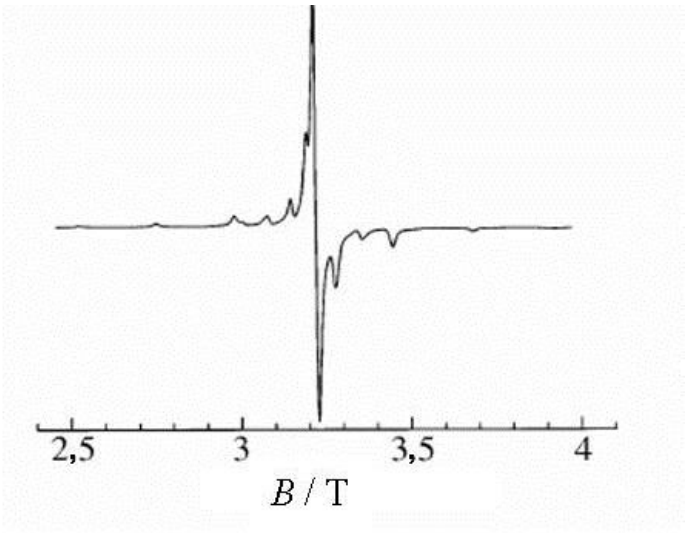
Nakamura i sur.[84] su priredili polikristalne uzorke $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{2+}{}_{0,03}$ kalciniranjem smjese $BaCO_3$, Al_2O_3 i Eu_2O_3 u redukcijskoj atmosferi pri 1300 °C. Provedena je analiza EPR spektra snimljenog pri sobnoj temperaturi i visokofrekvencijskog EPR spektra (90 GHz) snimljenog pri 100 K. Pokazano je da EPR spektar uzorka $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{2+}{}_{0,03}$ snimljen pri sobnoj temperaturi (slika 21) posjeduje rezonanciju u području od 0-0,5 T i intenzivan signal na 0,31 T (g=2). U simetričnom području oko intenzivnog signala opaženo je razdvajanje

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



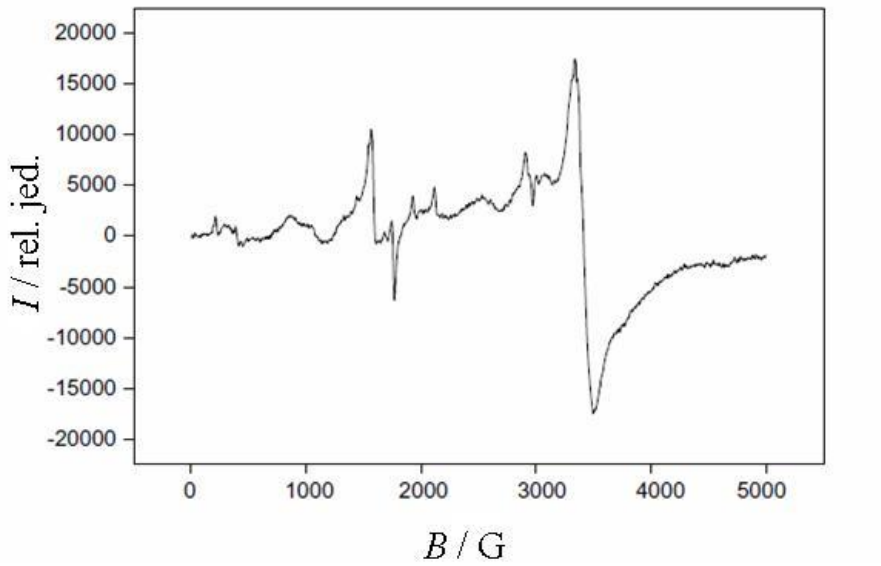
Slika 21. EPR spektar uzorka $Ba_{0,97}Al_{2,0}O_4:Eu^{2+}{}_{0,03}$ snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature[84].

Na temelju spektralne simulacije i usporedbe sa snimljenim visokofrekvencijskim EPR spektrom uzorka $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{2+}{}_{0,03}$ (slika 22), pokazano je da u uzorcima $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ jedna četvrtina kationa Eu^{2+} s vrijednostima parametra D=0,345 cm^{-1} zaposjeda kationska mjesta Ba1, dok se tri četvrtine kationa Eu^{2+} s vrijednostima parametra D=1,08 cm^{-1} ugrađuju na kationska mjesta Ba2.



Slika 22. Visokofrekvencijski EPR spektar uzorka $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{2+}{}_{0,03}$, snimljen pri 100 K. Preuzeto iz literature[84].

Singh i sur.[85] su u okviru istraživanja provedenih na polikristalnim uzorcima $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ i $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ pokazali da se EPR spektar uzorka $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (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, $\Delta m_j = \pm 1$). Pri tome je široki signal na 3400 G pripisan prijelazu magnetskog dipola 1/2 ↔ -1/2 kationa Eu^{2+} ugrađenih u strukturu $BaAl_2O_4$.



Slika 23. EPR spektar uzorka $Ba_{0,99}Al_2O_4:Eu^{2+}_{0,01}$, snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature[85].

Detaljno teorijsko razmatranje moguće ugradnje Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$ proveli su Rezende i sur.[18,75] (2011, 2012). Pomoću izračuna energije potrebne za stvaranje čvrste otopine dopanda u matrici, određena su energijski najpovoljnija mjesta ugradnje kationa Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$. Zatim je pomoću metode koncentracijske ovisnosti modela strukture o udjelima atoma u strukturi izračunata gornja granica ugradnje Eu^{3+} u $BaAl_2O_4$. Teorijska razmatranja provedena su za model strukture pri 0 K i 293 K. Predložili su 5 shema za ugradnju kationa Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$ (tablica 6). U svakoj pojedinoj shemi predviđa se mjesto ugradnje kationa Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$ i način kompenzacije ravnoteže naboja ukoliko do nje dolazi. Pri tome dopirajući kationi Eu^{3+}, 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 literature[75].

Reakcijska shema	Konfiguracija
(*i*) $0{,}5Eu_2O_3 + Al_{Al} \rightarrow Eu_{Al} + 0{,}5Al_2O_3$	A1-A4
(*ii*) $Eu_2O_3 + 3Ba_{Ba} \rightarrow (2Eu_{Ba} + V''_{Ba}) + 3BaO$	B1-B4
(*iii*) $0{,}5Eu_2O_3 + Ba_{Ba} + Al_{Al} \rightarrow (Eu_{Ba} + Ba'_{Al}) + 0{,}5Al_2O_3$	C1-C8
(*iv*) $Eu_2O_3 + 2Ba_{Ba} \rightarrow (2Eu_{Ba} + O''_i) + 2BaO$	D1-D3
(*v*) $1{,}5Eu_2O_3 + 3Ba_{Ba} + Al_{Al} \rightarrow (3Eu_{Ba} + V'''_{Al}) + 3BaO + 0{,}5Al_2O_3$	E1-E16

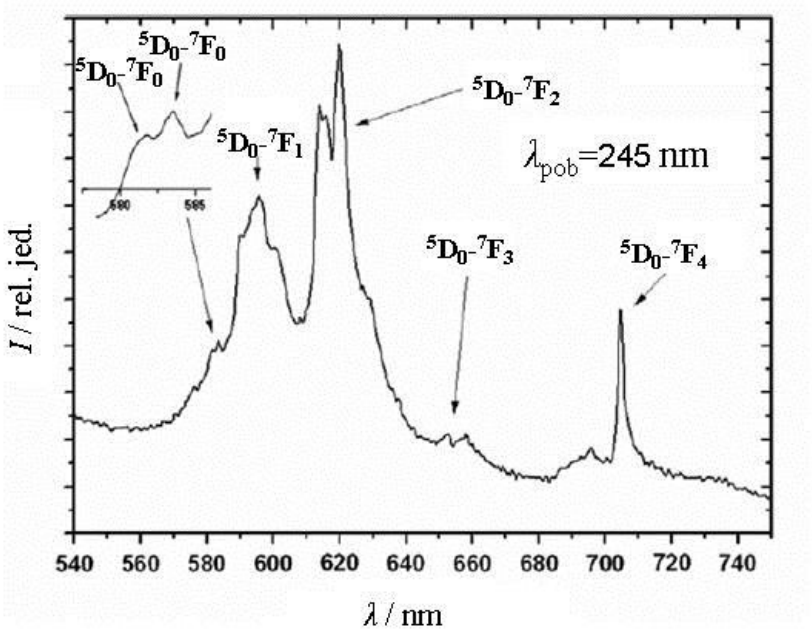
Prema shemi (*i*) kation Eu^{3+} ugrađuje se na mjesto kationa Al^{3+} i to je ujedno i jedini slučaj ugradnje dopanda Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$ koji ne zahtijeva kompenzaciju naboja. Ugradnja kationa Eu^{3+} na mjesto kationa Ba^{2+} predviđena je reakcijskim shemama (*ii*-*v*). Pri tome shema (*ii*) uključuje kompenzaciju naboja stvaranjem vakancije barija, shema (*iii*) predlaže mogućnost raspodjele iona Ba^{2+} na mjesta kationa Al^{3+}, shema (*iv*) uključuje kompenzaciju naboja u kojoj jedan intersticijski atom kisika kompenzira naboj dva iona Eu^{3+}, a shema (*v*) predlaže da jedna vakancija aluminija kompenzira tri iona Eu^{3+} na mjestu kationa Ba^{2+}. Izračunata gornja granica ugradnje Eu^{3+} u $BaAl_2O_4$ iznosila je 1,429 mol% Eu_2O_3.

Rezultati atomističkog modeliranja strukture $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$ pokazali su da je pri temperaturi od 0 K najvjerojatnija ugradnja kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Ba^{2+}. Naime, izračunato je da reakcijska shema (*iv*) koja uključuje dva iona Eu^{3+} ugrađena na kationska mjesta Ba2 i nastanak intersticijskog atoma kisika (konfiguracija D2) posjeduje najnižu vrijednost energije od 3,01 eV. S druge strane, reakcijska shema (*v*) koja uključuje ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba2 i nastanak vakancije Al2 (konfiguracija E14) ima vrijednost energije od 3,03 eV. Općenito, pokazalo se da je pri temperaturi od 0 K energija potrebna za ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Al^{3+} veća u odnosu na vrijednost energije potrebne za ugradnju kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba^{2+}. Unatoč činjenici da kationi Eu^{3+} i Al^{3+} posjeduju isti oksidacijski broj, valja uzeti u obzir da prevelika distorzija strukture $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$, uzrokovana velikom razlikom između ionskih radijusa kationa Al^{3+} (0,39 Å) i Eu^{3+} (0,947 Å), ostavlja vrlo malu mogućnost ugradnje kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Al^{3+} u strukturi $BaAl_2O_4$, pri temperaturi od 0 K.

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

ugradnju intersticijskog atoma kisika, pokazala se kao najpovoljniji mehanizam ugradnje kationa Eu^{3+} u strukturu $BaAl_2O_4$. Odgovarajuće vrijednosti energija za konfiguracije D1 i D2 iznosile su 2,32 i 2,01 eV. Dakle, unatoč činjenici prema kojoj porast temperature dovodi do povećanja međuatomskih udaljenosti Al-O, a time i prostora dostupnog za ugradnju kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Al^{3+}, zbog energijski povoljnijeg mehanizma ugradnje, pri temperaturi od 293 K vjerojatnija je ugradnja kationa Eu^{3+} na mjesta kationa Ba^{2+} u strukturi $BaAl_2O_4$. Preferiranost reakcijskog mehanizma (*iv*) objašnjena je sljedećim činjenicama[18]: (*a*) slični ionski radijusi kationa Eu^{3+} i kationskog mjesta Ba^{2+} (1,120 i 1,47 Å), (*b*) uz nastanak vakancija Ba, drugi energijski najpovoljniji intrinsični defekti u rešetki $BaAl_2O_4$ su kisikovi Frankelovi defekti što ukazuje da postoji velika tedencija nastanka kisikovih intersticija u rešetki $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$, (*c*) manja kompaktnost strukture $BaAl_2O_4$ u odnosu na strukturu drugih aluminata olakšava zaposjedanje intersticijskih mjesta ionima O^{2-}. Reakcijske sheme (*ii*) i (*iii*) posjeduju najveće konačne 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 $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$ u reakcijskoj shemi (*ii*). Naime, zbog velikog radijusa kationa Ba^{2+}, nastanak vakancija Ba dovodi do značajne promjene prostora u rešetki dopiranoga materijala. Velika razlika između radijusa kationa Ba^{2+} (1,47 Å) i Al^{3+} (0,39 Å) uzrokovala bi veliku deformaciju u reakcijskoj shemi (*iii*). Pomoću ovakvog teorijskog pristupa objašnjen je emisijski spektar[75] dopiranoga uzorka $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$.

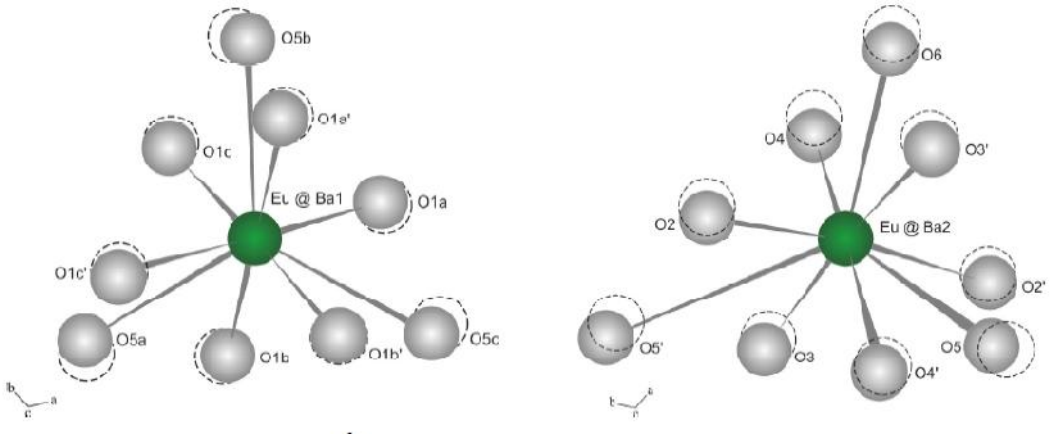
Atomističkim modeliranjem dopiranja[75] ustanovljeno je da set komponenata kristalnog polja, B_q^k, za slučaj ugradnje kationa Eu^{3+} na oba kationska mjesta barija, Ba1 i Ba2, ima vrijednosti različite od nule. Takav rezultat omogućio je jednoznačno određivanje lokalne simetrije centralnog, optički aktivnog iona i njegove udaljenosti u odnosu na centrosimetrično mjesto. Pokazano je da komponente kristalnog polja, B_0^2, za slučaj ugradnje kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba2 imaju puno veće vrijednosti u odnosu na vrijednosti komponenata kristalnog polja, B_0^2, za slučaj ugradnje kationa Eu^{3+} na kationska mjesta Ba1. Takav rezultat pokazuje da je pojava intenzivne emisije u spektru $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$ pridružena kationima Eu^{3+} ugrađenim na kationsko mjesto Ba2. Emisijski spektar za $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}_{0,03}$ prikazan je na slici 24.



Slika 24. Emisijski spektar za $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}{}_{0,03}$, λ_{pob}=245 nm. Preuzeto iz literature[75].

Emisijski spektar za $Ba_{0,97}Al_2O_4:Eu^{3+}{}_{0,03}$ sastoji se od nekoliko grupa linija nastalih uslijed zabranjenog prijelaza 4*f*-4*f* ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_{j=0,1,2,3,4}$) u području od ~550-750 nm. Maksimumi na ~581,04 i 583,61 nm posljedica su prijelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ i karakteristični su za katione Eu^{3+} ugrađene na kationska mjesta Ba1 i Ba2. Tri maksimuma na ~595 nm, pripisana prijelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ne ovise o okruženju kationa Eu^{3+}. S druge strane, najintenzivniji maksimum u području od ~613-620 nm, pripisan prijelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, pokazuje vrlo veliku osjetljivost na okruženje kationa Eu^{3+}. Naime, intenzitet emisije elektronskog prijelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ je vrlo slab kada kationi Eu^{3+} zaposjedaju kationska mjesta koja imaju višu simetriju[84] (kationska mjesta Ba1). Jaka emisija na ~620 nm potječe od kationa Eu^{3+} ugrađenim na mjesta kationa Ba^{2+} koja imaju nižu simetriju (kationska mjesta Ba2). Naime, prema reakcijskom mehanizmu (*iv*) postojanje intersticijskog kisika u blizini kationa Eu^{3+} dovodi do smanjenja simetrije koordinacijskog okruženja kationa Eu^{3+}. S druge strane, opisano smanjenje simetrije olakšava elektronski prijelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ i dovodi do porasta intenziteta emisije kationa Eu^{3+}. Maksimumi u području od ~650-660 nm posljedica su elektronskog prijelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Emisijske linije u području od ~690-710 nm pripisane su prijelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ i također su karakteristične za nisku simetriju kationskih mjesta Eu^{3+}.

Uz pomoć DFT (*engl*. Density Functional Theory) računa i podataka dobivenih sinkrotronskim zračenjem Brito i sur.[76] su 2012. godine proveli istraživanja distorzije strukture $BaAl_2O_4:Eu^{2+}(Dy^{3+})$. U optimizaciji distordirane strukture nastale ugradnjom kationa Eu^{2+} korištena je struktura niskotemeperaturne faze $BaAl_2O_4$, te nekoliko polaznih pretpostavki. Naime, očekivano je da se kation Eu^{2+} može ugraditi i na kationsko mjesto Ba1 (položaj 2*a*, simetrija *C*3) i na kationsko mjesto Ba2 (položaj 6*c*, simetrija *C*1), jer su međuatomske udaljenosti Ba-O za ta dva atomska položaja vrlo slične (2,894 za Ba1 Å i 2,971 Å za Ba2). Pri tome, kation Eu^{2+} pokazuje veću tendenciju prema manjem kationskom mjestu Ba1 jer je statistički 12 % manji od kationa Ba^{2+}. Također, distorzije u strukturi $BaAl_2O_4$ mogu biti uzrokovane razlikom između 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), isključuje mogućnost ugradnje kationa Eu^{2+} na ta mjesta. Tijekom optimizacije strukture, okruženje kationa Eu^{2+} ispitivano je na temelju vrijednosti međuatomskih udaljenosti Eu-O i Ba-O koje su u neoptimiziranoj strukturi međusobno jednake. Pokazalo se da ugradnjom kationa Eu^{2+} na kationska mjesta Ba1 dolazi do značajne promjene međuatomske udaljenosti Eu-O1, dok se međuatomska udaljenost Eu-O5 vrlo malo promijenila. S druge strane, promjena međuatomske udaljenosti Ba1-O nije opažena. Takvi rezultati potvrđuju da tijekom ugradnje kationa Eu^{2+} na mjesto Ba1 dolazi do pomaka kationa Eu^{2+} u smjeru kristalografske osi *c* (slika 25 a).



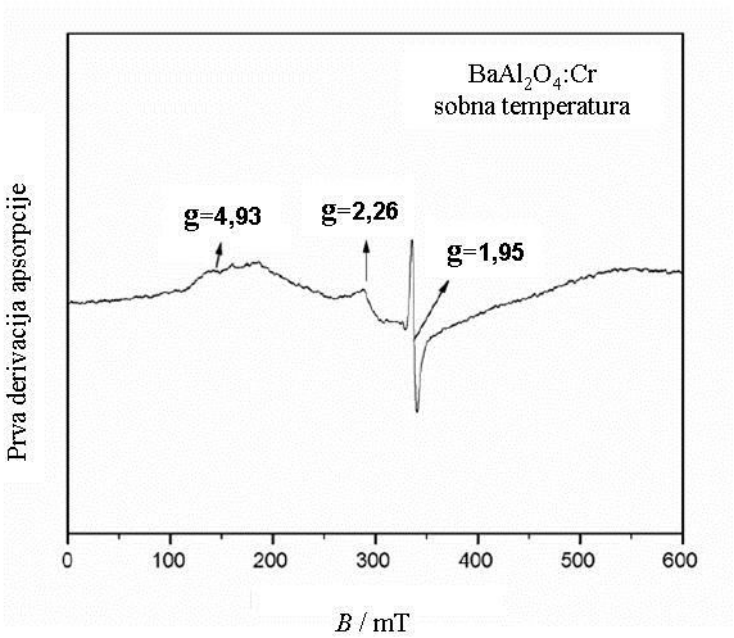
(a) **(b)**

Slika 25. Okruženje kationa Eu^{2+} na kationskom mjestu Ba1 **(a)** i na kationskom mjestu Ba2 **(b)** u optimiziranoj strukturi $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$. Položaji aniona kisika u neoptimiziranoj strukturi označeni su isprekidanim krugovima. Preuzeto iz literature[76].

Nešto značajniji pomak kationa Eu^{2+} zamijećen je u slučaju ugradnje kationa Eu^{2+} na veće kationsko mjesto Ba2. Naime, na tom kationskom mjestu kationi Eu^{2+} se pomiču u ravnini *ab* jedinične ćelije, zbog čega su vrijednosti udaljenosti Eu-Ba2*b* i Eu-Ba2*c* smanjene u odnosu na vrijednosti u neoptimiziranoj strukturi (slika 25 b). Opažena je značajna promjena međuatomske udaljenosti Eu-O5. DFT računom određeno 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 *C*3 na *C*1, što je već potvrđeno u prethodnim istraživanjima[84].

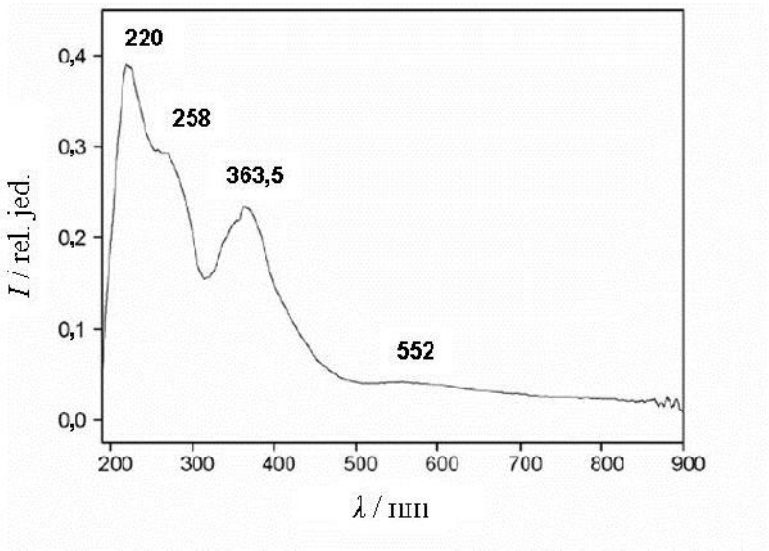
2.6. Pregled strukturnih istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Kationi Cr^{3+} jedni su od najčešće korištenih aktivatora[86,87,88] u laserima čvrstog stanja i luminescencijskim uređajima. To su aktivatori koji omogućavaju jaku luminescenciju i daju intenzivnu obojenost polaznog materijala u koji se ugrađuju. Jedini dostupni literaturni podatci o dopiranju $BaAl_2O_4$ 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 priređeni reakcijom brzog izgaranja pri temperaturi od 500 °C. U okviru provedenih istraživanja provedena su EPR mjerenja, te su ispitana optička svojstva priređenih uzoraka. Pokazano je da EPR spektar uzorka $BaAl_2O_4$:Cr^{3+} (slika 26) sadrži široki rezonancijski signal pri g=4,93 pripisan izoliranim kationima Cr^{3+}. Opažena intenzivna rezonancijska linija smještena pri g=1,95 pripisana je kationima Cr^{3+} na jako distordiranim mjestima[89], a rezonancijski signal pri g=2,26 razmaku između Kramerovih dubleta.



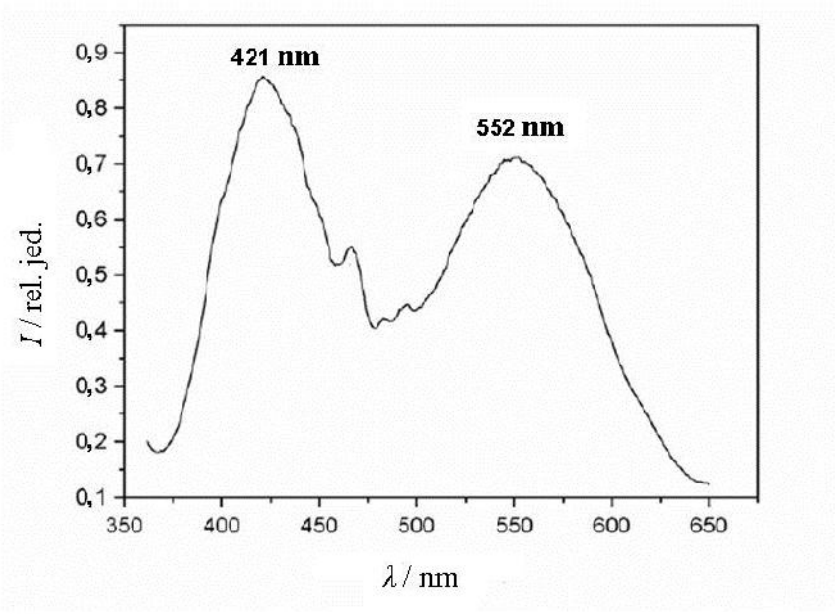
Slika 26. EPR spektar uzorka $BaAl_2O_4$:Cr^{3+} (0,01 mol % Cr) snimljen pri sobnoj temperaturi. Preuzeto iz literature[19].

Apsorpcijski spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$ snimljen u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra prikazan je na slici 27.



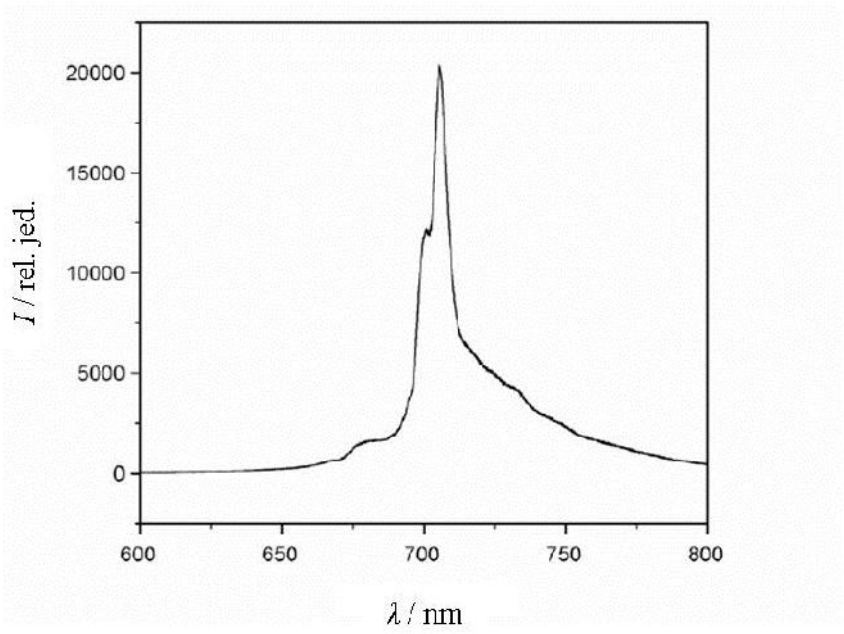
Slika 27. Apsorpcijski spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$ snimljen u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra. Preuzeto iz literature[19].

Široka apsorpcijska vrpca s maksimumom na 552 nm uzrokovana je elektronskim prijelazom *d-d* i pripisana je prijelazu $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ kationa Cr^{3+} u oktaedarskom okruženju. Apsorpcijske vrpce s maksimumima na 363,5, 258 i 220 nm pripisane su vrpcama prijenosa naboja parova CrO^{6-}-O^{2-} i Al-O. Pobudni spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$ prikazan je na slici 28.



Slika 28. Pobudni spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$ dobiven s λ_{em}=705 nm. Preuzeto iz literature[19].

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 nečistoćama prisutnima u uzorku. Emisijski spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$ dobiven pobudom s λ_{pob}=488 nm prikazan je na slici 29.



Slika 29. Emisijski spektar uzorka $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$dobiven s λ_{pob}=488 nm. Preuzeto iz literature[19].

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 $BaAl_2O_4$:Cr koje je predložio Singh[19] diskutabilno.

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

$Bi_{12}SiO_{20}$ 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 nanomaterijala[92]: slijed od vrha prema dnu ("top-down") i slijed od dna prema vrhu ("bottom-up"). Nazive ovih pristupa generirali su znanstvenici[93] 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 nečistoća. S druge strane, postupak "bottom-up" polazi od početnih 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 početnog makroskopskog uzorka, te metoda litografije. U oba slučaja dobivene nanočestice nemaju pravilnu raspodjelu veličina, sadrže znatne strukturne defekte, a često i ugrađene nečistoće. Metode "bottom-up" polaze od čistih kemijskih komponenata i uključuju kemijsko-fizičke procese u kojima se odvijaju kontrolirane promjene razmještaja atoma/molekula u plinovitom, tekućem ili čvrstom stanju materije. Metodama ovog tipa može se vrlo dobro kontrolirati sastav, veličina i oblik finalnih nanočestica, a defekti i nečistoće su svedeni na vrlo malu mjeru.

U ovom radu prikazano je istraživanje strukturnih osobina praškastih nanomaterijala priređenih 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 omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana i kompozitnih struktura. Postupak sol-gel otkriven je 1935. godine, a prva oksidna prevlaka[94] dobivena ovom metodom patentirana je 1945. godine. Prednosti ove metode pred drugim sintetskim putevima uključuju veću čistoću konačnog produkta, bolju kontrolu nad stehiometrijom i nastanak anorganske faze pri niskim temperaturama[95] (ispod 100 ºC).

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

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

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

3.1.2. Hidrotermalna metoda

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

vodeća tehnologija za sintezu materijala, a osobito se primjenjuje u području hidrometalurgije. Posljednjih godina zamijećen je značajan porast primjene ove metode. Takav trend uzrokovan je činjenicom da većina komercijalnih keramičkih praškastih materijala zahtjeva blage uvjete priređivanja (T<350 °C, p<100 MPa). Ušteda energije zbog niskih temperatura procesiranja, te primjereno recikliranje i odlaganje otpada, dodatni su razlozi zbog kojih je primjena[102] ove metode danas vrlo zastupljena. Hidrotermalnom metodom priređuju se vrlo različiti keramički 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] čvrstih otopina oksida i dopiranih materijala. Hidrotermalnim postupkom mogu se dobiti i materijali koji ne sadrže okside, poput čistih elemenata (Si, Ge, Te), selenida, telurida, sulfida, nitrida, itd.

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

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

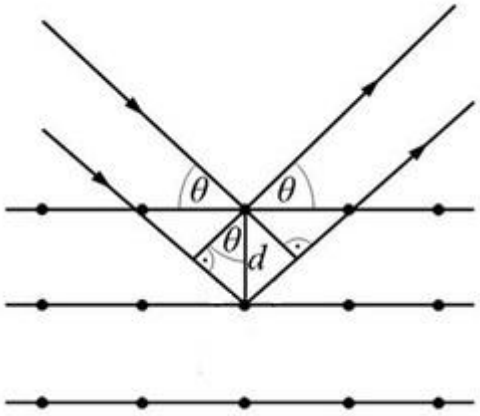
metode mogu se prirediti praškasti materijali veličine čestica od ~5 nm do ~500 nm. Glavno ograničenje hidrotermalne metode jest veliki broj koraka u postupku koje je potrebno izvesti prije konačne sinteze željenog materijala.

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

3.2. Rentgenska difrakcija u polikristalnom materijalu

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

Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi čija je valna duljina u rasponu od 0,01-10 nm, odnosno istog reda veličina kao i razmak između susjednih atoma u kristalu. Indeks loma rentgenskih zraka je vrlo blizu 1 što znači da se rentgensko zračenje ne može fokusirati pomoću leća kao vidljiva svjetlost ili kao elektroni. Upadom snopa rentgenskih zraka u kristal dolazi do raspršenja tih zraka na elektronskim oblacima atoma, pri čemu se u određenim smjerovima raspršene zrake pojačavaju interferencijom, pa se cijeli proces naziva ogibom ili difrakcijom. Rentgenske zrake otkrio je Röentgen (1895) prilikom proučavanja katodnih zraka, a pojavu difrakcije rentgenskih zraka u monokristalima modre galice prvi je opazio von Laue[112] (1912). Uz pomoć eksperimenata koje su složili Friedrich i Knipping, von Laue je zaključio da difrakcijska slika ovisi o orijentaciji kristala prema smjeru upadnog snopa rentgenskih zraka i da se za dobru orijentaciju monokristala dobiva simetričan raspored 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 pomoću analogije s refleksijom što je prikazano na slici 30 i jednadžbom[113]:

$$2d \sin^{-} = n^{a} , \qquad (5)$$

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

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

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

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

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

3.2.1. Određivanje i utočnjavanje parametara jedinične ćelije polikristalnog materijala

Parametri jedinične ćelije[115] kristala, tj. bridovi jedinične ćelije 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 indekse koji karakteriziraju mrežne ravnine kristala. Nakon prikupljanja difrakcijskih podataka polikristalnog uzorka, prvi korak u postupku obrade eksperimentalnih difrakcijskih podataka polikristala je rješavanje problema preklapanja difrakcijskih linija. To se može postići metodom usklađivanja eksperimentalne difrakcijske slike s teorijskom difrakcijskom slikom u kojoj se profili difrakcijskih linija modeliraju pomoću matematičkih funkcija. Tim postupkom se difrakcijska slika razlučuje na pojedinačne linije čak i u slučaju jako izraženog preklapanja difrakcijskih linija, te se za sve linije mogu vrlo točno odrediti njihovi kutni položaji (θ) i intenziteti. Nakon razlučivanja difrakcijske slike na pojedinačne linije mogu se računski odrediti i zatim utočniti parametri jedinične ćelije polikristalnog materijala.

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

tom koraku, $y(2\theta_i)_{op}$. Odgovarajući teorijski (računati) intenzitet, $y(2\theta_i)_{teor}$ računa se prema izrazu:

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

gdje je $B(2\theta_i)$ intenzitet pozadinskog šuma, I_j integrirani intenzitet j-te difrakcijske linije, $P(2\theta_i)_j$ matematička funkcija kojom se modelira profil j-te difrakcijske linije. Zbrajanje se provodi po svim preklopljenim linijama, j, koje pridonose intenzitetu u i-tom koraku. Za slučaj višekomponentne smjese teorijski intenzitet profila u i-tom koraku računa se prema izrazu:

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

gdje je I_{jk} integrirani intenzitet j-te difrakcijske linije k-te difrakcijske komponente, $P(2\theta_i)_{jk}$ matematička funkcija kojom se modelira profil j-te difrakcijske linije k-te komponente. Osnovni princip metode usklađivanja je prilagođavanje teorijskog i opaženog intenziteta difrakcijskih linija metodom najmanjih kvadrata, pri čemu se sljedeća funkcija svodi na minimalnu vrijednost:

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

gdje je N broj mjernih koraka intenziteta, w_i težina dodijeljena i-tom koraku koja se računa kao $1/y(2\theta_i)_{op}$. Prosudbeni kriteriji koji pokazuju valjanost usklađivanja opažene i teorijske difrakcijske slike, faktori R, određeni su izrazima[121]:

$$R_p = \frac{\sum_i^N \left| y(2\theta_i)_{op} - y(2\theta_i)_{teor} \right|}{\sum_i^N y(2\theta_i)_{op}}, \tag{10}$$

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

Rezultat se smatra fizikalno zadovoljavajućim ako su vrijednosti faktora profila, R_p, i težinskog faktora profila, R_{wp}, manje ili ~10 %. Profil difrakcijske linije je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog profila. Stoga je važan problem kod indeksiranja difrakcijske slike izbor odgovarajuće matematičke funkcije kojom se modelira profil difrakcijskih linija. U slučaju neutronske difrakcije profil difrakcijske linije je Gaussian. S druge strane, profil

difrakcijskih linija dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka je mnogo složeniji i određen je Kα_1-Kα_2 dubletom, dugačkim repom i asimetrijom difrakcijskih maksimuma u području malog difrakcijskog kuta. Zbog toga je profil takvih difrakcijskih linija opisan funkcijom Pearson VII[122] ili funkcijom pseudo-Voigt[123]. Funkcija Pearson VII je općeniti oblik Lorentzove funkcije, dok je funkcija pseudo-Voigt zbroj Lorentzove i Gussove funkcije. Problem asimetrije difrakcijskih linija može se riješiti na nekoliko načina. Prvi način je da se simetrični profil difrakcijske linije pomnoži faktorom[20]:

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

gdje je P parametar prilagodbe, s=-1 za $2\theta \le T$, s=1 za $2\theta > T$, T položaj maksimuma difrakcijske linije. Drugi način je asimetrično razlaganje[124] 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 oblik[125]:

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

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

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

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 $2\theta \le T$, odnosno $2\theta > T$. Parametar asimetrije, A, računa se kao omjer W_l/W_h, gdje su W_l i W_h širine profila difrakcijske linije u području malog, odnosno velikog kuta difrakcije. Općeniti zapis razdvojene funkcije pseudo-Voigt ima oblik[127]:

$$p\left(2\theta\right)_{p-V} = \frac{\left(1+A\right)\left[\eta_h+\left(1-\eta_h\right)\sqrt{\Gamma\ln 2}\right]}{\eta_l+\left(1-\eta_l\right)\sqrt{\Gamma\ln 2}+A\left[\eta_h+\left(1-\eta_h\right)\sqrt{\Gamma\ln 2}\right]} \tag{16}$$

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

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

$$B(2\theta) = b_1 + b_2 2\theta + b_3 (2\theta)^2 . \tag{17}$$

Programom PROFIT[120] utočnjavaju se parametri pozadinskog šuma, b_1, b_2, b_3, omjer intenziteta Kα_1 prema Kα_2, korekcija razlike λ_1-λ_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 utočnjavanja pojedinačnih difrakcijskih linija smatra se uspješnim, ako svi utočnjeni 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 utočnjavanja metodom najmanjih kvadrata.

Parametri jedinične ćelije u ovom radu određeni su pomoću programa UNITCELL[127] 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 jedinične ćelije. Parametri jedinične ćelije ispitivanog uzorka računaju se u jednom koraku, pri čemu se podatci o ispitivanom uzorku i standardu koriste kao zajednički set podataka. U procesu utočnjavanja metodom najmanjih kvadrata sljedeća funkcija se svodi na minimalnu vrijednost:

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

gdje je *d** vektor recipročne jedinične ćelije.

Metoda dekompozicije cijele difrakcijske slike u širokom kutnom području istovremeno razlučuje difrakcijsku sliku na pojedinačne difrakcijske linije i utočnjava početne parametre jedinične ćelije ispitivanog uzorka. Metodu je prvi uveo Pawley[128] za analizu podataka dobivenih neutronskom difrakcijom, dok je Toraya[125] predložio istovjetnu metodu za slučaj rentgenske difrakcije. U okviru ovog rada parametri jedinične ćelije utočnjeni su korištenjem programa WPPF[125,129] (*engl.* Whole Powder Pattern Fitting, WPPF). Kao ulazni podatci za program WPPF, za računanje teorijskih položaja difrakcijskih linija u širokom kutnom području, koriste se početni parametri jedinične ćelije, 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 jedinične ćelije i korigira se primjenom izraza[125]:

$$T(2\theta) = t_1 + t_2 \tan\theta + t_3 \tan^2\theta \,, \tag{19}$$

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

$$W(2\theta) = \left(w_1 + w_2 \tan\theta + w_3 \tan^2\theta\right)^{1/2} \tag{20}$$

$$A(2\theta) = \sim_1 + \sim_2 / \sin\theta + \sim_3 / \sin^2\theta, \tag{21}$$

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

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

$$\eta_l(2\theta) = \eta_{l1} + \eta_{l2} 2\theta, \tag{24}$$

$$n_h(2\theta) = \eta_{h1} + \eta_{h2} 2\theta. \tag{25}$$

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

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

gdje su b_1,...,b_6 parametri pozadinskog zračenja, $2\theta_A$ i $2\theta_B$ granice kutnog područja na visokom i niskom kutu difrakcijske slike. Drugi način opisivanja intenziteta pozadinskog šuma jest korištenjem trigonometrijske funkcije:

$$B(2\theta) = b_1 + b_2 2\theta + b_3 \sin\theta + b_4 \tan\theta \,. \tag{27}$$

Programom WPPF mogu se utočnjavati i višekomponentne smjese tako da se prvo utočnjavaju 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 utočnjene parametre jedinične ćelije uzorka, listu reflekasa koja sadrži vrijednosti *hkl*, *d*, I/I_1 i grafički prikaz opažene i izračunate difrakcijske slike polikristalnog uzorka i njihove razlike.

Tablica 7. Parametri koji se utočnjavaju programom WPPF. Preuzeto iz literature[125].

Globalni parametri	
b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6	nivo pozadinskog zračenja
K	omjer intenziteta $K\alpha_1$ prema $K\alpha_2$
e	korekcija razlike λ_1-λ_2
t_1, t_2, t_3	korekcija pomaka maksimuma difrakcijske linije
Pojedinačni parametri za svaku komponentu	
I_j	integrirani intenzitet j-tog maksimuma difrakcijske linije
a, b, c, α, β, γ	parametri jedinične ćelije
w_1, w_2, w_3	širina profila difrakcijske linije na polovici visine
a_1, a_2, a_3	asimetrija maksimuma
r_{l1}, r_{l2}, r_{l3}	brzina smanjivanja intenziteta na strani niskog kuta
η_{l1}, η_{l2},	parametar η na strani niskog kuta
r_{h1}, r_{h2}, r_{h3}	brzina smanjivanja intenziteta na strani visokog kuta
η_{h1}, η_{h2}	parametar η na strani visokog kuta

3.2.2. Utočnjavanje kristalne strukture polikristalnog materijala i kvantitativna fazna analiza pomoću Rietveldove metode

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

Originalna Rietveldova metoda[20] razvijena je za utočnjavanje kristalne i magnetske strukture materijala istraživanih neutronskom difrakcijom. Zamjenom profila Gaussove funkcije s modificiranim profilom Lorentzove funkcije, Malmros i Thomas[131] su originalni Rietveldov algoritam prilagodili podatcima dobivenima primjenom filmskih tehnika difrakcije rentgenskih zraka u polikristalu. Uključivanjem atomskih faktora raspršenja, Lorentzovog polarizacijskog faktora, te korekcije na apsorpciju i Kα 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 računa teorijska difrakcijska slika, koja se potom uspoređuje s intenzitetima

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

$$S_y = \sum_i w_i \left[y(op)_i - y(teor)_i \right]^2 , \tag{28}$$

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

$$y(teor)_i = s \sum_K L_K \left|F_K\right|^2 ¤ \left(2\bar{}_i - 2\bar{}_K\right) P_K A + y_{bi} , \tag{29}$$

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

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

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

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 ćeliji.

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

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{B\sin^2-}{\mathrm{a}^2}\right], \tag{31}$$

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

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

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

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:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1}\frac{\partial S_y}{\partial S_k}. \tag{33}$$

Izračunati pomaci se potom primjenjuju na početne parametre, kako bi se dobio bolji strukturni model. Važno je uočiti da zbog nelinearne povezanosti parametara prilagodbe i intenziteta početni model strukture mora biti vrlo sličan točnom modelu strukture. U suprotnom, metoda najmanjih kvadrata ne će 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 2.1[133]. 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 orijentacija, korekcije na apsorpciju, ekstinkciju, poroznost, parametri jedinične ćelije, koordinate položaja atoma u jediničnoj ćeliji, izotropni temperaturni faktor, zaposjednuća mjesta pojedinih atoma u jediničnoj ćeliji, te parametri profila koji uključuju poluširinu, asimetriju i brzinu opadanja intenziteta).

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

jediničnoj ćeliji, zaposjednća atoma, te atomski temperaturni faktori za sve kristalne faze prisutne u polikristalnom uzorku.

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

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

i očekivani faktor pouzdanosti, $R_{oč}$, koji pokazuje kvalitetu snimljenih podataka:

$$R_{oč} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i y^2_{(op)_i}} \right]^{1/2}, \tag{35}$$

gdje je N ukupan broj mjernih točaka spektra, a P broj varijabilnih parametara. Snimljeni podatci koji imaju veliki pozadinski šum a mali intenzitet pokazuju veće vrijednosti faktora $R_{oč}$. Parametar dobrote prilagodbe (*engl*. Goodness of Fit, GoF) pokazuje omjer težinskog faktora profila i očekivanog faktora pouzdanosti. Općenito, vrijednosti faktora R_p i R_{wp} moraju biti manje od 10 %, dok je idealna vrijednost parametra GoF, jednaka 1. Najčešće korišteni pokazatelj preciznosti Rietveldove metode je standardna devijacija pojedinog varijabilnog parametra, $\pm_j$:

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

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

Glavne eksperimentalne sustavne pogreške pri primjeni Rietveldove metode mogu potjecati od preferirane orijentacije i loše statistike čestica u polikristalnom uzorku. S druge strane, glavne teorijske sustavne pogreške mogu potjecati od neprimjerenog modeliranja funkcije profila i funkcije pozadinskog šuma, načina rezanja repova funkcije profila, ali i od velikog stupnja korelacije između parametara koji se utočnjavaju (npr. korelacija između faktora zaposjednuća i temperaturnog faktora, korelacija između parametara širine profila).

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

$$W_{\sim} = \frac{S_{\sim}\left(ZMV\right)_{\sim}}{\sum_{j=1}^{n} S_j \left(ZMV\right)_j}, \tag{37}$$

gdje je S faktor skale u Rietveldovom utočnjavanju, Z broj formulske jedinke u jediničnoj ćeliji, M masa formulske jedinke, V volumen jedinične ćelije komponente čiji težinski udio se određuje. Sumiranje se provodi preko svih komponenata smjese. Pomoću 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 pomoću Rietveldove metode odrediti njegov udio u toj novoj smjesi, $STD_{izmjereno}$. Udio faze α u smjesi s amorfnom fazom dan je izrazom:

$$\left(W_{\sim}\right)_{korigirano} = W_{\sim} \frac{STD_{poznato}}{STD_{izmjereno}}, \tag{38}$$

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

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

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

3.2.3. Istraživanje mikrostrukture pomoću rentgenske difrakcije

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

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

Odstupanja od idelane kristalnosti, poput konačne veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) uzrokuju proširenje difrakcijskih linija na difrakcijskoj slici. Veličina kristalita je mjera za veličinu koherentno difraktirajuće domene. Zbog prisutnosti polikristalnih agregata veličina kristalita je pojam različit od veličine čestica, koje se pak mogu sastojati od nekoliko različitih kristalita. Naprezanja kristalne rešetke (mikronaprezanja) definiraju se kao omjer deformacija objekta i idealne duljine objekta. U realnim kristalima razlikujemo ujednačena naprezanja koja uzrokuju izotropno širenje/sužavanje jedinične ćelije. Takva vrsta naprezanja kristalne rešetke ne utječe na proširenje difrakcijskih linija, već samo na promjenu parametara jedinične ćelije i pomak maksimuma difrakcijskih linija. S druge strane, neujednačena 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. Veličina kristalita manja od 100 nm, te mikronaprezanja uzrokovana točkastim defektima i dislokacijama mogu se uspješno odrediti korištenjem metode rentgenske difrakcije u polikristalu.

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

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

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

Često korištena mjera širine difrakcijske linije je integralna širina, određena izrazom[136]:

$$= \frac{1}{I_P} \int I(2^{-}) d(2^{-}) \quad , \tag{40}$$

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

$$= \frac{\mathrm{a}}{D\cos^{-}} \quad , \tag{41}$$

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

$$= 4e\tan^{-} \quad , \tag{42}$$

gdje je e mikronaprezanje kristalne rešetke.

Metoda prema Warrenu i Averbachu[140] 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 Hall[141] su razvili metodu istovremenog računanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke. Metoda daje grafički prikaz vrijednosti $(\cos^{-})/\mathrm{a}$ u ovisnosti o $\sin^{-}/\mathrm{a}$ pri čemu je odsječak pravca na ordinati jednak inverznoj vrijednosti veličine kristalita, a nagib pravca vrijednosti mikronaprezanja kristalne rešetke.

Primjenom Rietveldove metode veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke određuju se iz dodatnog proširenja difrakcijske linije u odnosu na standard. Ovisnost širine maksimuma difrakcijske linije o kutu 2θ opisana je Cagliottijevom jednadžbom[142]:

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

gdje je H_K Cagliottijeva funkcija, a U, V, W, su parametri profila difrakcijske linije koji se utočnjavaju 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, veličina kristalita i-te faze, D_i, je u programu X′Pert HighScore Plus 2.1 određena izrazom[130]:

$$D_i = \left(\frac{180}{\pi}\right)\frac{K\lambda}{(W_i - W_{std})^{1/2}}, \tag{44}$$

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

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

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

3.3. Transmisijska elektronska mikroskopija

Transmisijski elektronski mikroskop[143] (TEM) je uređaj u kojem međudjelovanje elektrona visoke energije i uzorka služi za dobivanje informacija o morfologiji, kemijskom sastavu i strukturi materijala. Prvi transmisijski elektronski mikroskop konstruirao je njemački fizičar Ruska (1931).

Izvor elektrona u elektronskom mikroskopu je termionski top. Termionski top sadrži nit od W ili LaB_6 koja djeluje kao katoda, a nalazi se na negativnom potencijalu u odnosu na anodu. Ako se želi postići bolja koherentnost snopa, kao izvor elektrona koristi se top koji radi na principu emisije poljem. Pomoću sustava elektrostatskih i magnetskih leća elektronska zraka se fokusira na vrlo tanak uzorak, djelomično transparentan za elektrone. Dio elektrona prolazi kroz uzorak, a dio se difraktira što se koristi za dobivanje mikrografija i difrakcijskih

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

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

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

3.3.1. Elektronska difrakcija s odabrane površine

Za dobivanje elektronske difrakcije s odabrane površine uzorka[143], središnja leća transmisijskog elektronskog mikroskopa fokusira se na stražnju žarišnu daljinu objektivne leće, pri čemu se snima difraktirani i trasmitirani elektronski snop. Sekundarna središnja apertura smještena u ravnini slike koristi se za ograničavanje difrakcije na odabranu površinu

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

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

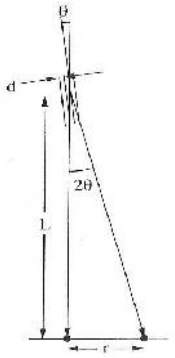
Iz geometrije na slici 31 dobiva se:

$$\tan 2\theta = \frac{r}{L}, \tag{47}$$

odnosno:

$$rd = \lambda L, \tag{48}$$

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



Slika 31. Geometrija elektronske difrakcije. Duljina kamere, L, karakteristična je za optički sustav TEM-a. Preuzeto iz literature[143].

3.3.2. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija

Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija[143] je analitička metoda koja omogućuje identifikaciju i određivanje koncentracija kemijskih elemenata u uzorku na osnovi emisije karakterističnog rentgenskog zračenja atoma uzorka pri neelastičnoj interakciji s upadnim snopom elektrona.

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

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \tag{49}$$

gdje je k_{AB} Cliff-Lorimerov faktor[144], 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 ~10^{-20} g za sve elemente u rasponu od Na do Rh.

3.4. Spektroskopija pomoću emisije rentgenskih zraka pobuđene česticama

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

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

slučaj teških atoma (Z>50). Naime, energije ovih dvaju prijelaza su vrlo dobro razdvojene, što omogućuje razlikovanje prisutnosti emisijskih linija različitih atoma u spektru. Nakon mjerenja PIXE spektra doprinos protona se normalizira na ukupnu dozu protona koju uzorak prima tijekom mjerenja. Broj fotona ispod određenog maksimuma u spektru proporcionalan je koncentraciji određenog elementa u uzorku. Zbog vrlo male energije prodiranja karakterističnog rentgenskog zračenja elemenata manjeg atomskog broja, PIXE metoda se primjenjuje na elemente teže od natrija. Osjetljivost metode ovisi o atomskom broju elementa i iznosi 1 ppm za lake elemente (od Na do Cl), manje od 0,1 ppm za prijelazne metale, i ~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 uzoraka koji sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. Elektronsku paramagnetsku rezonanciju je prvi opazio ruski fizičar Zavoisky[146] (1944).

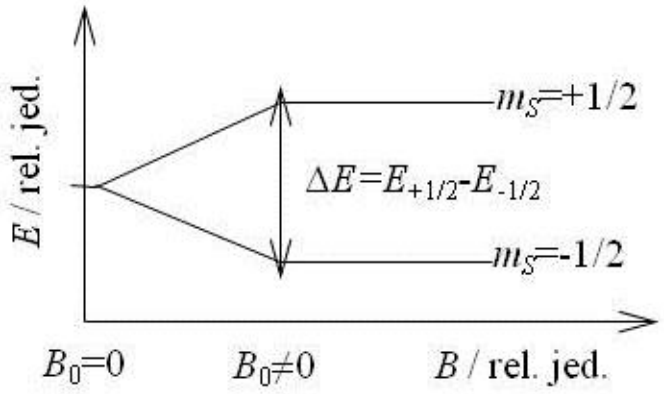
Teorijska osnovica metode polazi od elektrona koji posjeduju magnetski moment i spinski kvantni broj s=1/2, s magnetskim komponentama m_s =+1/2 i m_s =-1/2. U prisutnosti vanjskog magnetskog polja elektronski magnetski moment se orijentira paralelno (m_s=-1/2) ili antiparalelno (m_s=+1/2) prema magnetskom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

$$\Delta E = g_e \text{«}_B B_0 \,, \tag{50}$$

gdje je g_e elektronski faktor, «_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 elektromagnesko zračenje pri čemu dolazi do pojave rezonancije. Primjenom osnovne jednadžbe EPR spektroskopije:

$$h\neg = g_e \text{«}_B B_0 \tag{51}$$

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



Slika 32. Shematski prikaz mehanizma elektronske paramagnetske rezonancije.

U praksi, EPR mjerenja se najčešće izvode tako da se skupina paramagnetskih centara izloži mikrovalnom zračenju pri konstantnoj frekvenciji, uz mijenjanje jakosti vanjskog magnetskog polja. Pri tome se procijep između 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 slučaj slobodnh elektrona faktor *g* iznosi 2,00232, a za organske radikale ima vrijednosti u rasponu od 1,99-2,01. Za prijelazne metale faktor *g* ima vrijednosti od 1,4-3,0. Kako prema Maxwell-Boltzmanovoj raspodjeli u stanju niže energije ima više elektrona, slijedi da je ukupna apsorpcija proporcionalna razlici donjeg i gornjeg energijskog stanja. EPR spektrometri sadrže fazno-osjetljive detektore, pa je stoga apsorpcijski signal prikazan kao prva derivacija. Osjetljivost EPR metode, definirana kao minimalni broj detektiranih spinova, ovisi o frekvenciji fotona. U pravilu, viša frekvencija spektrometra osigurava nižu granicu detekcije, a time i veću osjetljivost EPR metode.

3.6. Mössbauerova spektroskopija

Mössbauerov efekt je pojava rezonantne apsorpcije gamma zraka bez 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 pobuđenih stanja unutar jezgre određenih izotopa. Efekt je otkrio njemački fizičar Mössbauer[147] (1957), koji je uočio da se odboj jezgre i Dopplerov efekt istovremeno mogu zanemariti ako su emiter i apsorber unutar kristalne rešetke ohlađeni na nisku temperaturu. Metoda se temelji na postavljanju čvrstog uzorka u snop gamma zraka koji dolazi s radioaktivnog izvora koji sadrži Mössbauerov izotop, te mjerenju transmitiranog ili raspršenog zračenja pomoću odgovarajućeg detektora. Pri tome se izvor gamma zraka giba relativno prema uzorku na točno definiran periodični način čime se Dopplerovim efektom blago mijenja energija zračenja koje dolazi na uzorak.

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

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

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

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

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

pobuđenog stanja, i u pravilu, što je vrijeme života pobuđenog stanja dulje, to je kvaliteta izmjerenih podataka veća. Mössbauerov efekt se ne javlja u plinovima i tekućinama, te u čvrstim tvarima koje nemaju dovoljno jake međuatomske veze. Ograničenje Mössbauerove spektroskopije ogleda se učinjenici da se mjerenja 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 Apsorption Spectroscopy, XAS) zasniva se na mjerenju koeficijenta apsorpcije rentgenskih zraka za materijal u ovisnosti o energiji upadnog rentgenskog zračenja. Područja u apsorpcijskom spektru koja se dobivaju primjenom ove spektroskopije nazivaju se EXAFS (*engl*. Extended X-ray Absorption Fine Structure) i XANES (*engl*. X-ray Apsorption 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 usljed promjene eksperimentalnih uvjeta. U tu se svrhu koristi oscilacijski dio apsorpcijskog koeficijenta iznad oštrog apsorpcijskog ruba. Spomenuta metoda primjenjuje se na kristalne, nanostrukturne i amorfne materijale, te tekućine 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:

$$\mu = \ln(I / I_0)/ d \,, \tag{52}$$

gdje je d debljina uzorka.

Slabljenje intenziteta rentgenskog zračenja uzrokovano 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 fotoefekt[150], 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 ljuske atoma, javlja se vrlo oštri skok (apsorpcijski rub) koji definira novi apsorpcijski kanal. U području do 1000 eV iznad apsorpcijskog ruba precizno mjerenje 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 ljuske, usljed čega je njegova kinetička energija jednaka razlici između energije fotona E i energije vezanja unutar ljuske E_0. Prema kvantnoj teoriji taj fotoelektron može biti prikazan kao izlazni sferni val usmjeren prema pobuđenom atomu. Valni vektor fotoelektrona određen je izrazom:

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

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 očituju kao lokalni maksimumi i minimumi definiraju oscilacije EXAFS signala. Oscilacijski dio apsorpcijskog koeficijenta koji definira EXAFS signal određen je izrazom:

$$«(Q) = «_0(Q)[1 + ¡(Q)], \tag{54}$$

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

$$¡(Q) = [«(Q) - «_0(Q)] / «_0(Q). \tag{55}$$

Ako se razmatra doprinos od isključivo jednog raspršenja sa susjednih atoma, EXAFS signal se opisuje sumom sinusnih članova u izrazu za valni vektor, Q. Pri tome svaki član predstavlja doprinos sferne ljuske ekvivalentnih atoma na udaljenosti R_i od apsorbirajućeg atoma[151]:

$$¡(Q) = \sum_i A_i(Q)\sin(2QR_i + ¢_i), \tag{56}$$

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

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

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

XANES signal odnosi se na spektralno područje od 50 eV iznad apsorpcijskog ruba. Naime, zbog malog raspona kinetičke energije (5-150 eV) amplituda raspršenja fotoelektrona je vrlo velika, pa su višestruka raspršenja dominantan mehanizam[152] 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 izmjerenog apsorpcijskog ruba. Prednosti analize XANES signala u odnosu na analizu EXAFS signala uključuju jednostavniji način mjerenja uzoraka (intenzivan signal u uskom spektralnom području), postojanje male temperaturne ovisnosti (snimanje spektra *in situ*), brži način snimanja, manju količinu uzorka potrebnu za snimanje i veću osjetljivost na kemijske informacije (oksidacijsko stanje, prijenos naboja). Klasične rentgenske cijevi nisu pogodne za ovu metodu jer imaju preusko područje valnih duljina rentgenskih zraka (ograničeno na područje emisije anode rentgenske cijevi) i preslabi intenzitet. Metoda je primjenljiva uz korištenje rentgenskog dijela spektra sinkrotronskog zračenja.

3.8. Difuzna reflektancijska spektroskopija

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

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

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

gdje je *K* apsorpcija uzorka, a *S* koeficijent raspršenja uzorka. Gornji izraz vrijedi u uvjetima difuznog monokromatskog zračenja, izotropnog raspršenja svjetlosti, niske koncentracije apsorbirajućih centara, jednolike raspodjele apsorbirajućih slojeva, odsutnosti fluorescencije, te za beskonačno malu debljinu slojeva. Reflektancija, *R*, eksperimentalno se mjeri kao omjer intenziteta svjetlosti reflektirane s površine polikristalnog uzorka i intenziteta svjetlosti reflektirane sa savršeno bijelog, referentnog standardnog materijala[155] (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 mjerenjima 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 preklopljenih difuznih vrpca predstavlja glavni nedostatak ove metode.

3.9. Fotoluminescencijska spektroskopija

Fotoluminescencijska spektroskopija[158] je jednostavna, nedestruktivna metoda koja koristi spontanu emisiju zračenja za opto-elektroničku i mehaničku (površine, granice između faza) karaketrizaciju materijala.

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

relaksacijom. Signal fotoluminescencije ovisi o gustoći pobuđenih elektrona i određen je intenzitetom upadnog zračenja. Velika selektivnost i osjetljivost metode omogućava određivanje diskretnih energijskih stanja. Ključni dio mjerenja predstavlja odabir lasera točno određene valne duljine. Obzirom da apsorpcija materijala ovisi o energiji zračenja, dubina prodiranja upadnog zračenja ovisi o valnoj duljini pobuđenja. Odabir različitih valnih duljina zračenja omogućava istraživanje različitih područja uzorka. Signal fotoluminescencije se povećava kada su energija pobude i pobuđeno stanje u rezonanciji. Budući da je fotoluminescencija posljedica optičkih prijelaza između različitih elektronskih stanja određenog iona, spektar fotoluminescencije daje točne informacije o prisutnosti i elektronskim energijskim nivoima određenih 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, priređeni su metodom sol-gel. Aluminijev *sec*-butoksid, $Al(O^{s}Bu)_3$, cinkov nitrat heksahidrat, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, i manganov nitrat heksahidrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, otopljeni su u 2-butanolu, $C_4H_{10}O$. Za pripravu svakog pojedinog uzorka otopina se miješala 24 h u zatvorenoj tikvici pri sobnoj temperaturi, uslijed čega je nastao gel. Gelovi su sušeni pri sobnoj temperaturi nekoliko dana, usitnjeni u prah, potom grijani do 800 °C brzinom od 10 °C/min., te zatim žareni pri toj temperaturi tijekom 2 h. Nakon toga uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja.

4.1.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Koncentracije pojedinih elemenata u uzorcima određene su PIXE spektroskopijom[159] korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim Si(Li) detektorom rentgenskog zračenja. Analizirane su K-serije linija rentgenskog zračenja emitirane s tanke površine uzorka.

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

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

određivanja parametra jedinične ćelije; (*ii*) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od 0,02° ($2\bar{}$) u području $2\bar{}$ od 10 do 140° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu utočnjavanja strukture Rietveldovom metodom[20] i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametar jedinične ćelije određen je korištenjem programa PROFIT[120] i UNITCELL[127], a utočnjen metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoću programa WPPF[125,129]. Utočnjavanje strukture i istovremeno određivanje veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je pomoću programa X'Pert HighScore Plus 2.1[133] uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma. Za sve atome u strukturi pretpostavljene su izotropne vibracije. U svrhu određivanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čistoće, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne čestice polumjera 1 μm) kao standard za instrumentalno proširenje difrakcijskih linija. Veličina kristalita u uzorku, *Di*, i naprezanje kristalne rešetke u istom uzorku, e_i, određeni su korištenjem izraza (44) i (45).

Strukturne osobine priređenih uzoraka također su istražene transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabrane površine (SAED) pomoću elektronskog mikroskopa Jeol JEM-2100 s LaB_6 niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od 200 kV. Energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (EDXS) određen je kemijski sastav uzoraka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvučne deaglomeracije u etanolu nanešeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Za određivanje vrijednosti faktora *k* u EDXS analizi korišten je čisti 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 čistog 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, priređeni su sol-gel metodom. Odgovarajući molni omjeri aluminijevoga *sec*-butoksida, $Al(O^sBu)_3$, i titanijevoga tetra *n*-butoksida, $Ti(O^nBu)_4$, dodani su otopini isopropanola, C_3H_8O, i etil-acetoacetata, $C_6H_{10}O_3$. Svaka priređena otopina miješana je tijekom 1 h prije nego li joj je dodana željena količina otopine $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u isopropanolu (priređena odvojeno). U pripremi titanijem dopiranih uzoraka konačnoj otopini je dodan suvišak otopine $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, kako bi se omogućila 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 Petrievu posudu. Nakon 2 dana došlo je do geliranja. Gelovi su sušeni pri sobnoj temperaturi nekoliko dana, usitnjeni, potom grijani u peći do 800 °C brzinom od 10 °C/min., i žareni na toj temperaturi tijekom 2 h. Nakon žarenja uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja.

4.2.2. Metode istraživanja uzoraka cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Koncentracije pojedinih elementa u priređenim uzorcima određene su PIXE spektroskopijom[159], korištenjem nuklearne mikroprobe s protonskim snopom energije 3 MeV i poluvodičkim Si(Li) detektorom rentgenskog zračenja.

Priređeni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu *K*~ zračenjem. Za svaki priređeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (*i*) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim silicijem (99,999 % čistoće, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° ($2\bar{}$) u području $2\bar{}$ od 10 do 100° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 5 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinične ćelije; (*ii*) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od 0,02° ($2\bar{}$) u području $2\bar{}$ od 10 do 140° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 6 s po koraku, u svrhu utočnjavanja strukture Rietveldovom metodom[20] i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinične ćelije su određeni korištenjem programa PROFIT[120] i UNITCELL[127], a utočnjeni su metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom

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

Mikrostruktura i struktura priređenih uzoraka također je istražena transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) i elektronskom difrakcijom s odabrane površine (SAED). Energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (EDXS) određen je kemijski sastav uzoraka. Za mikroskopska istraživanja uzorci su nakon ultrazvučne deaglomeracije u etanolu raspršeni na ugljikom obloženu niklovu mrežicu. Tako priređeni uzorci istraživani su korištenjem mikroskopa Jeol JEM-2100 s LaB_6 niti i detektorom Jeol JED 2300T EDXS, pri naponu od 200 kV. Za određivanje vrijednosti faktora *k* u EDXS analizi korišten je čisti ganit kao standardni referentni materijal.

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

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

Spektri optičke difuzne reflektancije (DRS) snimljeni su pomoću UV-vis spektrometra Perkin Elmer Lambda 35 opremljenog s integracijskom sferom. Podatci su prikupljani u spektralnom području od 200 do 1100 nm u koracima od 1 nm. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat, $BaSO_4$. Izmjerena reflektancija transformirana je u funkciju remisije, $F(R)$, korištenjem funkcije Kubelka-Munk[154]: $F(R) = (1-R)^2 / 2R$, gdje je R reflektancija uzorka za danu valnu duljinu UV-vis spektra.

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

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

4.3.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Uzorci barijevoga aluminata i barijevoga aluminata dopiranoga europijem s udjelima europija od 0, 4,9 i 8,7 at.% u odnosu na barij, priređeni su hidrotermalnom metodom. Za pripravu uzoraka korišteni su sljedeći kemijski spojevi: aluminijev nitrat nonahidrat, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, barijev nitrat, $Ba(NO_3)$, europijev nitrat heksahidrat $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina monohidrat, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ i amonijak, $NH_3 \cdot aq$ (25 %). Otopine aluminijevoga nitrata, barijevoga nitrata i europijevoga nitrata priređene su otapanjem odgovarajućih soli u deioniziranoj (Milli-Q) vodi. Priređene otopine su pomiješane u stehiometrijskim omjerima, te homogenizirane miješanjem kroz 30 minuta uz dodatak 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilne kiseline. Sve otopine priređene su pri pH 10, podešenim dodatkom 25 % NH_3 aq. Taloženje je provedeno u autoklavima pri temperaturi od 170 °C tijekom 24 h. Dobiveni talozi su odvojeni od matičnice centrifugiranjem, isprani deioniziranom vodom, te sušeni pri temperaturi od 60 °C. Ovako priređeni prekursori su grijani u peći do 1100 ºC brzinom zagrijavanja od 10 °C/min., te žareni na toj temperaturi tijekom 4 h. Nakon toga uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja.

4.3.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem

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

Oksidacijsko stanje europija u priređenim uzorcima određeno je ^{151}Eu-Mössbauer spektroskopijom. ^{151}Eu-Mössbauer spektri uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem snimljeni su pomoću transmisijskog Mössbauer spektrometra WissEl (MR-260A, MA-260, DFG-500) pri temperaturi od 77 K, uz korištenje $^{151}Sm/SmF_3$ izvora (5,8 GBq). Emitirano Mössbauerovo gamma zračenje snage 21,5 keV detektirano je pomoću proporcionalnog brojača. Dopplerova brzina kalibrirana je mjerenjem ^{57}Fe-Mössbauer spektra folije α-Fe. Vrijednosti izomernog pomaka za priređene uzorke dane su u odnosu na EuF_3 pri sobnoj temperaturi.

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

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

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

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

4.4.1. Priprava uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Uzorci barijevoga aluminata i barijevoga aluminata dopiranoga kromom s udjelima kroma od 0, 3,2 i 6,3 at.% u odnosu na aluminij, priređeni su hidrotermalnom metodom. Postupak priređivanja ovih uzoraka slijedio je postupak korišten za dobivanje uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga europijem. Za pripravu uzoraka korištene su sljedeće kemikalije: aluminijev nitrat nonahidrat, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, barijev nitrat, $Ba(NO_3)$, kromov nitrat nonahidrat $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina monohidrat, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ i amonijak, $NH_3 \cdot aq$ (25 %). Otopine aluminijevoga nitrata, barijevoga nitrata i kromovoga nitrata priređene su otapanjem odgovarajućih soli u deioniziranoj (Milli-Q) vodi. Priređene otopine su pomiješane u stehiometrijskim omjerima, te homogenizirane mućkanjem kroz 30 minuta uz dodatak 2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilne kiseline. Sve otopine priređene su pri pH 10, podešenim dodatkom 25 % NH_3 aq. Taloženje je provedeno u autoklavima pri temperaturi od 170 °C tijekom 24 h. Dobiveni talozi su odvojeni od matičnice centrifugiranjem, isprani deioniziranom vodom, te sušeni pri temperaturi od 60 °C. Ovako priređeni prekursori su žareni pri temperaturi od 1100 °C tijekom 4 h. Brzina zagrijavanja peći od sobne temperature do 1100 °C bila je 10 °C/min. Nakon provedenog žarenja uzorci su ohlađeni do sobne temperature u peći bez njezinog otvaranja.

4.4.2. Metode istraživanja uzoraka barijevoga aluminata dopiranoga kromom

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

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

rubu (5989 eV) za priređene uzorke $BaAl_2O_4$ dopirane kromom, te za standarde $BaCrO_4$ i Cr_2O_3. Rentgenski apsorpcijski spektri su mjereni u fluorescencijskom modu uz korištenje Si detektora i višekanalnog digitalnog pulsnog procesora. Mjerenja apsorpcije na Cr-*K* rubu u transmisijskom modu za uzorke $BaAl_2O_4$ dopirane kromom i $BaCrO_4$ nisu povoljna jer su energije Cr *K*-ruba i Ba L_1-ruba identične (5989 eV). To dovodi do superpozicije signala apsorpcije Cr *K*-ruba i Ba L_1-ruba za ove uzorke što predstavlja veliki problem za analizu podataka. Za mjerenje EXAFS signala u transmisijskom modu korištene su ručno napravljene ionizacijske komore. Fluorescencijski XANES signal dobiven je uz pomoć Si diode i digitalnog pulsnog procesora.

Priređeni uzorci okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka pri sobnoj temperaturi uz korištenje automatskog difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim Cu *K*~ zračenjem. Za svaki priređeni uzorak prikupljena su dva seta podataka: (*i*) difrakcijska slika uzorka pomiješanog s praškastim molibdenom (99,999 % čistoće, Koch-Light Lab. Ltd., UK) kao unutarnjim standardom, snimana u koracima od 0,02° ($2\bar{}$) u području $2\bar{}$ od 10 do 100° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu preciznog određivanja parametara jedinične ćelije; (*ii*) difrakcijska slika uzorka snimana u koracima od 0,02° ($2\bar{}$) u području $2\bar{}$ od 5 do 120° s fiksnim vremenom sakupljanja podataka od 7 s po koraku, u svrhu utočnjavanja strukture Rietveldovom metodom[20] i analize proširenja difrakcijskih linija. Parametri jedinične ćelije određeni su korištenjem programa PROFIT[120] i UNITCELL[127], a utočnjeni metodom dekompozicije difrakcijske slike u širokom kutnom području pomoću programa WPPF[125,129]. Utočnjavanje strukture i istovremeno određivanje veličina kristalita i naprezanja kristalne rešetke Rietveldovom metodom izvršeno je uz korištenje programa X'Pert HighScore Plus 2.1[133]. Rietveldovo utočnjavanje je provedeno uz korištenje pseudo-Voigt profilne funkcije i polinomnog matematičkog modela pozadinskog šuma, te uz pretpostavku izotropnih vibracija za sve atome u strukturi. U svrhu određivanja veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke korišten je praškasti silicij (99,999 % čistoće, Koch-Light Lab. Ltd., UK; sferne čestice polumjera 1 μm) kao unutarnji 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).

§ 5. REZULTATI I RASPRAVA

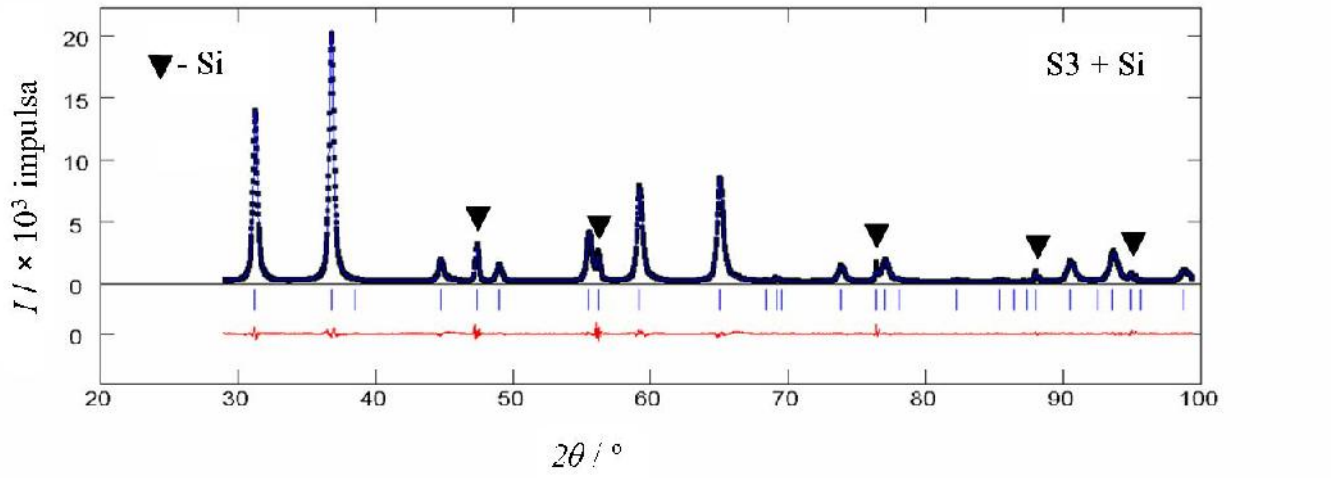
5.1. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga manganom

Polikristalni uzorci čistog cinkovoga aluminata ($ZnAl_2O_4$) i cinkovoga aluminata dopiranoga manganom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi priređeni uzorci, S0-S3, imaju kubičnu strukturu prostorne grupe[6] $Fd\bar{3}m$. U priređenim uzorcima nisu zamijećene dodatne faze. Za sve priređene uzorke izvršeno je određivanje i utočnjavanje parametra jedinične ćelije. Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima određen PIXE spektroskopijom i vrijednosti utočnjenog parametra jedinične ćelije prikazani su u tablici 8. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka S3 prikazan je na slici 33.

Tablica 8. Oznake uzoraka, udio mangana u uzorcima određen PIXE spektroskopijom i utočnjeni parametar jedinične ćelije, *a*, za pojedine uzorke. R_p i R_{wp} su faktori slaganja[121] koji opisuju kvalitetu utočnjavanja. Literaturna vrijednost parametra *a* za čisti $ZnAl_2O_4$ prikazana je za usporedbu.

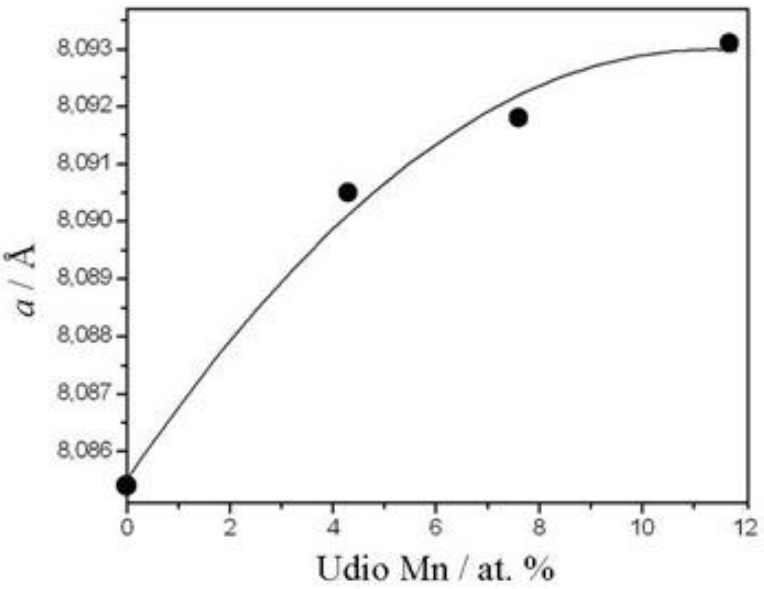
Uzorak	Udio Mn / at.%	R_p	R_{wp}	*a* / Å
$ZnAl_2O_4$*	0	-	-	8,086(1)
S0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
S1	4,3(2)	0,054	0,078	8,0905(5)
S2	7,6(4)	0,064	0,080	8,0918(2)
S3	11,7(6)	0,075	0,095	8,0931(2)

*Podatak citiran iz literature[47].



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 točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izačunatog intenziteta označena je crvenom linijom.

Parametar jedinične ćelije, *a*, ganitne faze povećavao se s porastom udjela mangana u priređenim uzorcima (slika 34) što je bilo u skladu s očekivanjima.



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

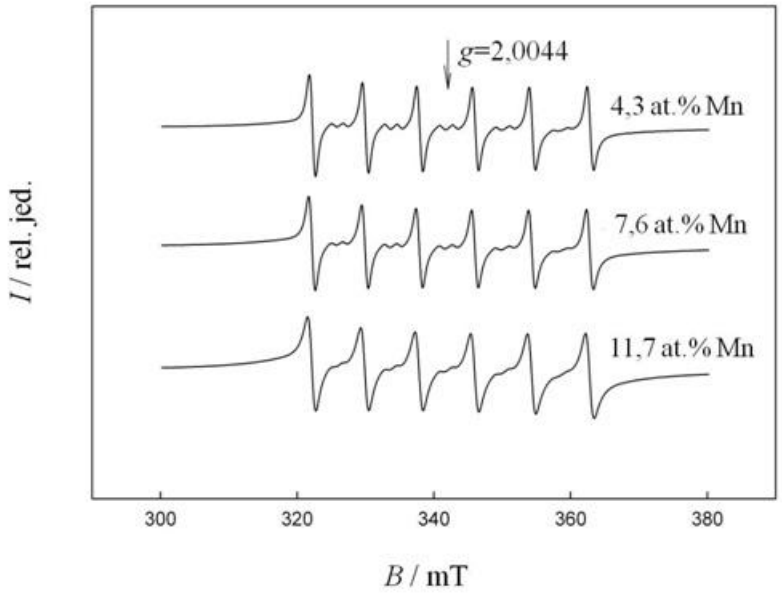
Naime, vrijednosti ionskih radijusa kationa Zn^{2+}, Al^{3+} i Mn^{2+} u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji (tablica 9) ukazivale su na to da će ugradnja kationa Mn^{2+} na mjesto kationa Zn^{2+} dovesti do povećanja parametra *a*. Pored toga, poznato je da se u spinelima dvovalentni kationi mogu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

Tablica 9. Radijusi kationa Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}. Preuzeto iz literature[161].

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

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

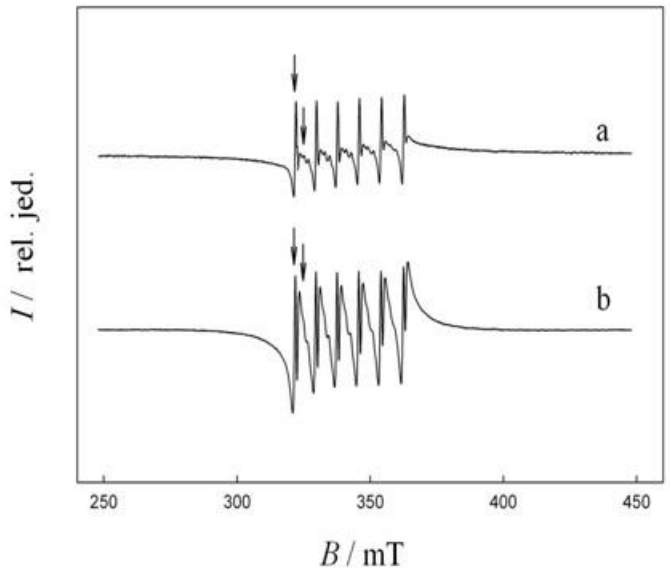
Prisutnost šest linija u području oko faktora g=2,0044 ukazivala je na to da je u dopiranim uzorcima mangan prisutan kao kation Mn^{2+} i da su kationi Mn^{2+} smješteni na mjestima aksijalne simetrije[51].



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

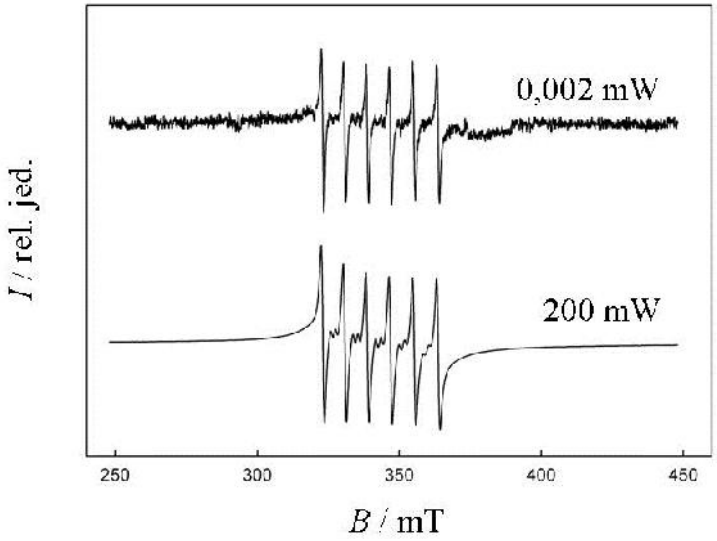
Snimljeni EPR spektar za svaki pojedini uzorak sastojao se od šest hiperfinih linija ($\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) jakog intenziteta i deset zabranjenih hiperfinih linija ($\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = \pm 1$) slabog intenziteta, a koje odgovaraju kationu mangana s I=5/2[162,163]. Zabranjene 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 mjesta. S druge strane, prisutnost kationa Mn^{2+} na tetraedarskim kationskim mjestima okarakterizirana je značajnim doprinosom simetričnog sekstetnog spektra. U ranijim istraživanjima[163,164] ugradnje kationa Mn^{2+} u sličan sustav ($MgAl_2O_4$), predložena je ugradnja kationa Mn^{2+} na tetraedarska kationska mjesta koja su blago distordirana na što je ukazivala prisutnost zabranjenih prijelaza u EPR spektru. Složeni karakter snimljenih EPR spekatara ganita dopiranoga manganom (slika 35) razjašnjen je primjenom matematičkog oduzimanja EPR spektra uzorka s manjim udjelom Mn od EPR spektra uzorka s većim udjelom Mn.

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 uzoraka ganita dopiranoga manganom sastoji od dvije komponente koje potječu od dvije različite paramagnetske čestice. Opažene spektralne komponente mogu se povezati s kationima Mn^{2+} prisutnim na tetredarskim i oktaedarskim mjestima u kristalnoj strukturi ganita dopiranoga manganom. Štoviše, intenziteti spektralnih komponenata pokazali su ovisnost o udjelu kationa Mn^{2+} 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 čestice pokazuju različita vremena relaksacije spin-rešetka, T_1, provedena su istraživanja EPR spektara ganita dopiranoga manganom pri različitim iznosima snaga mikrovalova, P (slika 37).

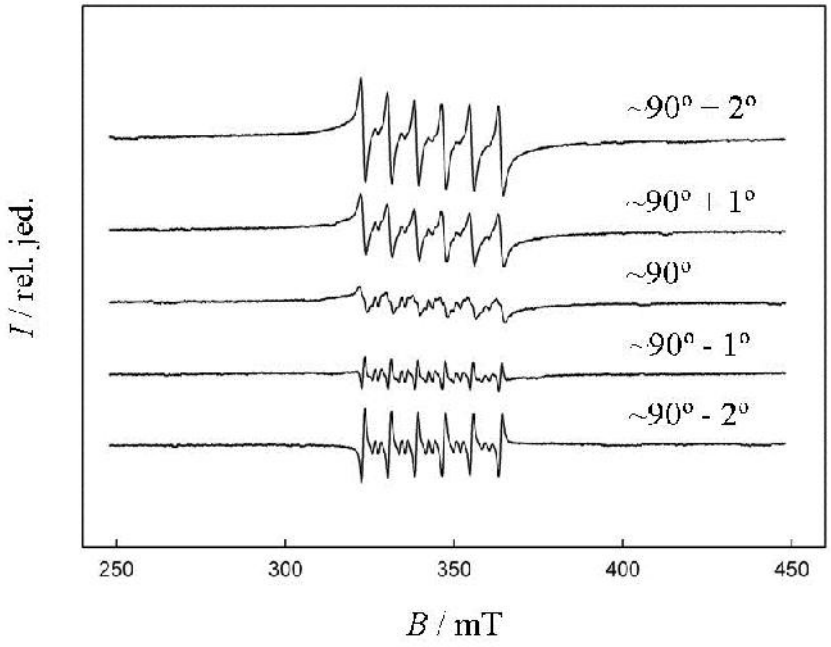


Slika 37. EPR spektri uzorka S1 opaženi pri različitim snagama mikrovalne saturacije, skalirani na istu vrijednost amplitude.

Slika 37 prikazuje različite 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 Δ_{pp}~0,8 mT na Δ_{pp}~1,8 mT što ukazuje na prisutnost paramagnetskih čestica s različitim ponašanjem mikrovalne saturacije. U složenom spektru sekstet oštrijih linija ima značajan doprinos pri nižoj mikrovalnoj snazi, dok sekstet širih linija pokazuje značajan doprinos pri visokoj mikrovalnoj snazi. Zabranjene linije nisu pokazale promjenu u proširenju efektivne poluširine ($\Delta_{pp,\,zabr.}$~0,8 mT), čak ni pri visokoj mikrovalnoj snazi.

Kako bi se postiglo moguće razdvajanje seksteta oštrih linija i seksteta širokih linija u EPR spektru, pretpostavljeno je da se može očekivati pojava male razlike u kutnom faznom pomaku amplitude modulacijskog signala za navedene spektre u blizini faznog pomaka od ~90° (za koji je modulacijski signal izvan faze). Prema metodi prijenosa saturacije EPR signala[165,166], apsorpcijski signal opažen pri prvom harmoniku modulacijske frekvencije (υ_M=100 kHz) pokazuje maksimalni intenzitet kad je u fazi s modulacijskom frekvencijom paramagnetske čestice koja ima kratko efektivno relaksacijsko vrijeme spin-rešetka, T_1 ($2\pi\upsilon_M << 1/T_1$). Minimalni intenzitet i promjena predznaka takvog signala očekuje se u blizini modulacijskog signala koji nije u fazi (pri faznom pomaku od ~90°). Slika 38 prikazuje EPR

spektre uzorka S1 snimljene u koracima od 1° u blizini modulacijskog signala koji nije u fazi (na ~90°).



Slika 38. EPR spektri uzorka S1 opaženi pri različitim faznim pomacima modulacijskog signala u blizini faznog kuta za koji je modulacijski signal izvan faze (na ~90°).

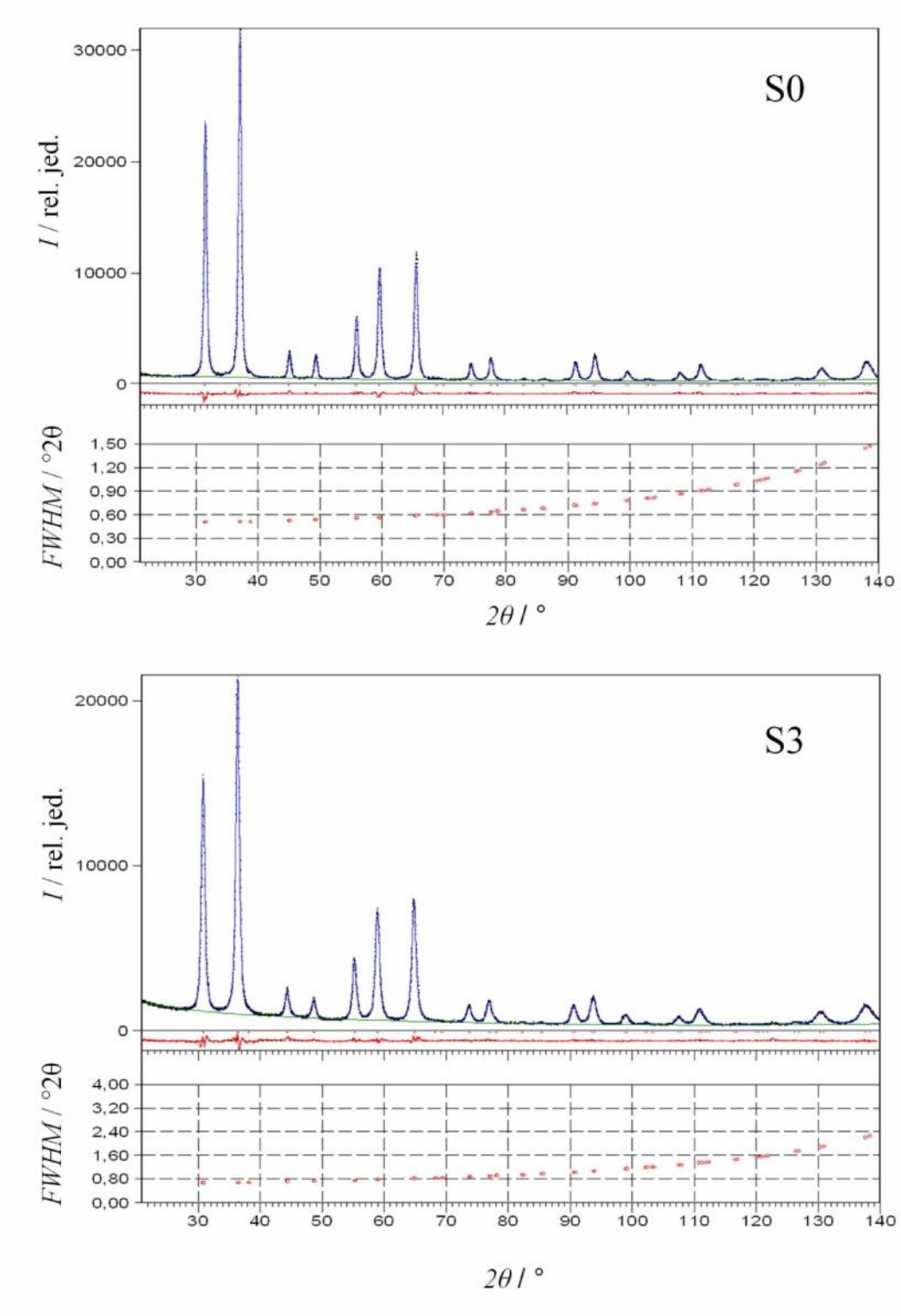
Dominantan doprinos seksteta širokih linija opažen je u području oko 2° iznad faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi, dok je dominantan doprinos seksteta širokih linija (s maksimalnim intenzitetom zabranjenih linija) opažen u području oko 2° ispod faznog pomaka za koji modulacijski signal nije u fazi. Takvi rezultati u skladu su sa složenim karakterom snimljenih EPR spektara. Izmjereni spektar posljedica je prisutnosti dviju paramagnetskih čestica s različitim efektivnim relaksacijskim vremenima spin-rešetka. Iz navedenog slijedi da su spektralne komponente povezane s ugradnjom kationa Mn^{2+} na dva različita kristalogafska mjesta. Opaženi sekstet uskih linija sa zabranjenim linijama karakterističan je za katione Mn^{2+} 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 Mn^{2+} na tetraedarskim mjestima), omogućuje točnije određivanje parametra cijepanja, *D*. Parametar cijepanja, *D*, određen je pomoću izraza[163]:

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

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, značajno slabljenje intenziteta zabranjenih linija u sekstetu širokih linija pripisano je ugradnji kationa Mn^{2+} na tetraedarska mjesta u strukturi ganita. Provedena mjerenja ukazuju na kraća efektivna relaksacijska vremena spin-rešetka, T_1, i veću širinu linija (Δ_{pp}~1,8 mT) za katione Mn^{2+} ugrađene na tetraedarska mjesta nego li za katione Mn^{2+} ugrađene na oktaedarska mjesta.

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

Kristalne strukture uzoraka S0-S3 utočnjene su Rietveldovom metodom. Početni strukturni model korišten za utočnjavanje strukture nedopiranog ganita, S0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase[47]. Strukturni model za utočnjavanje strukture uzoraka S1-S3, modeliran je u skladu s rezultatima EPR spektroskopije. Model je uključivao strukturu ganita u kojoj je dio tetraedarski koordiniranih kationa Zn^{2+} i dio oktaedarski koordiniranih kationa Al^{3+} zamijenjen kationima Mn^{2+}. Postupak utočnjavanja struktura uzoraka S0-S3 uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedinične ćelije, a, parametra položaja kisika, u, i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri (B_{iso}). U uzorcima S1-S3 izotropni temperaturni faktori kationa koji dijele isto kationsko mjesto u ganitnoj fazi dopiranoj manganom ograničeni su tako da se tijekom utočnjavanja mijenjaju istovjetno. Parametri zaposjednuća kationa (Zn^{2+}, Mn^{2+} i Al^{3+} na mjestu A i Mn^{2+} na mjestu B) određeni su variranjem vrijednosti parametra inverzije, δ, unutar ograničenja koje je održavalo fizikalno i kemijski smislen sastav uzoraka. Analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim utočnjavanjem pokazala je da su svi priređeni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke S0 i S3 i analiza proširenja difrakcijskih linija prikazani su na slici 39.



Slika 39. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke S0 i S3. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je crvenom linijom. Za pojedini uzorak prikazana je i promjena širine difrakcijske linije na polovici visine maksimuma (*FWHM*) s promjenom Braggovog kuta.

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

Tablica 10. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke S0-S3.

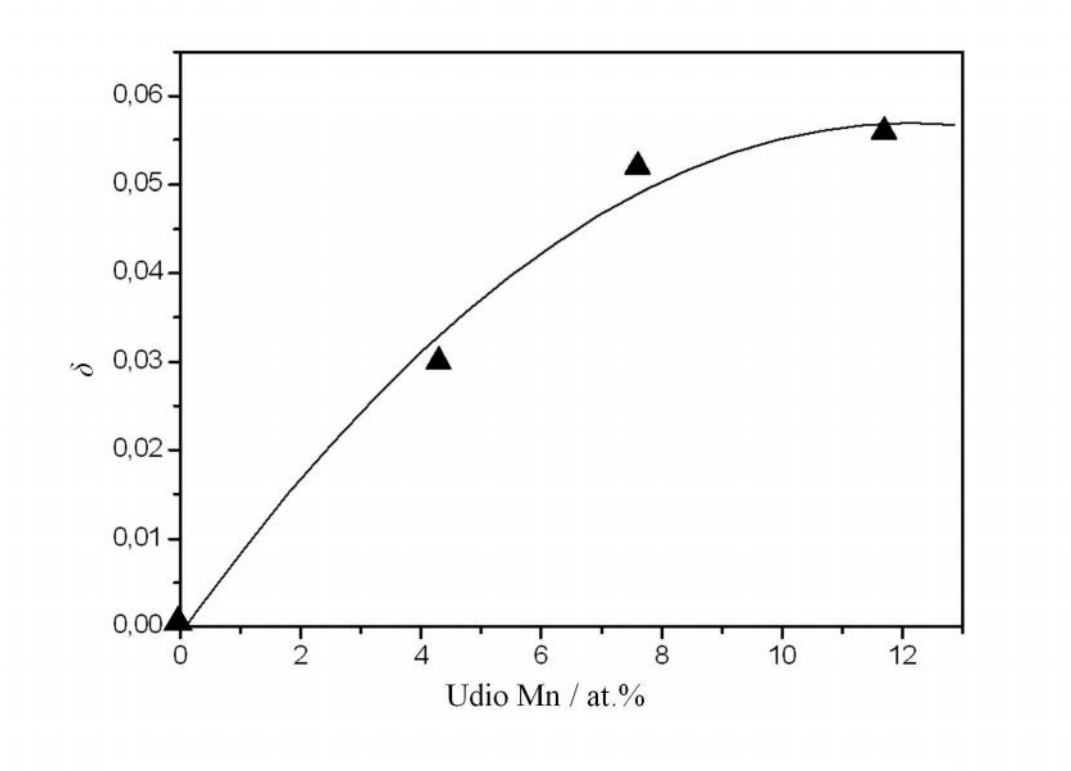
Uzorak	δ	R_{wp}	At. položaj	Wyckoffov položaj	Zaposjednuće	$x=y=z$	B_{iso} / Å^2
S0	0	0,059	^{IV}A	8*a*	1 Zn	0,1250	0,97(2)
			^{VI}B	16*d*	1 Al	0,5000	0,29(3)
			O	32*e*	1 O	0,2644(1)	0,53(5)
S1	0,030	0,056	^{IV}A	8*a*	0,013 Mn + 0,957 Zn + 0,030 Al	0,1250	1,13(2)
			^{VI}B	16*d*	0,015 Mn + 0,985 Al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

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

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

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 (δ=0), dok uzorci S1-S3 imaju vrijednosti parametra inverzije, δ, različite od nule, koje rastu s porastom udjela mangana u uzorcima (slika 40).



Slika 40. Ovisnost parametra inverzije, *δ*, 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 jedinične ćelije uzoraka ganita dopiranoga manganom.

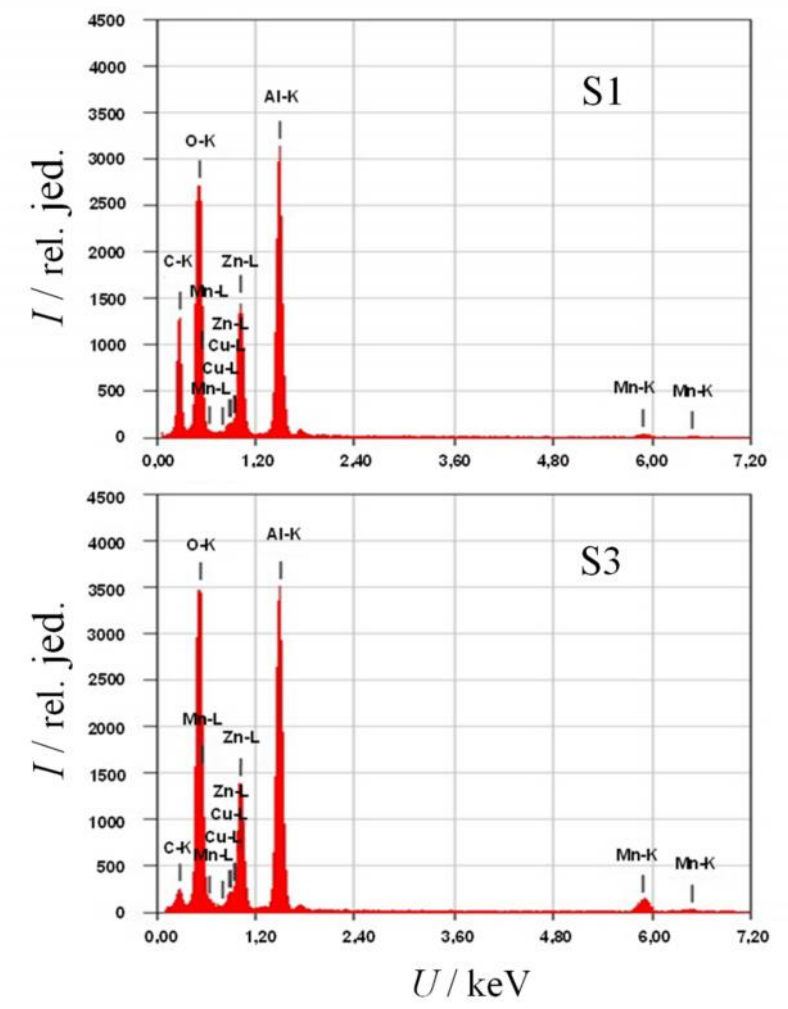
Tablica 12. Međuatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima u uzorcima ganita dopiranoga manganom.

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

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

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

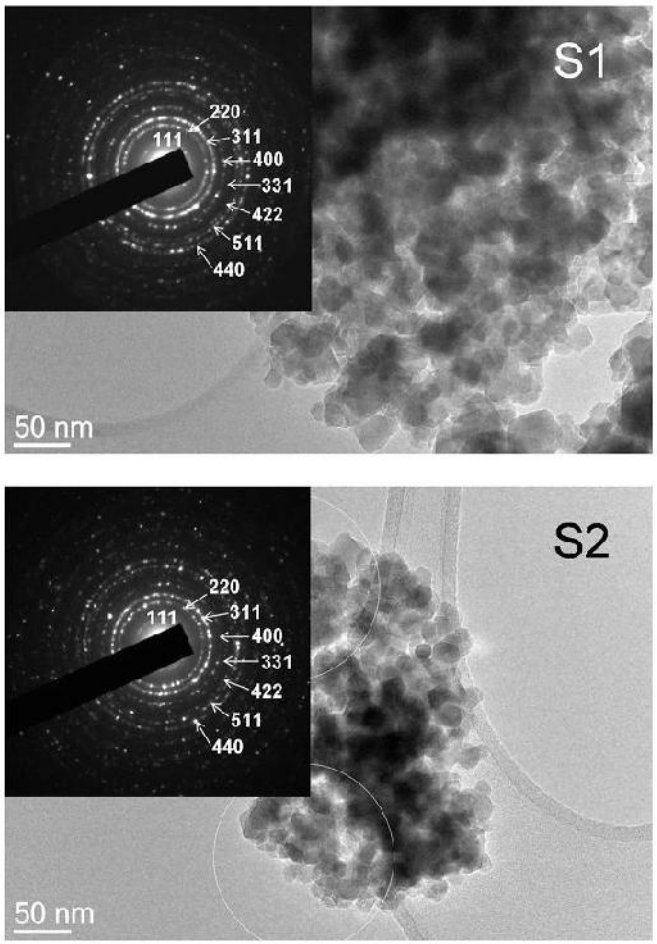
Transmisijska elektronska mikroskopija potvrdila je nanokristalnost priređenih uzoraka. Kemijski sastav uzoraka S1-S3 također je istražen EDXS spektroskopijom. Karakteristični EDXS spektri uzoraka S1 i S3 prikazani su na slici 41.



Slika 41. EDXS spektri uzoraka S1 i S3.

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

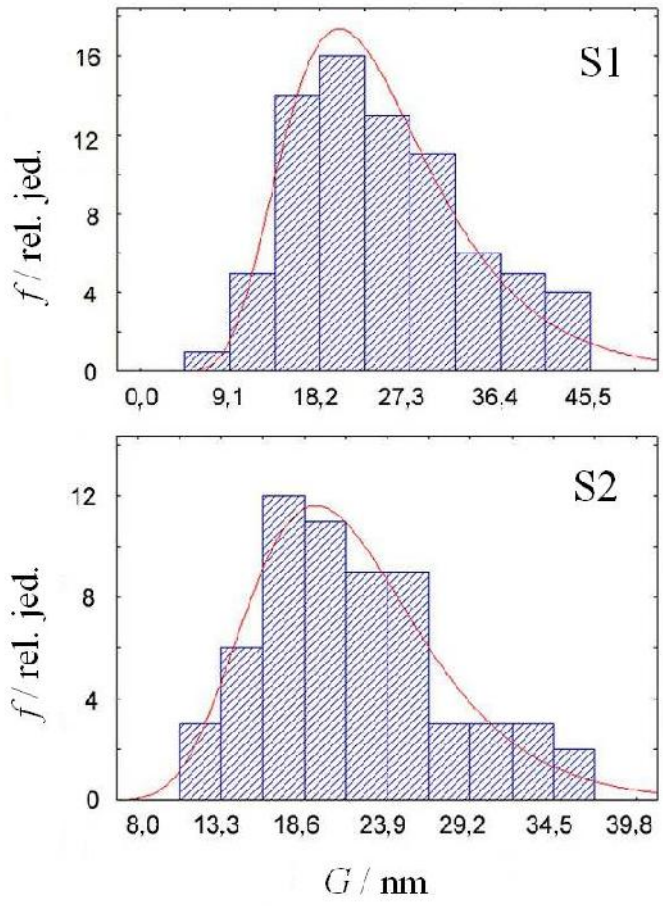
Slike svijetlog polja dobivene transmisijskom elektronskom mikroskopijom pokazale su da svi priređeni uzorci sadrže jednoliko oblikovane čestice promjera ~15-20 nm (slika 42).



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

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

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



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

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

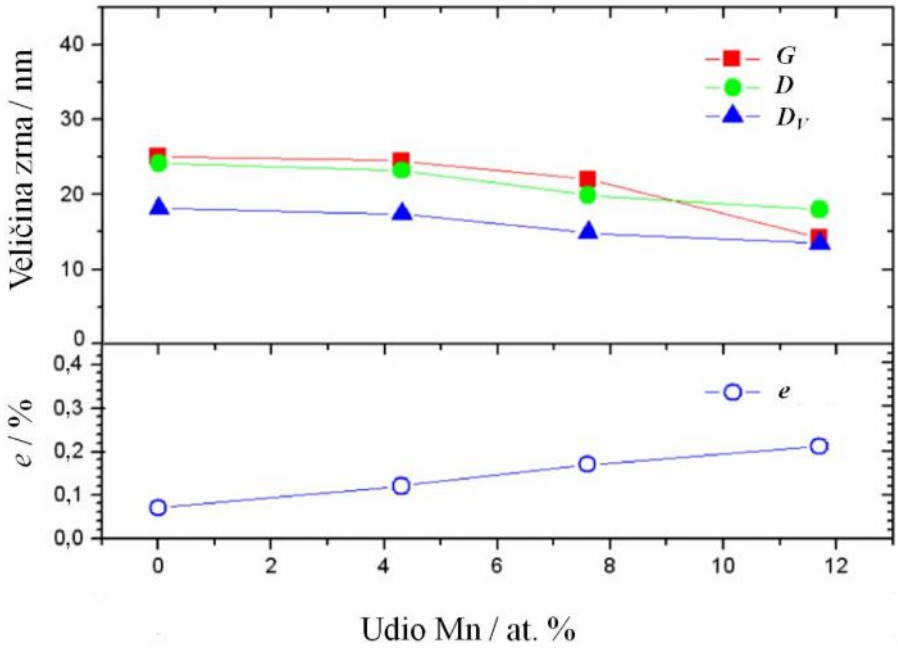
Tablica 13. Udio mangana u uzorcima S0-S3 i veličine čestica u uzorcima određene pomoću transmisijske elektronske mikroskopije i difrakcije rentgenskih zraka.

Uzorak	Udio Mn / at.%	Broj analiziranih čestica	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 izmjerenih zrna. Također, veličine kristalita, D_V, u uzorcima S1-S3 dobivene Rietveldovim utočnjavanjem (tablica 11) manje su od veličina zrna, G, izmjerenih transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Takav rezultat posljedica je specifičnih svojstava dviju korištenih metoda. Naime, analiza proširenja difrakcijskih linija određena iz difrakcijske slike uzorka snimljenog u širokom području Braggovog kuta daje informaciju o prosječnoj veličini čestica (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 mjere elektronskom mikroskopijom. Unatoč takvim razlikama, činjenica je da u nanokristalnim uzorcima veličine kristalita i veličine zrna imaju različite, ali vrlo bliske vrijednosti. Naime, TEM analizom dobivaju se vrijednosti veličina opaženih zrna, G. S druge strane, analiza proširenja difrakcijskih linija dobivena Rietveldovim utočnjavanjem daje volumno usrednjene vrijednosti veličina zrna u smjeru normale na reflektirajuće ravnine[171] (veličina domene), D_V, a koje su direktno povezane sa stvarnom veličinom kristalita, D. Nadalje, poznavanje volumno usrednjene vrijednosti veličina zrna, D_V, omogućava određivanje stvarne veličine kristalita[172], D, uz uvjet da su poznati oblik i raspodjela veličine čestica u uzorku, što je pak omogućeno transmisijskom elektronskom mikroskopijom. Za monodispergirani sustav sfernih kristalita promjera, D, primjenjuje se izraz[172]:

$$D = 4/3 D_V \tag{60}$$

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 veličina zrna, *G*, i veličina kristalita, *D*, smanjuju porastom dopiranja uzoraka kationima Mn^{2+}, dok se istovremeno vrijednost naprezanja kristalne rešetke, *e*, povećava. Takav rezultat posljedica je činjenice da povećanje nivoa dopiranja kationima 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.

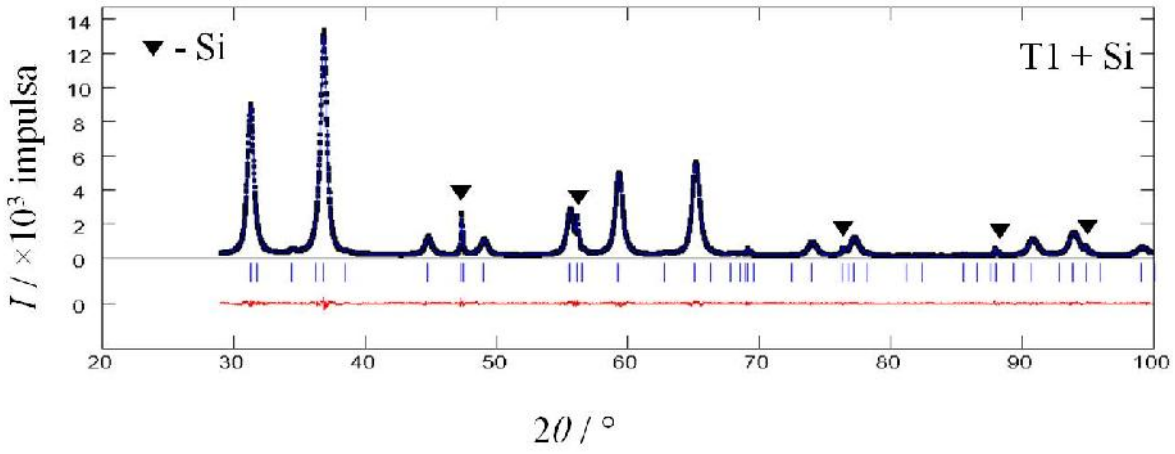
5.2. Strukturna istraživanja cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem

Uzorci cinkovoga aluminata (ganita), $ZnAl_2O_4$, dopiranoga titanijem istraženi su pomoću difrakcije rentgenskih zraka. Difrakcijske slike pokazale su da svi priređeni uzorci, T0-T4, imaju kubičnu strukturu prostorne grupe[6] $Fd\bar{3}m$. U uzorku nedopiranoga cinkovoga aluminata, T0, nisu zamijećene dodatne faze. U uzorcima cinkovoga aluminata dopiranoga titanijem, T1-T4, uočena je prisutnost dodatne faze[173], ZnO (heksagonski sustav, prostorna grupa[6] $P6_3mc$). Parametar jedinične ćelije, *a*, ganitne faze utočnjen je za sve priređene uzorke, Oznake uzoraka, udio titanija u uzorcima određen PIXE spektroskopijom i vrijednosti utočnjenog parametra jedinične ćelije prikazani su u tablici 14. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka T1 prikazan je na slici 45.

Tablica 14. Udio Ti u uzorcima T0-T4 i utočnjene vrijednosti parametra jedinične ćelije, *a*. R_p i R_{wp} su faktori slaganja[121] koji opisuju kvalitetu utočnjavanja. Literaturna vrijednost parametra *a* za nedopirani $ZnAl_2O_4$ prikazana je za usporedbu.

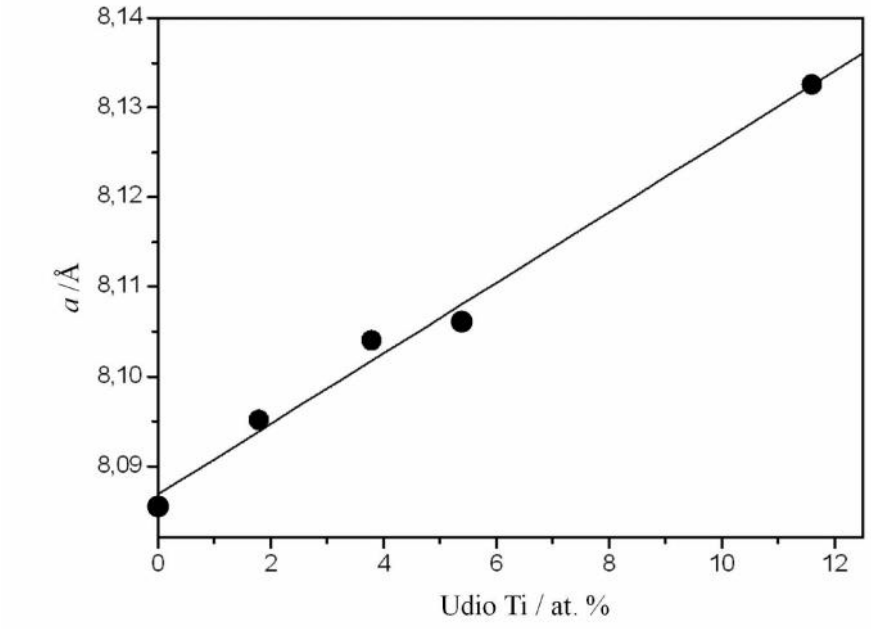
Uzorak	Udio Ti / at.%	R_p	R_{wp}	*a* / Å
$ZnAl_2O_4$*	0	-	-	8,086(1)
T0	0	0,048	0,063	8,0854(3)
T1	1,8(1)	0,032	0,048	8,0951(2)
T2	3,8(2)	0,049	0,076	8,1040(4)
T3	5,4(3)	0,049	0,073	8,1061(2)
T4	11,6(6)	0,049	0,088	8,1325(2)

*****Podatak citiran iz literature[47].



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

Parametar jedinične ćelije, *a*, ganitne faze linearno raste s porastom udjela titanija u priređenim uzorcima (slika 46).



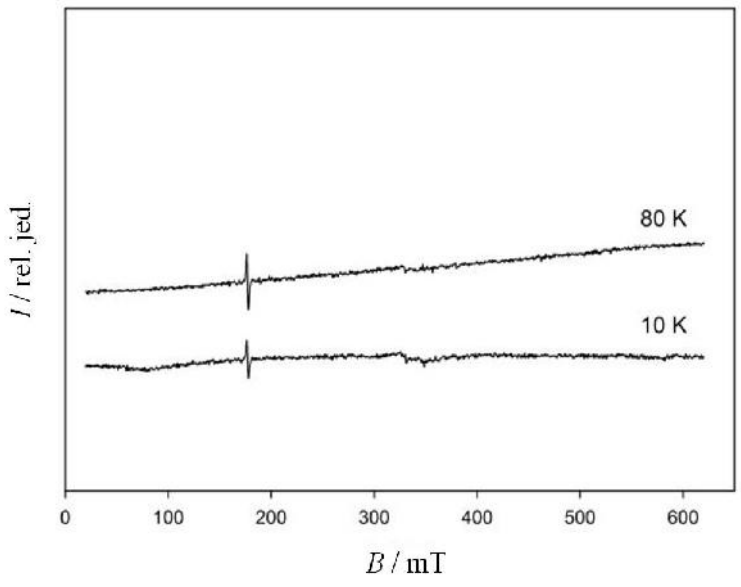
Slika 46. Promjena parametra *a* jedinične ćelije ganitne faze dopirane titanom u ovisnosti o udjelu Ti u uzorcima T0-T4.

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

Tablica 15. Radijusi kationa Zn^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ti^{2+}. Preuzeto iz literature[161].

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

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



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 spektroskpije u skladu su s istraživanjima koja su na uzorcima monokristalnog α-$ZnAl_2S_4$ dopiranoga titanijem proveli Anghel i suradnici[10]. U EPR spektrima snimljenima pri 80 i 10 K zamijećen je tek uzak signal, slabog intenziteta s maksimumom na 177,3 mT koji potječe od kationa Cr^{3+} prisutnih u kapilari koja se koristi za mjerenje EPR spektra.

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

Kristalne strukture titanijem dopirane ganitne faze svih priređenih uzoraka utočnjene su Rietveldovom metodom. Početni strukturni model korišten za utočnjavanje strukture nedopiranoga ganita, T0, je struktura ganita koju su objavili O'Neill i Dollase[47]. U Rietveldovom utočnjavanju uzoraka T1-T4, uključena je i dodatna faza, ZnO. Strukturni model za utočnjavanje strukture titanijem dopirane ganitne faze uzoraka T1-T4, modeliran je u skladu s ponašanjem parametara jedinične ćelije, *a*, ganitne faze, u ovisnosti o udjelu titana i rezultatima EPR spektroskopije. Model je uključivao 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 činjenice: (*i*) eksperimentalno je dokazano da kationi Ti^{4+} pokazuju tedenciju zaposjedanja oktaedarskog mjesta u spinelima[174], (*ii*) sinteza uzoraka ganita dopiranoga titanijem uključivala je dodatak suviška $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, kako bi se zbog kompenzacije naboja očuvala stehiometrija nastalog spoja. Parametri zaposjednuća kationa Ti^{4+} na oktaedarskim mjestima određeni su prema rezultatima PIXE spektroskopije.

Postupak utočnjavanja strukture uzorka T0 uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog zračenja, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametra jedinične ćelije, *a*, parametra položaja kisika, *u* i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju 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, ograničeni su tako da se tijekom utočnjavanja mijenjaju istovremeno. Promjena parametara zaposjednuća kationa Al^{3+} i dodanih kationa Zn^{2+} na oktaedarskom mjestu ograničena je tako da je ukupan zbroj iznosa parametara zaposjednuća na tom mjestu jednak 1. Utočnjavanje strukture faze ZnO uključivalo je utočnjavanje faktora skale,

parametara profila difrakcijskih linija, te parametara jedinične ćelije. Utočnjeni strukturni parametri uzoraka T0-T4 prikazani su u tablici 16.

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

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

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

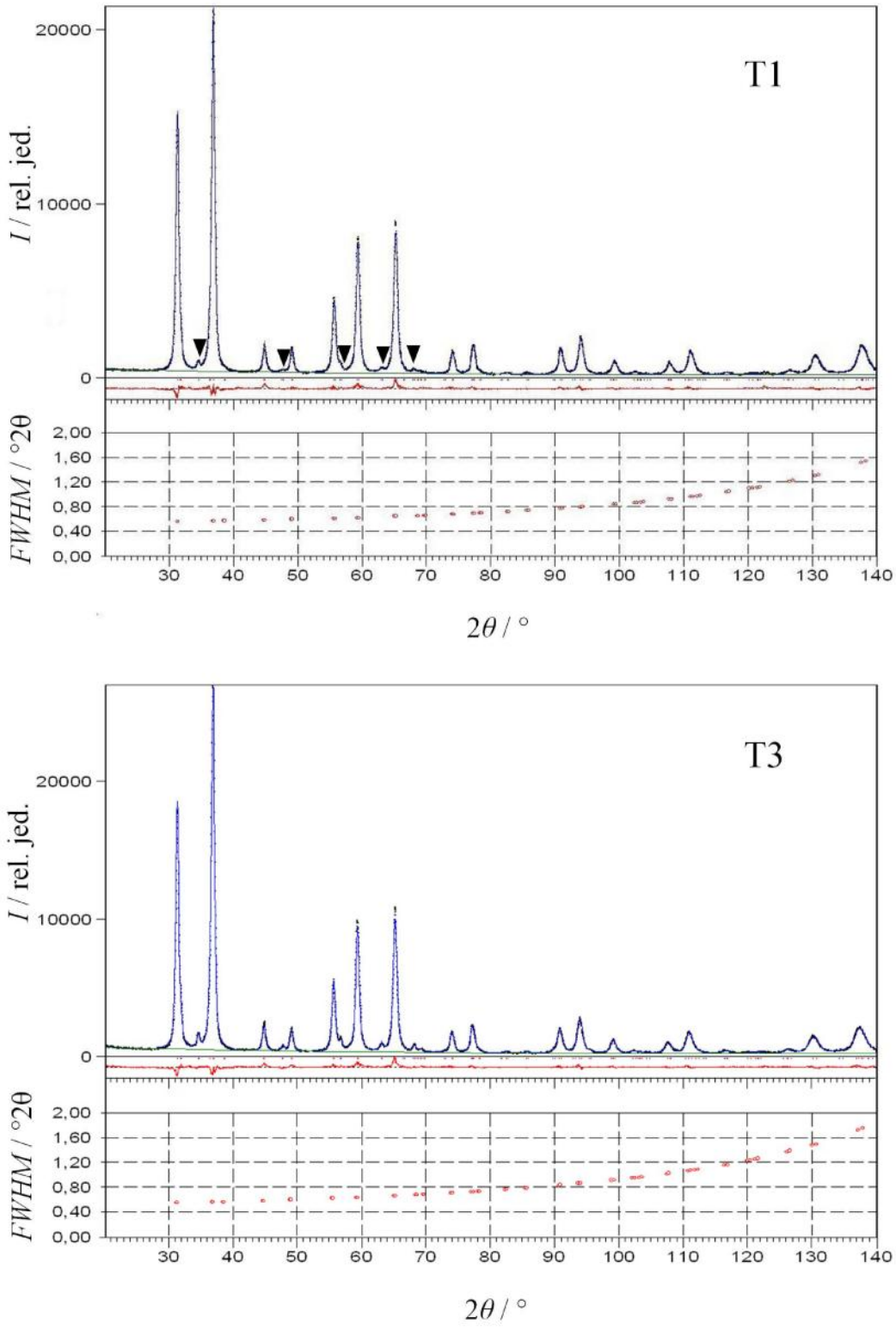
Udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima i oktaedrima ganitne faze uzoraka T0-T4 prikazane su u tablici 17.

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

Uzorak	Udio Ti / at.%	Međuatomska 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)

Međuatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim oktaedrima rastu s porastom udjela titanija, na račun zamjene kationa Al^{3+} većim kationima Ti^{4+} i Zn^{2+}. Međutim, u rasponu udjela titanija od 0 do 3,8 at.%, međuatomske udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima se smanjuju na račun povećanja međuatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturnim oktaedrima. Daljnjim porastom udjela dopiranja anionska podrešetka se povećava, pri čemu dolazi do istovremenog povećanja volumena koordinacijskih oktaedara i tetraedara. To utječe na porast međuatomskih udaljenosti metal-kisik u strukturnim tetraedrima. Rietveldovo uočnjavanje pokazalo je da uzorci T1-T4 sadrže malu količinu dodatne faze, ZnO (2, 3, 4 i 8 tež.% u uzorcima T1, T2, T3, T4), u skladu s ukupnom količinom cinka u uzorcima određenom PIXE analizom.

Vrijednosti veličina kristalita, D_V, i naprezanja kristalne rešetke, e, za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-T4 (tablica 18) određene su analizom proširenja difrakcijskih linija pomoću Rietveldove metode, istovremeno s utočnjavanjem kristalne strukture. Opažena i izračunata difrakcijska slika uzoraka T1 i T3, te grafički rezultat odgovarajuće analize proširenja difrakcijskih linija prikazani su na slici 48.

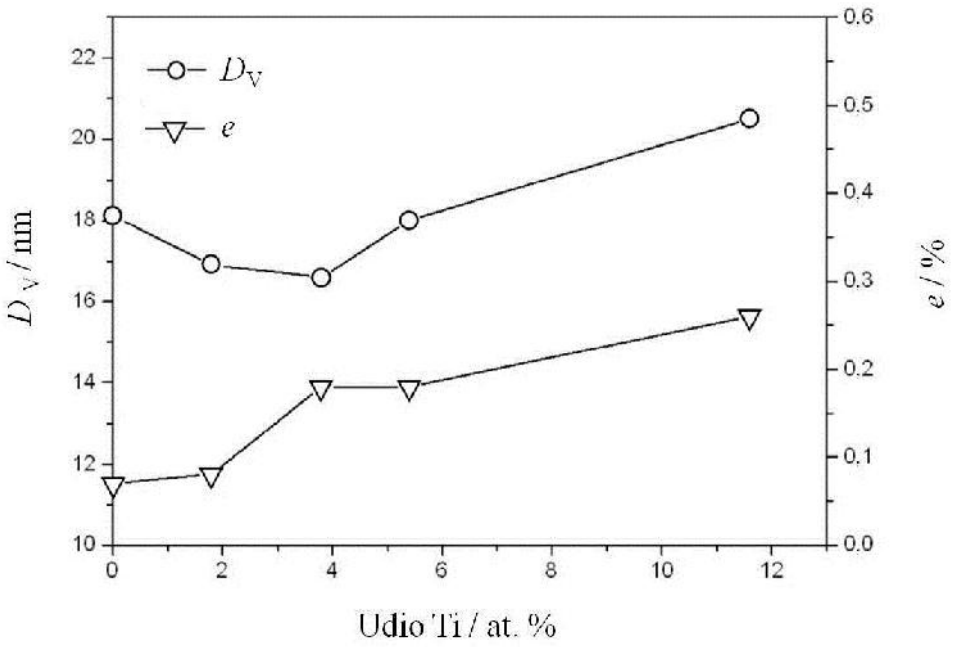


Slika 48. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke T1 i T3. Trokuti označavaju difrakcijske linije koje pripadaju fazi ZnO. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je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

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

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

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

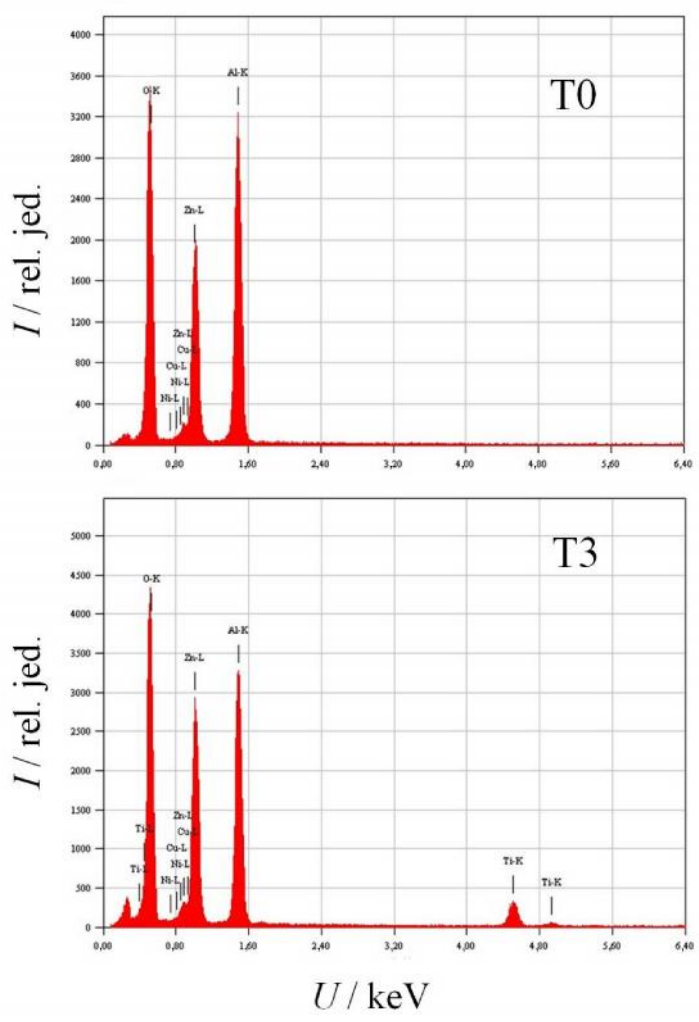


Slika 49. Ovisnost veličine kristalita, D_V i naprezanja kristalne rešetke, e, o udjelu titanija za ganitnu fazu dopiranu titanijem u uzorcima T0-

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

0 do 3,8(2) at.% Ti. Takav trend može se objasniti činjenicom da je ugradnja kationa Ti^{4+} (i suvišnih kationa Zn^{2+}) u ganitnu strukturu uzrokovala porast naprezanja i smanjenje veličina 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.

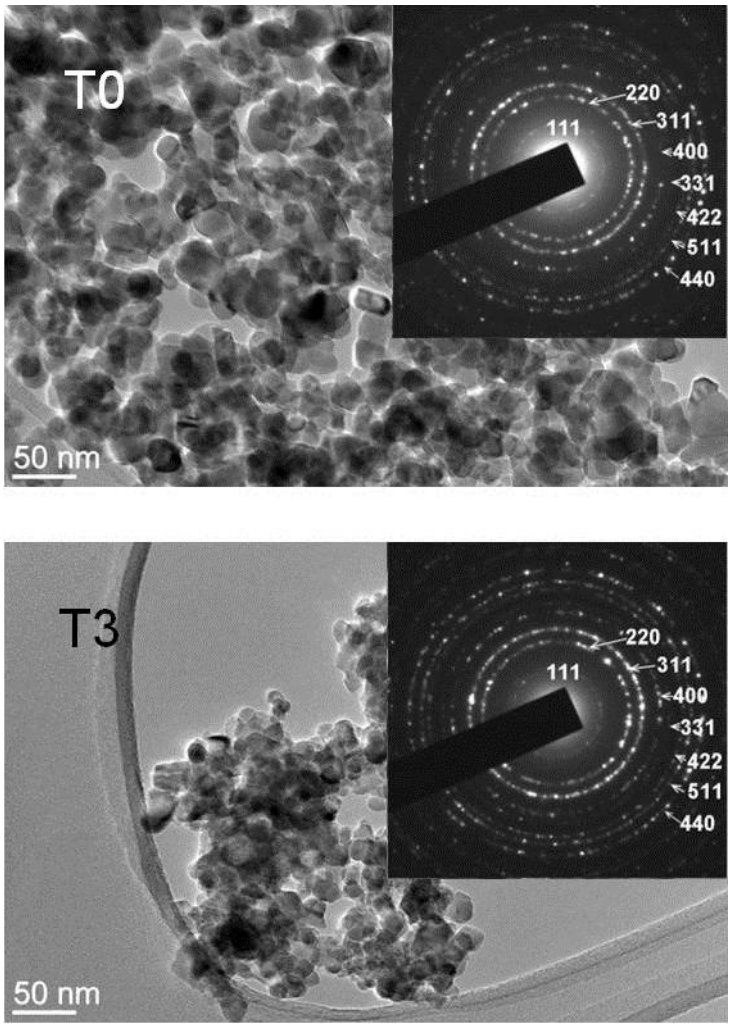


Slika 50. EDXS spektri uzoraka T0 i T3.

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 potječu od Ni rešetke i Cu nosača uzorka u TEM-u.

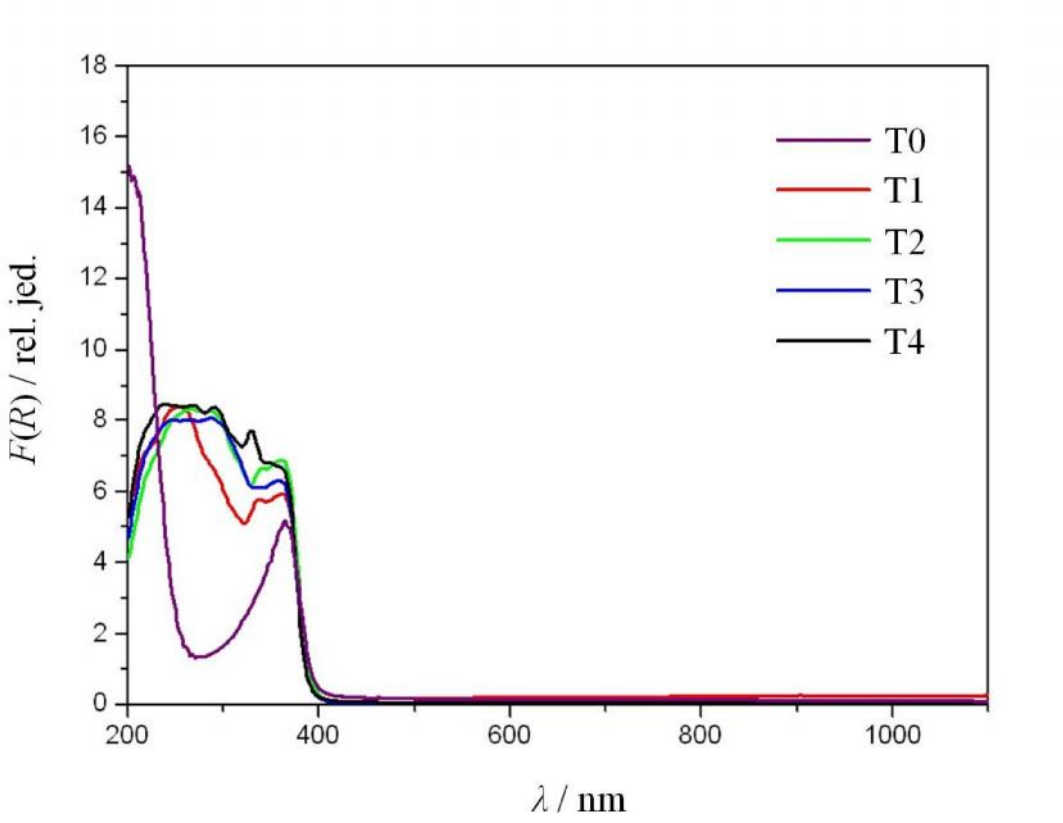
Kvantitativna analiza uzorka T3, dobivena EDXS spektroskopijom, korištenjem nedopiranoga $ZnAl_2O_4$ kao unutarnjeg standarda, pokazala je da sastav uzorka T3 odgovara rezultatima PIXE analize unutar eksperimentalne pogreške.

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



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

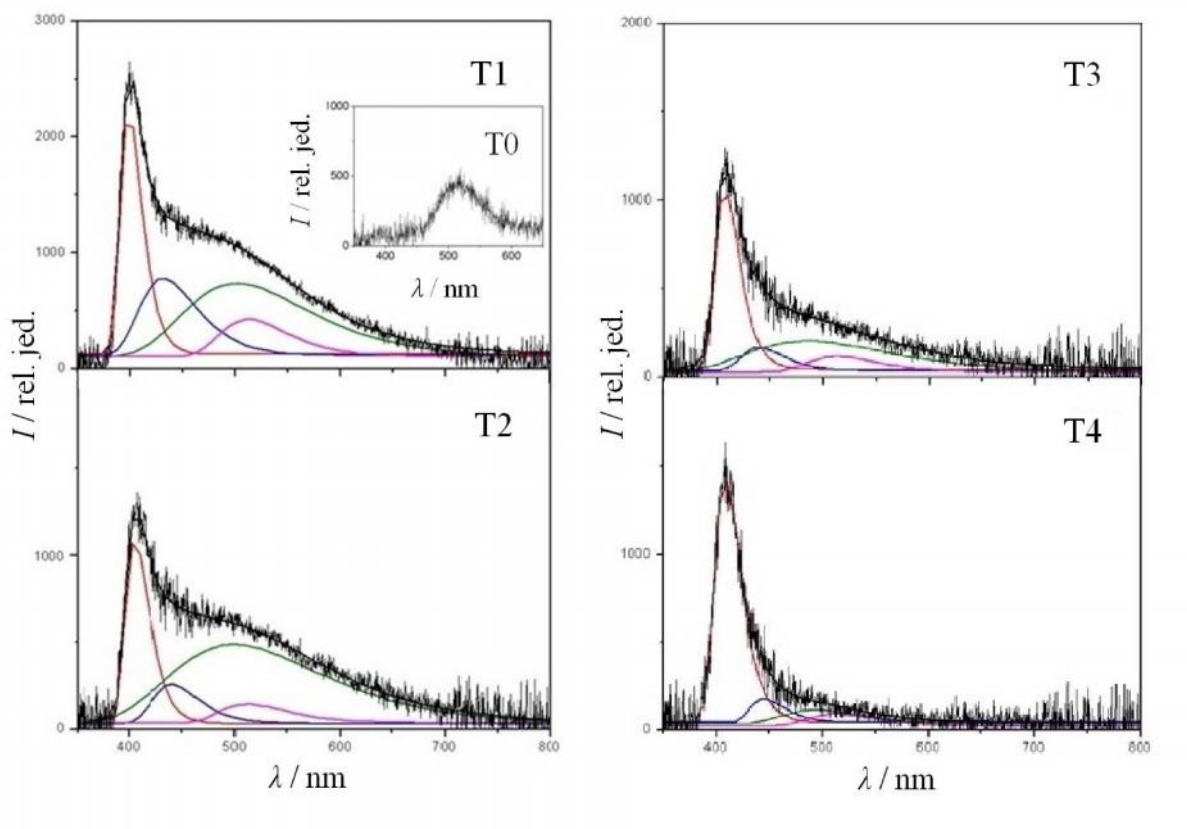
DRS spektri uzoraka T0-T4 u spektralnom području od 200-1100 nm prikazani su na slici 52. Odgovarajući DRS spektri svih priređenih uzoraka pokazuju apsorpciju na valnim duljinama manjim od 400 nm. U vidljivom i infracrvenom području priređeni uzorci ne pokazuju apsorpciju. DRS spektar uzorka T0 pokazuje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



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

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

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



Slika 53. Spektri fotoluminescencije uzoraka T1-T4 pobuđeni s λ_{pob} = 308 nm. Fotoluminescencijski 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 suradnici[178] su emisijski spektar $ZnAl_2O_4$ pripisali učinku prijenosa naboja između oktaedarski koordiniranih kationa Al^{3+} i susjednih aniona O^{2-}. Dekonvolucijom snimljenih spektara fotoluminescencije dobivene su četiri luminescencijske vrpce s

maksimumima na ~400, ~430, ~500 i ~520 nm. Emisijska vrpca na ~500 nm pripisana je radijativnom raspadu pobuđenih $(Ti^{3+}\text{-}O^{-})^{*}$ parova[8], nastalih prijelazom elektrona s aniona O^{2-} na oktaedarski koordinirane katione Ti^{4+}. Intenzitet emisijske vrpce smanjivao se s porastom udjela titanija u dopiranim uzorcima. Takav trend posljedica je koncentracijskog zagušenja[179]. Naime, kod male koncentracije aktivatora fotoluminescencije (kationa Ti^{4+}), prosječna 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 luminescencijskih centara, pri čemu se energija može trošiti i u neradijativnim procesima.

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

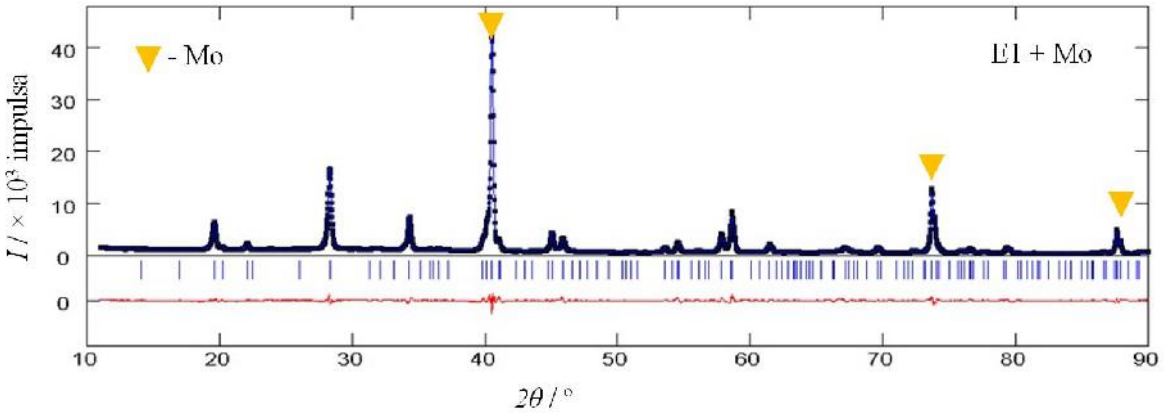
5.3. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga europijem

Priređeni polikristalni uzorci čistog barijevoga aluminata ($BaAl_2O_4$) i barijevoga aluminata dopiranoga europijem okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da svi priređeni uzorci imaju heksagonsku strukturu prostorne grupe[6] $P6_3$. U uzorcima E2 je zamijećena dodatna faza, europij aluminat, $AlEuO_3$ (rombski sustav, prostorna grupa[6] *Pnma*). Za sve priređene uzorke provedeno je određivanje i utočnjavanje parametara jedinične ćelije, *a* i *c*. Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio europija u uzorcima određen PIXE spektroskopijom i vrijednosti utočnjenih parametara jedinične ćelije, *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, utočnjeni parametri *a* i *c*, i volumen jedinične ćelije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga europijem. R_p i R_{wp} su faktori slaganja[121] koji opisuju kvalitetu utočnjavanja. Literaturne vrijednosti parametara *a* i *c* za čisti $BaAl_2O_4$ prikazane su za usporedbu.

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

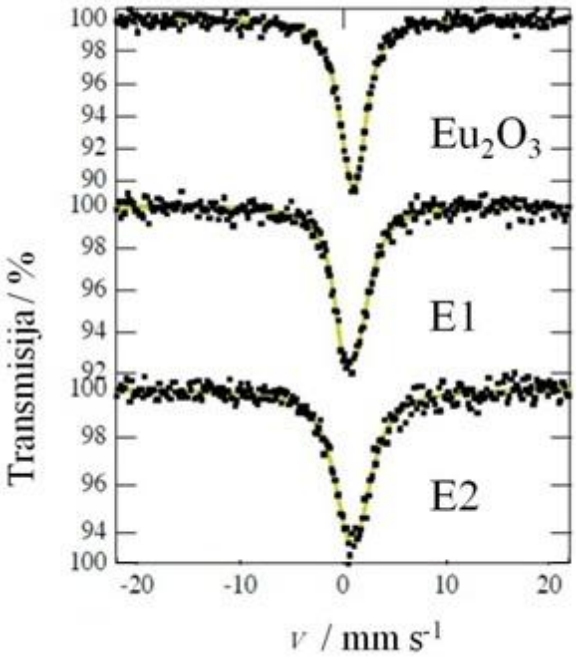
*Podatak citiran iz literature[16].



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

U strukturi $BaAl_2O_4$ kation Ba^{2+} posjeduje koordinaciju 9, s atomskim radijusom 1,47 Å. 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 radijus 1,35 Å, dok Eu^{3+} u koordinaciji 9 ima radijus 1,120 Å, pa na osnovi promjene parametara jedinične ćelije barijevoga aluminata usljed 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 ~1 mm s^{-1} što ukazuje da kationi europija u dopiranim uzorcima postoje isključivo kao Eu^{3+}. Također, 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, δ_{izom}, konstante kvadrupolnog vezivanja, e^2qQ, širine eksperimentalne linije, Γ_{exp}, i parametra asimetrije,=¦, prikazane su u tablici 20.

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

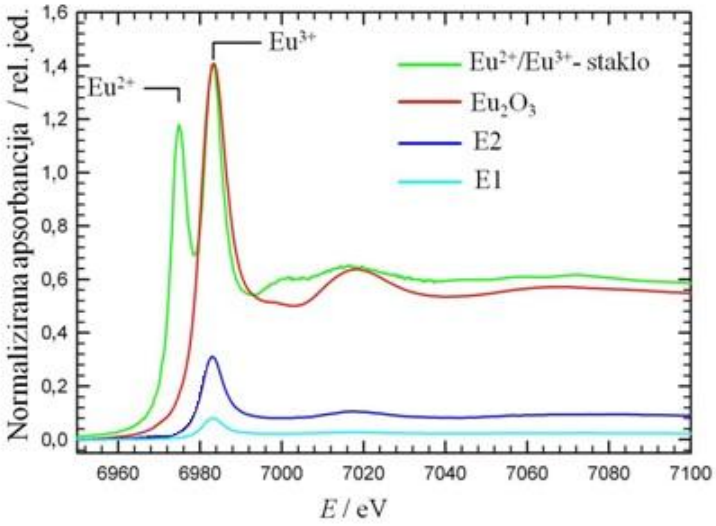
Uzorak	Udio Eu u uzorku / at.%	δ_{izom} * / mm s^{-1}	e^2qQ / mm s^{-1}	d$_{exp}$ / mm s^{-1}	¦
Eu_2O_3*	-	1,01	5,20	2,40	0,57
E1	4,9(2)	0,89	8,76	2,41	0,50
E2	8,7(4)	1,11	8,44	2,39	0,53

* Vrijednost u odnosu na EuF_3 pri sobnoj temperaturi.

Apsolutne vrijednosti kvadrupolnih konstanti dopiranih uzoraka također su veće od apsolutne 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 mjesta barija u koordinaciji devet[16]: položaj 2*a* koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O 2,86 Å i položaj 6*c* koji ima prosječnu duljinu veza Ba-O 2,87 Å. Unatoč činjenici da su duljine veza Ba-O na tim dvama kristalografskim položajima vrlo slične, valja naglasiti da ipak postoje odstupanja koja pokazuju da na tim mjestima postoje mnogo veće duljine veza Ba-O. To su tri veze Ba-O na položaju 2*a* (2,98 Å) i pet veza Ba-O na položaju 6*c* (2,92-3,0 Å). Takav rezultat pokazuje da je raspodjela naboja aniona oko položaja 2*a* i 6*c* nepravilna i time uzrokuje gradijent električnog polja velike jakosti. Za očekivati je da kationi Eu^{3+} na kristalografskim položajima 2*a* i 6*c* imaju velike vrijednosti kvadrupolne konstante e^2qQ. Međutim, zbog velike prirodne širine linije ^{151}Eu takvi položaji se ne mogu međusobno razlikovati.

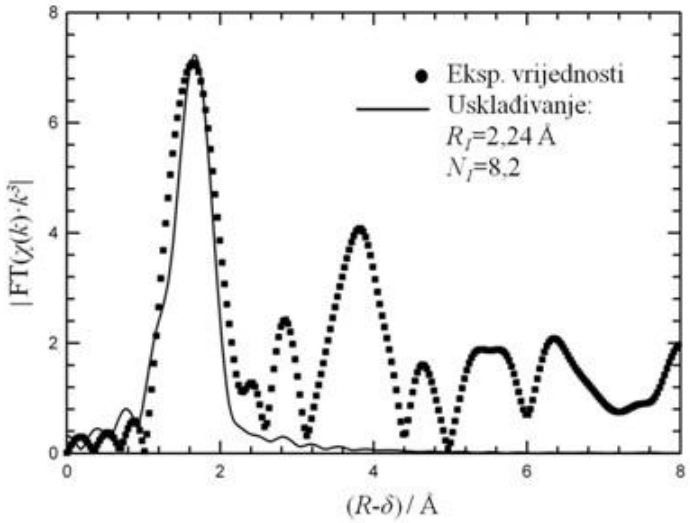
Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom potvrđeno je oksidacijsko stanje kationa dopanda, Eu^{3+}, u dopiranim uzorcima E1 i E2 te je istovremeno isključena moguća prisutnost kationa Eu^{2+}. Na slici 56 prikazani su XANES spektri dopiranih uzoraka E1 i E2, te spektri Eu_2O_3 (standard koji sadrži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



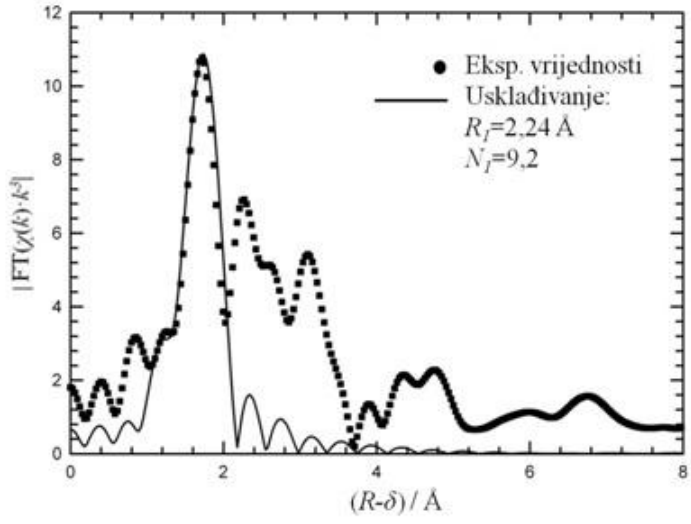
Slika 56. Usporedba XANES krivulja uzoraka E1 i E2, spoja Eu_2O_3 i stakla koje sadrži približno jednake količine kationa Eu^{2+} i Eu^{3+}.

Vidljivo je da položaj apsorpcijskog ruba za kation Eu^{2+} ima značajno 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 apsorbancije[182] pri energiji od 6975 eV.

Eksperimentalni podatci EXAFS spektara uzoraka E1 i E2 upotrebljeni su za dobivanje vrijednosti međuatomskih udaljenosti i koordinacijskih brojeva pomoću usklađivanja s teorijskim EXAFS spektrima. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teorijskih modeliranih EXAFS krivulja za uzorke 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 točkama, 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 točkama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Eu-O ljusku crnom linijom.

U $BaAl_2O_4$ postoje dva mjesta kationa Ba^{2+} (s koordinacijom 9) i četiri mjesta kationa Al^{3+} (s koordinacijom 4). Rezultati usklađivanja EXAFS krivulja za uzorke E1 i E2 su pokazali da koordinacijski broj za prvu ljusku Eu-O u uzorku E1 iznosi ~8,2, a u uzorku E2 ~9,2 (s pogreškom od ~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 uzoraka E2 (slika 58) bitno se razlikuje od EXAFS spektra uzorka E1 (slika 57), kao i vrijednost njegovog koordinacijskog broja za prvu Eu-O ljusku u odnosu na uzorak E1. Ove činjenice upućuju na to da se u uzorku E2 kation Eu^{3+} nije ugradio u fazu $BaAl_2O_4$, a EXAFS spektar potječe od dodatne faze (nečistoće) $AlEuO_3$ (s koordinacijskim brojem za prvu Eu-O ljusku 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 četiri i devet (tablica 21) te rezultati ^{151}Eu-Mössbauer spektroskopije i rentgenske apsorpcijske spektroskopije ukazali su na mogućnost ugradnje kationa europija Eu^{3+} u barijev aluminat na kationska mjesta Ba^{2+}.

Tablica 21. Radijusi kationa Ba^{2+}, Al^{3+}, Eu^{3+}. Preuzeto iz literature[161].

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, utočnjene su Rietveldovom metodom. Početni strukturni model korišten za utočnjavanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, bila je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur[16]. Strukturni model za utočnjavanje 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 mjesta Ba^{2+} te uvođenje intersticijskog atoma kisika u strukturu[18] radi sačuvanja ravnoteže naboja. Postupak utočnjavanja strukture dopirane faze,

BE1, uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične ćelije, *a* i *c*, i temperaturnih parametara za sve atome. U 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 priređeni uzorci nanokristalni. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja kristalne strukture faze čistog 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 čistog barijevoga aluminata, BA, i faze europijem dopiranoga barijevoga aluminata BE1 u uzorku E1.

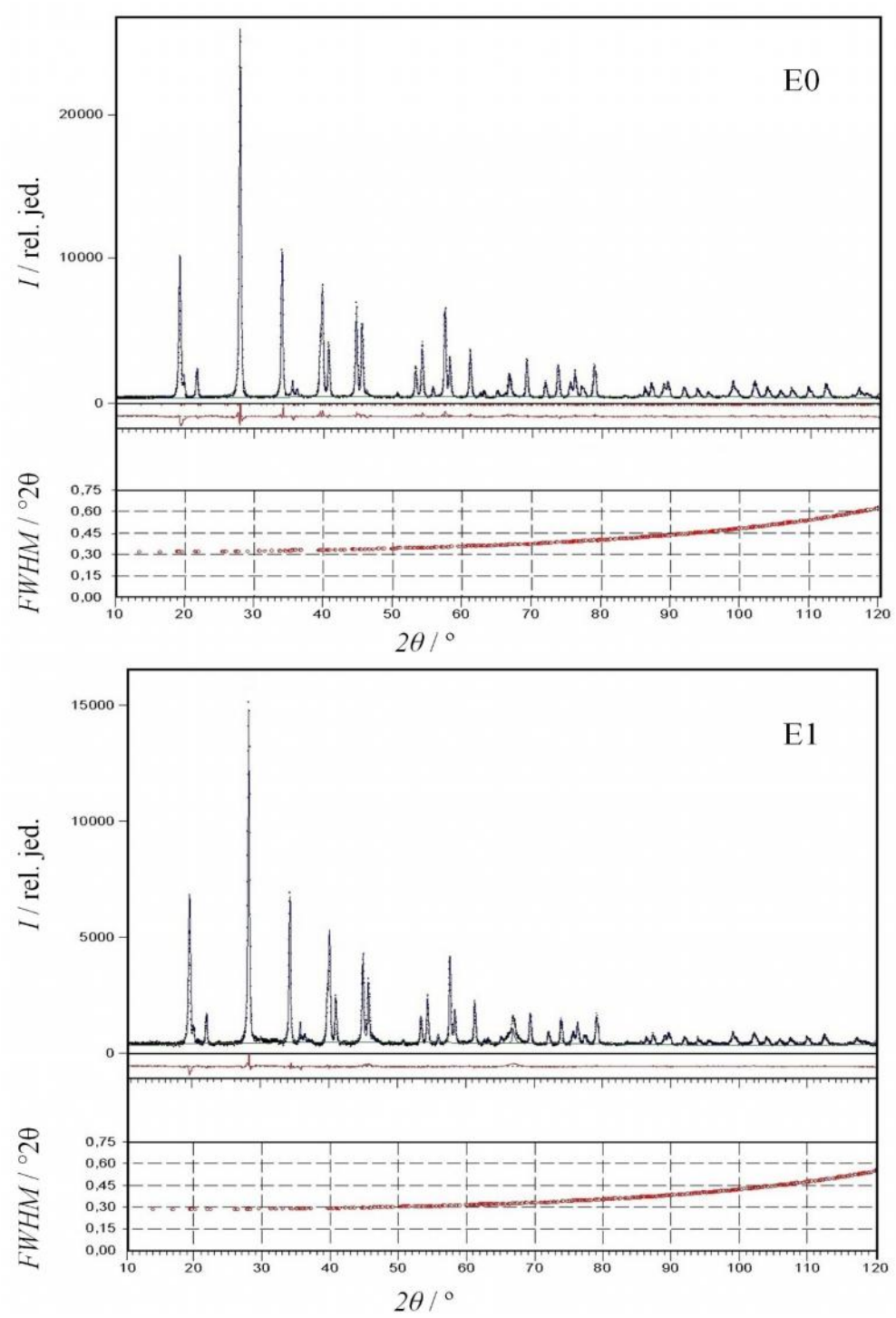
Faza	Udio Eu u fazi / at.%	R_p	R_{wp}	Atomski položaj	Wyckoffov položaj	Zaposj.	*x*	*y*	*z*	B_{iso} / Å^2
BA	0	0,080	0,099	Ba1	2*a*	1,0000	0	0	1/4	0,50(2)
				Ba2	6*c*	1,0000	0,504(1)	0,002(2)	0,259(1)	0,50(2)
				Al1	6*c*	1,0000	0,159(7)	0,335(9)	0,061(10)	0,79(8)
				Al2	6*c*	1,0000	0,155(5)	0,330(11)	0,444(1)	0,79(8)
				Al3	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,79(8)
				Al4	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,551(3)	0,79(8)
				O1	6*c*	1,0000	0,183(6)	0,007(11)	0,987(6)	0,82(12)
				O2	6*c*	1,0000	0,674(7)	0,0018(2)	0,030(5)	0,82(12)
				O3	6*c*	1,0000	0,4918(1)	0,169(6)	0,997(10)	0,82(12)
				O4	6*c*	1,0000	0,180(12)	0,503(20)	0,000(11)	0,82(12)
				O5	6*c*	1,0000	0,119(3)	0,304(12)	0,249(12)	0,82(12)
				O6	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,747(16)	0,82(12)
BE1	4,9(2)	0,106	0,138	Ba1	2*a*	1,0000	0	0	1/4	0,69(3)
				Ba2	6*c*	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	6*c*	1,0000	0,155(6)	0,329(13)	0,443(1)	0,75(7)
				Al3	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,941(3)	0,75(7)
				Al4	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,550(4)	0,75(7)
				O1	6*c*	1,0000	0,177(7)	0,002(13)	0,986(8)	1,31(11)
				O2	6*c*	1,0000	0,679(8)	0,001(14)	0,029(6)	1,31(11)
				O3	6*c*	1,0000	0,490812)	0,171(7)	1,000(13)	1,31(11)
				O4	6*c*	1,0000	0,178(13)	0,509(20)	0,004(14)	1,31(11)
				O5	6*c*	1,0000	0,119(3)	0,305(12)	0,249(17)	1,31(11)
				O6	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,738(20)	1,31(11)
				O_i	2*b*	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 čistoga barijevoga aluminata, BA i fazi barijevoga aluminata dopiranoga kationima Eu^{3+}, BE1 (uzorak E1), prikazane su u tablici 23.

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

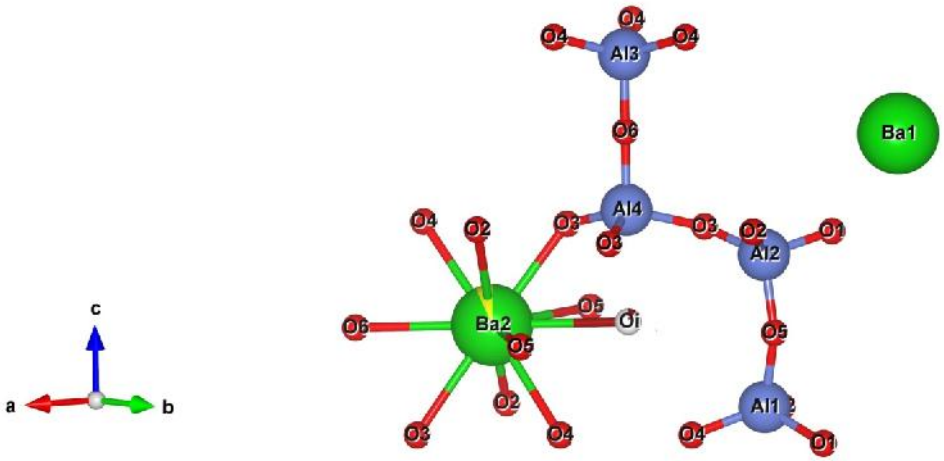
BA	**Ba1**-O1 × 3	2,80(7)	**Ba2**-O2 ×2	2,69(6)	**Al1**-O1	1,82(9)	**Al2**-O1	1,69(12)
	-O1 × 3	2,98(7)	-O3	2,77(8)	-O2	1,83(11)	-O2	1,76(9)
	-O5 × 3	2,77(8)	-O3	2,93(8)	-O4	1,74(12)	-O3	1,78(7)
	prosjek	2,85(7)	-O4	2,80(11)	-O5	1,70(12)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,97(10)	prosjek	1,77(11)		1,74(9)
			-O5 ×2	2,92(4)			prosjek	
			-O6	2,99(2)	**Al3**-O4× 3	1,73(10)		1,83(5)
			prosjek	2,85(7)	-O6	1,72(12)	**Al4**-O3× 3	1,73(10)
					prosjek	1,73(10)	-O6	1,81(6)
							prosjek	
	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)
	prosjek	2,84(6)	-O3	2,92(11)	-O5	1,71(12)	-O5	1,74(10)
			-O4	2,80(12)	prosjek	1,78(11)	prosjek	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)	prosjek	1,74(11)	prosjek	1,78(9)
			$-O_i$	3,04(2)				
			prosjek	2,96(8)				
	Kutevi:							
	Al1-O5-Al2	155,9(6)						
	Al3-O6-Al4	180,0(1)						

Rezultati Rietveldovog utočnjavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom $^{IX}[Ba^{2+}]\ ^{IV}[Al^{3+}]_2O_4$. Koordinate položaja atoma (tablica 22) imale su vrijednosti bliske onima u radu Huanga i sur.[16] i međuatomske udaljenosti metal-kisik (tablica 23) dobro su se slagale s rezultatima istih autora.



Slika 59. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja i analize proširenja difrakcijskih linija za uzorke E0 i E1. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena 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 isključivo kationska mjesta barija. Pri tome je nabolje utočnjavanje strukture postignuto za model koji je predložio Rezende[18], a koji uključuje katione Eu^{3+} koji zaposjedaju kationska mjesta Ba2 i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi, radi sačuvanja ravnoteže naboja (slika 60). Također je bila razmatrana i mogućnost ugradnje kationa Eu^{3+} na oba kationska mjesta, Ba2 i Ba1, te ugradnja kationa Eu^{3+} isključivo na kationska mjesta Ba1. Obje mogućnosti uključivale su i ugradnju intersticijskog atoma kisika, Oi.



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

Za uzorak E2 također je provedeno Rietveldovo utočnjavanje. Rezultat je pokazao da uzorak sadrži 5 tež.% nečistoće $AlEuO_3$. 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 područje $BaAl_2O_4$ + $AlEuO_3$.

Analiza proširenja difrakcijskih linija je pokazala da je u fazi u čistog barijevoga aluminata veličina kristalita iznosila 30,7(1) nm, a naprezanje kristalne rešetke 0,02(1) %. Dopiranje kationima Eu^{3+} uzrokovalo je porast veličine kristalita na vrijednost od 35,7(1) nm i porast naprezanja kristalne rešetke na vrijednost od 0,17(1) %. Porast veličine kristalita može se objasniti time da je djelomična zamjena kationa Ba^{2+} manjim kationima Eu^{3+} uzrokovala povećanje 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.

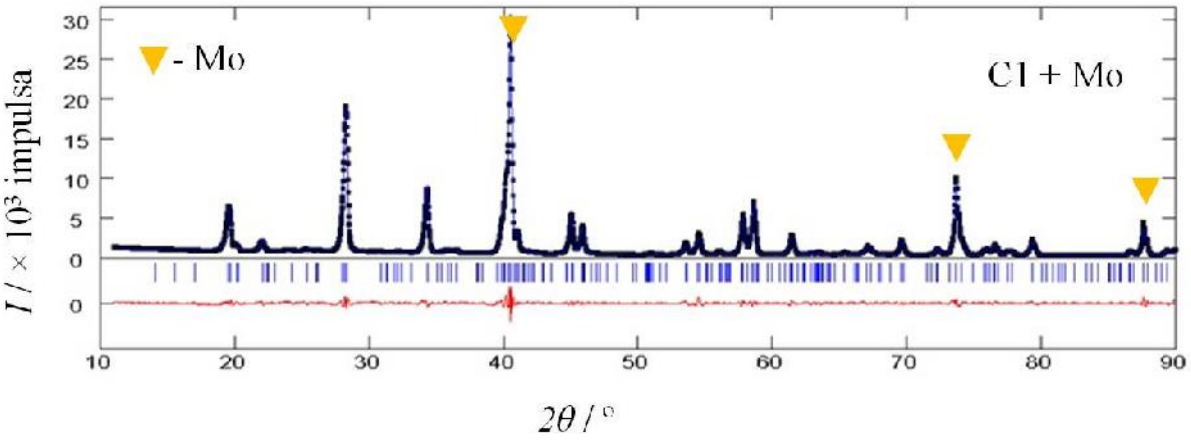
5.4. Strukturna istraživanja barijevoga aluminata dopiranoga kromom

Polikristalni uzorci čistoga barijevoga aluminata, $BaAl_2O_4$, i barijevoga aluminata dopiranoga kromom okarakterizirani su difrakcijom rentgenskih zraka. Difrakcijske slike su pokazale da priređeni dopirani uzorci, C1 i C2, sadrže heksagonsku fazu $BaAl_2O_4$ prostorne grupe[6] $P6_3$, ali i dodatnu fazu, barijev kromat, $BaCrO_4$ (rombski sustav, prostorna grupa[6] *Pnma*), koja je prisutna u malom udjelu. Za sve priređene uzorke određeni su i utočnjeni parametri jedinične ćelije, *a* i *c*. Oznake uzoraka i faza dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima određen PIXE spektroskopijom, vrijednosti utočnjenih parametara *a* i *c*, te volumeni jedinične ćelije faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata prikazani su u tablici 24. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 pri utočnjavanju parametara jedinične ćelije prikazan je na slici 61.

Tablica 24. Oznake uzoraka i faza kromom dopiranoga barijevoga aluminata, udio kroma u uzorcima, utočnjeni parametri *a* i *c*, i volumen jedinične ćelije faze nedopiranoga barijevoga aluminata i faza barijevoga aluminata dopiranoga kromom. R_p i R_{wp} su faktori slaganja[121] koji opisuju kvalitetu utočnjavanja. Literaturne vrijednosti parametara *a* i *c* za čisti $BaAl_2O_4$ prikazane su za usporedbu.

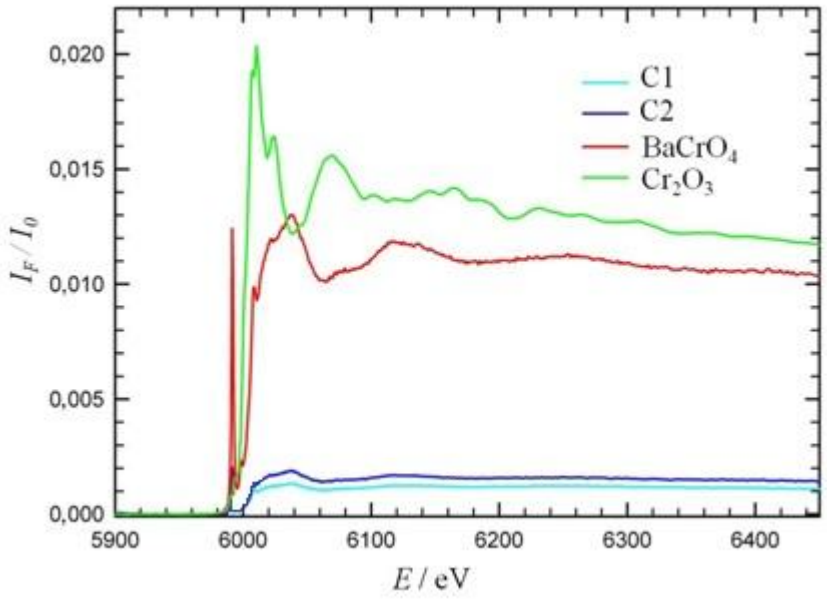
Uzorak	Udio Cr u uzorku / at.%	Faza kromom dopiranoga $BaAl_2O_4$	R_p	R_{wp}	*a* / Å	*c* / Å	*V* / Å^3
$BaAl_2O_4$*	0		-	-	10,449(1)	8,793(1)	831,44
C0	0	BA	0,061	0,081	10,4488(4)	8,7959(5)	831,66
C1	3,2(2)	BC1	0,058	0,079	10,4539(5)	8,7954(4)	832,42
C2	6,3(3)	BC2	0,050	0,069	10,4502(5)	8,7955(6)	831,84

*Podatak citiran iz literature[16].



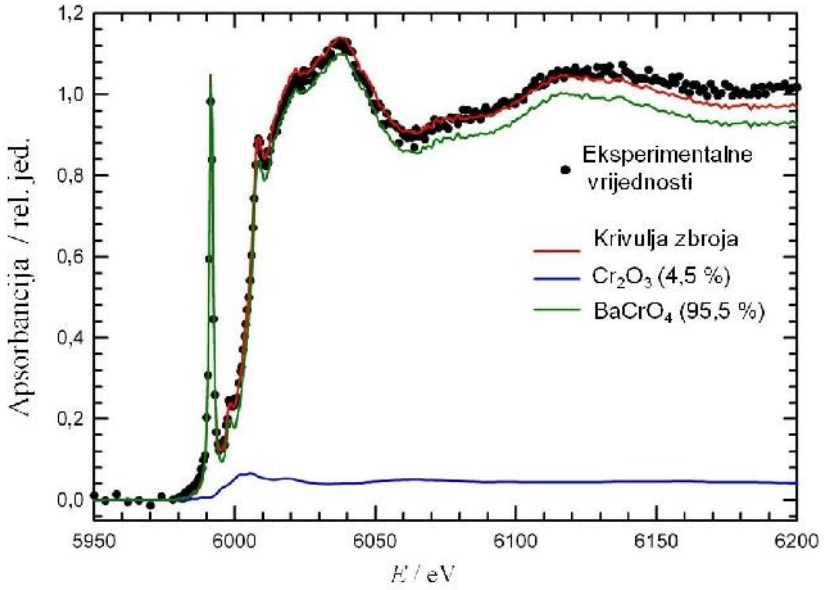
Slika 61. Rezultat dekompozicije cijele difrakcijske slike uzorka C1 s dodanim Mo kao unutarnjim standardom. Difrakcijske linije Mo označene su žutim trokutima. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između opaženog i izračunatog intenziteta označena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

Rentgenskom apsorpcijskom spektroskopijom određeno je oksidacijsko stanje i koordinacijski broj kationa kroma u uzorcima barijevoga aluminata dopiranoga kromom. U svrhu određivanja oksidacijskog stanja kroma ugrađenoga u uzorke C1 i C2 snimljeni su XANES spektri dopiranih uzoraka, $BaCrO_4$ (standarda koji sadrži katione Cr^{6+}) i Cr_2O_3 (standarda koji sadrži katione Cr^{3+}) prikazani na slici 62.

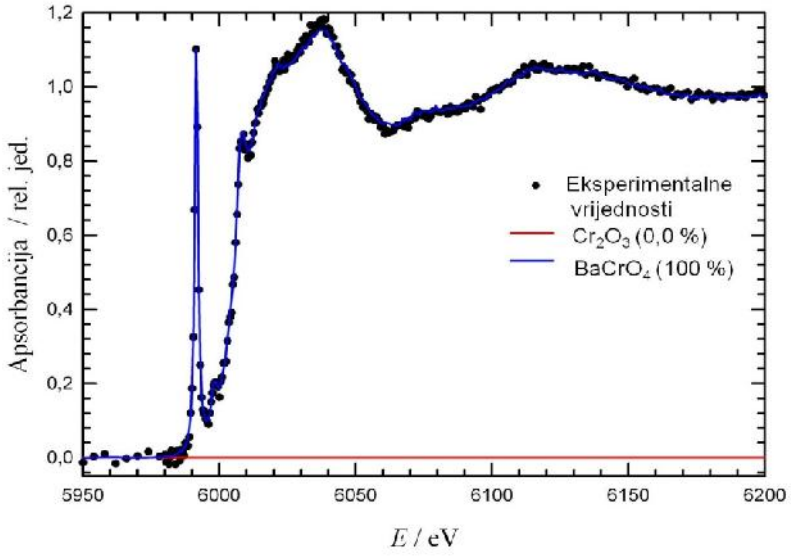


Slika 62. Usporedba XANES krivulja za uzorke C1 i C2. Na slici su prikazane i XANES krivulje za spojeve $BaCrO_4$ i Cr_2O_3.

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



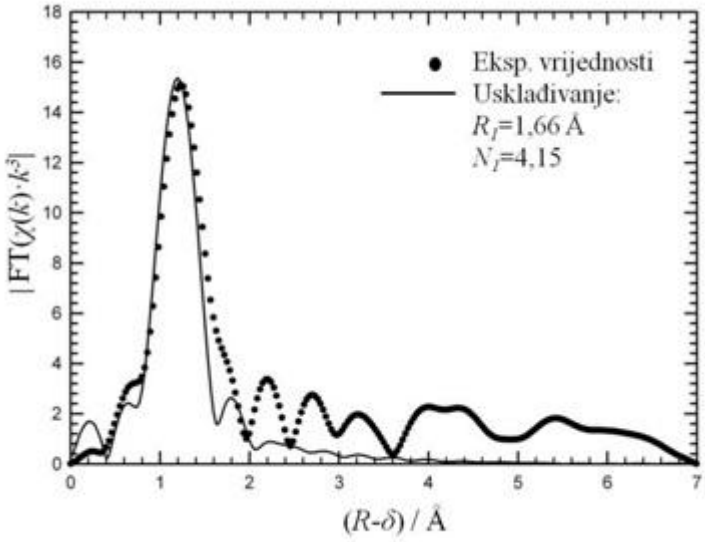
Slika 63. Rezultat usklađivanja XANES krivulja za uzorak C1.



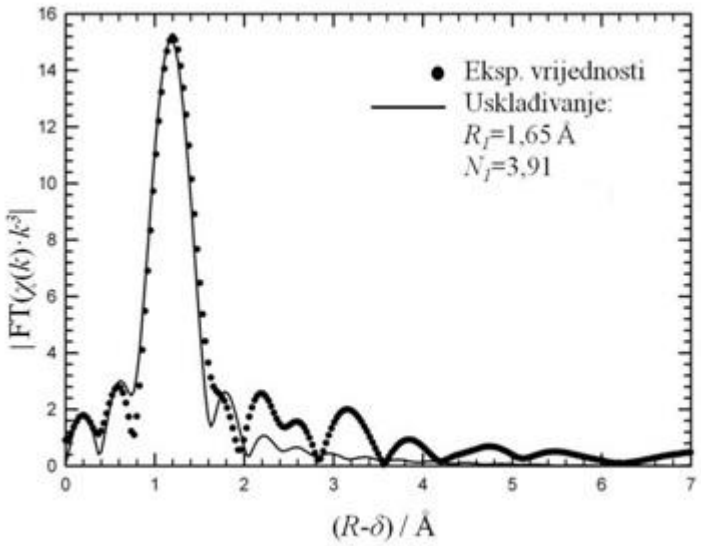
Slika 64. Rezultat usklađivanja XANES krivulja za uzorak C2.

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

mali udio kroma u oksidacijskom stanju +3. S druge strane, uzorak C2 sadrži isključivo katione kroma prisutne u oksidacijskom stanju +6. Rezultati usklađivanja eksperimentalnih i teorijskih EXAFS krivulja za uzorak C1 te za standard $BaCrO_4$ prikazani su na slikama 65 i 66.



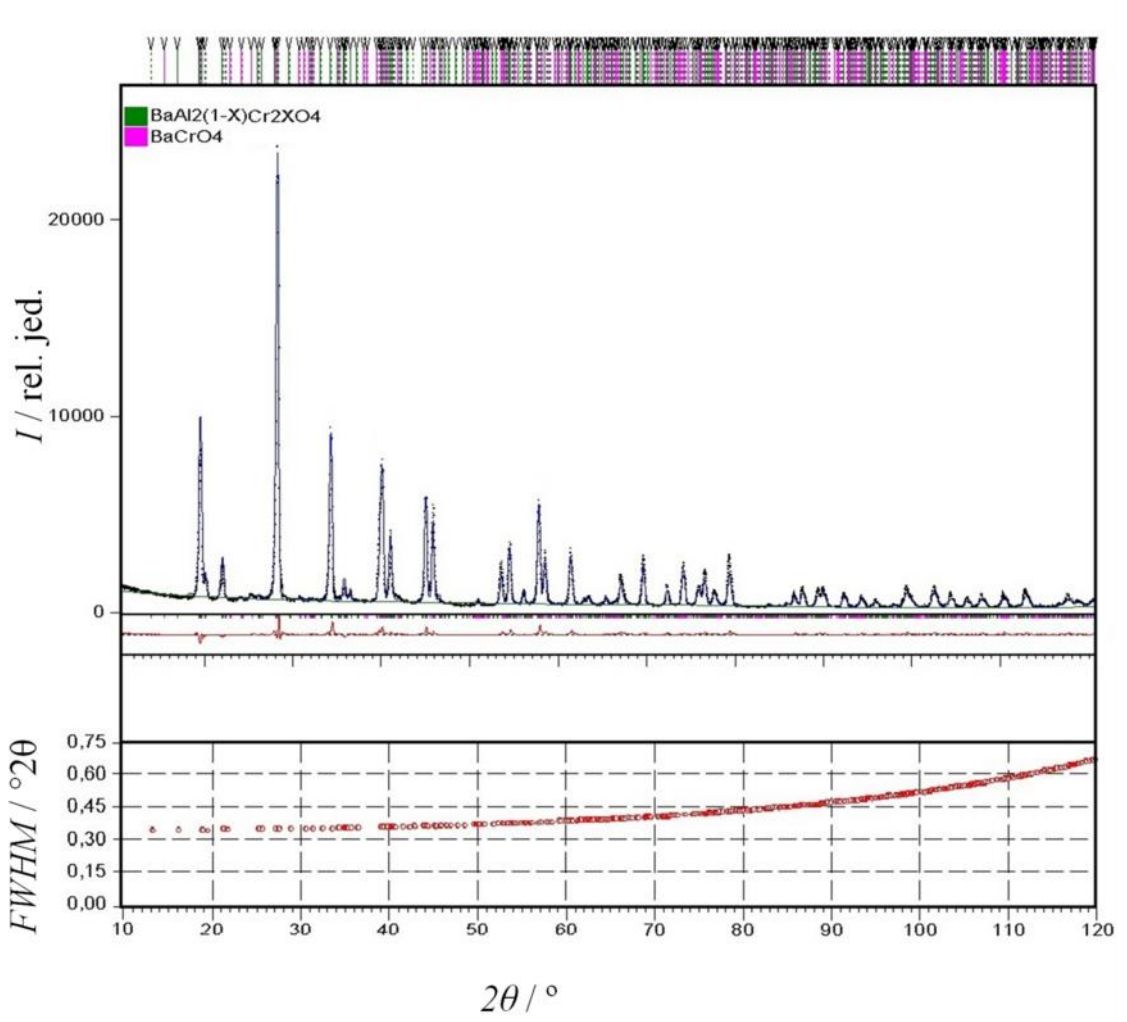
Slika 65. Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za uzorak C1. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O ljusku crnom linijom.



Slika 66. Rezultat usklađivanja eksperimentalne i teorijske EXAFS krivulje za standard $BaCrO_4$. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a intenzitet za prvu koordinacijsku Cr-O ljusku crnom linijom.

Detaljna analiza EXAFS spektra uzorka C1 je pokazala da se spektar može razlučiti na dva doprinosa: doprinos od kationa Cr^{6+} na tetraedarskim mjestima u fazi $BaCrO_4$ (čije je prisustvo u uzorku C1 ustanovljeno pomoću rentgenske difrakcije) te dosta manji doprinos od kationa Cr^{3+} koji su se vjerojatno ugradili u fazu BC1 na tetraedarska mjesta te faze.

Kristalne strukture čistoga barijevoga aluminata, BA, i faze barijevoga aluminata dopiranoga kromom, BC1, utočnjene su Rietveldovom metodom. Početni strukturni model korišten za utočnjavanje strukture nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, je struktura barijevoga aluminata koju su objavili Huang i sur[16]. 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 Cr^{3+} zaposjedaju kationska mjesta Al^{3+}. Najbolji rezultat utočnjavanja strukture postignut je za model koji uključuje katione Cr^{3+} ugrađene na kationska mjesta Al4, smještena unutar tetraedra čiji je volumen veći u odnosu na volumene tetraedara oko kationskih mjesta Al1, Al2 i Al3. Također je razmatrana i mogućnost ugradnje kationa Cr^{3+} na kationska mjesta Al1, Al2 i Al3. U postupak utočnjavanja uključeni su i strukturni parametri za drugu (manjinsku) fazu $BaCrO_4$. Postupak utočnjavanja strukture faze BC1 uključivao je utočnjavanje faktora skale, parametara pozadinskog šuma, pomaka kutne skale, parametara profila difrakcijskih linija, parametara jedinične ćelije, *a* i *c*, i temperaturnih parametara za sve atome. U utočnjavanju su korišteni izotropni temperaturni parametri (B_{iso}). Rietveldovim utočnjavanjem određen je i težinski udio dodatne faze $BaCrO_4$ u uzorku C1. Opažena i izračunata difrakcijska slika uzorka C1, te grafički rezultat analize proširenja difrakcijskih linija faze BC1 prikazani su na slici 67.



Slika 67. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak C1 i analize proširenja difrakcijskih linija za fazu BC1 uzorka C1. Opaženi intenzitet označen je crnim točkama, a izračunati intenzitet plavom linijom. Razlika između ta dva intenziteta označena je crvenom linijom.

Rezultati utočnjavanja kristalnih struktura faze čistoga 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 utočnjavanja kristalne strukture faze čistoga 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} / Å^2
BA	0	0,080	0,099	Ba1	2*a*	1,0000	0	0	1/4	0,50(2)
				Ba2	6*c*	1,0000	0,504(1)	0,002(2)	0,259(1)	0,50(2)
				Al1	6*c*	1,0000	0,159(7)	0,335(9)	0,061(10)	0,79(8)
				Al2	6*c*	1,0000	0,155(5)	0,330(11)	0,444(1)	0,79(8)
				Al3	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,79(8)
				Al4	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,551(3)	0,79(8)
				O1	6*c*	1,0000	0,183(6)	0,007(11)	0,987(6)	0,82(12)
				O2	6*c*	1,0000	0,674(7)	0,0018(2)	0,030(5)	0,82(12)
				O3	6*c*	1,0000	0,4918(1)	0,169(6)	0,997(10)	0,82(12)
				O4	6*c*	1,0000	0,180(12)	0,503(20)	0,000(11)	0,82(12)
				O5	6*c*	1,0000	0,119(3)	0,304(12)	0,249(12)	0,82(12)
				O6	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,747(16)	0,82(12)
BC1	2,0(2)	0,108	0,137	Ba1	2*a*	1,0000	0	0	1/4	0,52(5)
				Ba2	6*c*	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	6*c*	1,0000	0,157(4)	0,330(8)	0,444(1)	0,76(9)
				Al3	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,942(3)	0,76(9)
				Al4	2*b*	0,8400	1/3	2/3	0,551(4)	0,76(9)
				Cr	2*b*	0,1600	1/3	2/3	0,551(4)	0,76(9)
				O1	6*c*	1,0000	0,184(5)	0,007(10)	0,986(5)	0.89(10)
				O2	6*c*	1,0000	0,675(5)	0,001(9)	0,031(5)	0.89(10)
				O3	6*c*	1,0000	0,489(9)	0,169(5)	0,998(9)	0.89(10)
				O4	6*c*	1,0000	0,183(9)	0,504(16)	0,001(3)	0.89(10)
				O5	6*c*	1,0000	0,119(3)	0,306(10)	0,249(10)	0.89(10)
				O6	2*b*	1,0000	1/3	2/3	0,745(13)	0.89(10)

Rezultati Rietveldovog utočnjavanja pokazali su da faza nedopiranoga barijevoga aluminata, BA, ima strukturu opisanu kemijskom formulom $^{IX}[Ba^{2+}]\ ^{IV}[Al^{3+}]_2O_4$. S druge strane, faza barijevoga aluminata dopiranoga kationima Cr^{3+}, BC1, ima strukturu u kojoj kationi Cr^{3+} zaposjedaju isključivo kationska mjesta aluminija. Ovaj rezultat je u skladu s radom Ikede i sur.[183] u kojem je ustanovljeno da se kation Cr^{3+} može naći i u tetraedarskom okruženju, a u tom slučaju ima radijus veličine 0,47-0,53 Å. U prilog ovom rezultatu ide i činjenica da su parametri jedinične ćelije za uzorak BC1 veći od parametara ćelije čistoga $BaAl_2O_4$ što je očito 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 $^{IX}[Ba^{2+}]\ ^{IV}[Al^{3+}_{1-x}]_2Cr^{3+}_{2x}O_4$.

Tablica 26. Udaljenosti metal-kisik (Å), te kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 (°) u fazi čistog 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)
	prosjek	2,85(7)	-O4	2,80(11)	-O5	1,70(12)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,97(10)	prosjek	1,77(11)	prosjek	1,74(9)
			-O5 ×2	2,92(4)				
			-O6	2,99(2)	**Al3**-O4× 3	1,73(10)	**Al4**-O3× 3	1,83(5)
			prosjek	2,85(7)	-O6	1,72(12)	-O6	1,73(10)
					prosjek	1,73(10)	prosjek	1,81(6)
	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)
	prosjek	2,86(6)	-O3	2,93(8)	-O5	1,70(9)	-O5	1,75(9)
			-O4	2,83(7)	prosjek	1,77(8)	prosjek	1,74(9)
			-O4	2,97(7)				
			-O5	2,90(3)	**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)	prosjek	1,73(11)	prosjek	1,83(8)
			prosjek	2,95(6)				
	Kutevi:							
	Al1-O5-Al2	155,2(3)						
	Al3-O6-Al4	180,0(1)						

Rezultati Rietveldovog utočnjavanja su pokazali da se u dopiranu fazu BC1 ugradilo ~2,0 at.% Cr^{3+} supstitucijski zamjenjujući Al^{3+} na mjestu Al4. S druge strane, rezultati Rietveldovog utočnjavanja 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+} ugrađena u dodatnu fazu $BaCrO_4$. Udio dodatne faze $BaCrO_4$, u uzorcima C1 i C2: 2,36 tež.% u uzorku C1 i 5,01 tež.% u uzorku C2. Analiza proširenja difrakcijskih linija za faza BC1 i BC2 provedena Rietveldovom metodom pokazala je da su priređeni 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) %. Veličina kristalita i naprezanje kristalne rešetke faze BC2 nisu se mijenjali u odnosu na čisti $BaAl_2O_4$ što je dodatni dokaz da se krom nije ugradio u fazu BC2 uzorka C2.

§ 6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada provedena su strukturna 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 ćelije, *a*, povećavao se s udjelom dopirajućega kationa. Kation Mn^{2+} pri dopiranju se ugrađivao i na tetraedarsko i na oktaedarsko mjesto spinelne strukture inducirajući tako djelomično inverznu spinelnu strukturu uzoraka. Parametar inverzije, ¢, rastao je s porastom udjela mangana, od 0,030 za 4,3 at.% Mn do 0,056 za 11,7 at.% Mn. Difrakcijske linije uzoraka su bile proširene. Analiza proširenja linija provedena pomoću Rietveldove metode istovremeno s utočnjavanjem kristalne strukture pokazala je smanjenje veličine kristalita s porastom udjela Mn, od 18,1(1) nm za čisti uzorak $ZnAl_2O_4$ do 13,5(1) nm za uzorak dopiran s 11,7 at% Mn. S druge strane, naprezanje kristalne rešetke se povećavalo s porastom udjela Mn, od 0,07(1) % za čisti uzorak do 0,21(1) % za uzorak dopiran s 11,7 at.% Mn.

Uzorci cinkovoga aluminata po prvi puta su uspješno dopirani s 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 ćelije cinkovoga aluminata i proširenje difrakcijskih linija uzoraka. Pri dopiranju titanij se ugrađivao kao kation Ti^{4+} zamjenjujući oktaedarski Al^{3+}. Ravnoteža naboja u dopiranim uzorcima postignuta je djelomičnom zamjenom kationa Al^{3+} na oktaedarskom mjestu s kationima Zn^{2+}, što je ostvareno zahvaljujući malom suvišku cinka u uzorcima. 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 s ultraljubičastim zračenjem.

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

Pomoću ^{151}Eu-Mössbauer i XANES spektroskopije mjerene na Eu L_3-rubu 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 pomoću 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 jedinične ćelije vrlo malo promijenili: parametar *a* je porastao s 10,4488(4) na 10,4541(6) Å, a parametar *c* se smanjio s 8,7959(5) na 8,7839(7) Å. Ovaj dvojaki karakter promjene parametara jedinične ćelije uzrokovan je zamjenom većeg kationa Ba^{2+} s manjim kationom Eu^{3+} i istovremenom ugradnjom dodatnog, intersticijskog, kisika u strukturu radi sačuvanja ravnoteže naboja. Pri tome se povećao kooordinacijski poliedar oko mjesta Ba2, dok se smanjio koordinacijski poliedar oko mjesta Ba1 i koordinacijski tetraedar oko mjesta Al4. Pri dopiranju, karakteristični kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 nisu doživjeli promjenu. U uzorcima dopiranima s udjelom većim od 4,9 at.% Eu izlučila 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 uzoraka su bile proširene. Analiza difrakcijskih linija pomoću Rietveldove metode je pokazala porast veličine kristalita uslijed dopiranja s Eu, od 30,7(1) nm za čisti $BaAl_2O_4$ 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 čisti $BaAl_2O_4$ 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 $P6_3$. Jedinična ćelija je blago porasla pri udjelu od 3,2 at% Cr, dok je za za uzorak sa 6,3 at% Cr bila gotovo jednaka (u granicama pogrešaka parametara *a* i *c*) jediničnoj ćeliji čistog barijevoga aluminata. Dopirani uzorci su sadržavali i nečistoću, fazu $BaCrO_4$. XANES spektroskopija mjerena na Cr *K*-rubu 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. Pomoću Rietveldovog utočnjavanja 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 učestvovao je u formiranju 2,36 tež.% nečistoće $BaCrO_4$ s kationima Cr^{6+}. Blagi porast jedinične ćelije

barijevoga aluminata pri dopiranju uzrokovan je malim povećanjem koordinacijskog tetraedra oko mjesta Al4 na koje se ugradio Cr^{3+}, te malim povećanjem koordinacijskog poliedra oko mjesta Ba2. Karakteristični kutevi Al1-O5-Al2 i Al3-O6-Al4 nisu doživjeli promjenu pri dopiranju kromom. Difrakcijske linije svih priređenih uzoraka bile su proširene što je ukazivalo da su uzorci nanokristalni. Analiza proširenja difrakcijskih linija Rietveldovom metodom je pokazala smanjenje veličine kristalita uslijed dopiranja kromom, od 30,7(1) nm za čisti $BaAl_2O_4$ na 30,2(1) nm za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) at.% Cr. Naprezanje kristalne rešetke se povećavalo s nivoom dopiranja, od 0,02(1) % za čisti $BaAl_2O_4$ na 0,20(1) % za fazu barijevoga aluminata dopiranu s 2,0(2) % at.% Cr.

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

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. R. Roesky, J. Weiguny, H. Bestgen, U. Durgerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* **176** (1990) 213-220.
2. T. El-Nabarawy, A. A. Attia, M. N. Alaya, *Mater. Lett.* **24** (1995) 319-25.
3. S. K. Sampath, J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 649-654.
4. G. Müller, *Electroluminescence II. Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, 2002.
5. L. E. Bausá, I. Vergara, J. García-Solé, W. Strek, P. J. Deren, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 736-740.
6. N. F. M. Henry, K. Lonsdale (Eds.), *International Tables fort 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. Műller, *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, *Naturwissenschaftern* **30** (1942) 471-472.
66. R. Hoppe, B. Schepers, *Naturwissenschaftern* **47** (1960) 376-376.
67. R. H. Arlett, J. G. White, M. Robbins, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 315-315.
68. A. J. Perrotta, J. V. Smith, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **91** (1968) 85-87.
69. V. W. Hörkner, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451** (1979) 40-44.
70. A. M. Abakumov, O. I. Lebedev, L. Nistor, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Phase Transitions* **71** (2000) 143-160.
71. P. J. Saines, M. M. Elcombe, B. J. Kennedy, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 613-622.
72. A.-K. Larsson, R. L. Withers, J. M. Perez-Mato, J. D. Fitz Gerald, P. J. Saines, B. J. Kennedy, Y. Liu, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1816-1823.
73. W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu, W. M. Yen, *J. Lumin.* **76/77** (1998) 424-428.
74. R. Zhong, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Wang, *J. Lumin.* **119/120** (2006) 327-331.
75. M. V. dos S. Rezende, P. J. Montes, M. E. G. Valerio, R. A. Jackson, *Optical Materials* **34** (2012) 1434-1439.
76. H. F. Brito, M. C. F. C. Felinto, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkämaki, 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. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, U. Cvelbar, *Materiali in tehnologije* **46** (2012) 25-30.
161. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr*. A **32** (1976) 751-767.
162. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
163. J. S. Shaffer, H. A. Farach, C. P. Poole Jr., *Phys. Rev.* B **13** (1976) 1869-1875.
164. A. Tomita T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, E. Hanamura, *J. Lumin.* 109 (2004) 19-24.
165. L. R. Dalton, B. H. Robinson, L. A. Dalton, P. Coffey, *Saturation Transfer Spectroscopy*. *Advances in Magnetic Resonance* 8, Academic Press, New York, 1976.
166. N. Maltar-Strmečki, B. Rakvin, P. Cevc, D. Arčon, *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. Martinez, 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 Vrankić
Adresa: Bregovita 128, Brdovec, 10291 Prigorje Brdovečko
E-mail: mvrankic@irb.hr
Datum rođenja: 26.10.1980.
Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska
Nacionalnost: Hrvatica

Obrazovanje

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

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

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

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

Radno iskustvo

Svibanj, 2009.− Znanstvena novakinja u Laboratoriju za tanke filmove, Zavod za fiziku materijala, Institut "Ruđer Bošković" (IRB), Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb.

Rujan, 2006. − svibanj, 2009. Profesorica fizike u Poštanskoj i telekomunikacijskoj školi, Kennedyjev trg 9, 10000 Zagreb.

Veljača, 2006. − rujan, 2006. Profesorica fizike u Osnovnoj školi Ivana Perkovca, Zagrebačka 30, 10292 Šenkovec.

Lipanj, 2006. − lipanj, 2008. Suradnica u Pučkom otvorenom učilištu Zagreb, Ulica grada Vukovara 68, 10000 Zagreb.

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

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

Sudjelovanja na radionicama, školama i tečajevima

Tečaj zaštite od ionizirajućeg zračenja, Zdravstveno veleučilište Zagreb (14.-15.02.2012.).
Radionica *Speaking effectively about your research*, Sveučilište u Zagrebu (20.-22.09.2011.).
Međunarodna škola *44th Course of the International School of Crystallography: The Power of Powder Diffraction*, Erice, Italija (02.-12.06.2011.).
Radionica *Academic conversation and networkong*, Sveučilište u Zagrebu (07.-08.02.2011.).
Radionica *Writing effectively about your research*, Sveučilište u Zagrebu (08.-13.12.2010.).

Strani jezici

Engleski jezik (iskusni korisnik).
Njemački jezik (temeljni korisnik).

Sudjelovanja u radu tijela Instituta Ruđer Bošković

Predstavnica znanstvenih novaka u Vijeću Zavoda za fiziku materijala, IRB (2012. −)
Sudjelovanje na Otvorenim danima, IRB (2010., 2013.)
Sudjelovanje na znanstvenom skupu *Znanstveni susreti 3. vrste*, IRB (2011.)

Organizacijske vještine

Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *22nd Croatian-Slovenian Crystallographic meeting*, Biograd 2013. (2012. −).
Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *European Crystallographic Meeting*, ECM29, Rovinj 2015. (2011. −).
Članica Organizacijskog odbora znanstvenog skupa *Znanstveni susreti 3. vrste*, IRB (2011.).

Članstva

Hrvatska udruga kristalografa.
Hrvatska kristalografska zajednica.

Nagrade

Nagrada za poster na međunarodnoj školi *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* časopisima

1. **M. Vrankić**, K. Žagar, M. Bijelić, J. Popović, B. Gržeta, S. Kurajica, Microstructure of sol-gel derived Mn-doped gahnite: correlation of TEM and XRD investigations, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*s **75** (2014) 1240-1244.

2. J. Popović, **M. Vrankić**, M. Jurić, Tuning the Microstructure of γ-$Ba_4Nb_2O_9$ Polymorph Prepared from Single-Molecular Precursor, *Crystal growth & design* **13** (2013) 2161-2165.

3. **M. Vrankić**, B. Gržeta, V. Mandić, E. Tkalčec, S. Milošević, M. Čeh, B. Rakvin, Structure, microstructure and photoluminescence of nanocrystalline Ti-doped gahnite, *J. Alloys compd.* **543** (2012) 213-220.

4. J. Popović, B. Gržeta, B. Rakvin, E. Tkalčec, **M. Vrankić**, S. Kurajica, Partial inverse spinel structure of manganese-doped gahnite: XRD and EPR spectroscopy studies, *J. Alloys compd*. **509** (2011) 8487-8492.

5. R. Beuc, M. Movre, B. Horvatić, **M. Čopor**, S. Vdović, A. Nevsesyan, T. Varzhapetyan G. Pichler, RbCs bands observation and interpretation, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **88** (2007) 111-115.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

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

Kongresna priopćenja koja citiraju *Current Contents* časopisi

1. J. Popović, M. Jurić, **M. Vrankić**, L. Androš, A. Šantić, K. Molčanov, Molecular-to Material Pathway: A Preparation of Ba-Nb Oxides from Metalorganic Framework, *Abstracts of the 28th European Crystallographic Meeting (ECM28): Acta Crystalographica A* **69** (2013) s501-s501.

2. B. Gržeta, J. Popović, **M. Vrankić**, E. Tkalčec, S. Kurajica, B. Rakvin, Structural properties of gahnite doped with cobalt, manganese or titanium, *Book of Abstracts of the XXII Congressand 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. Tkalčec, J. Popović, **M. Vrankić**, 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. Vrankić**, V. Dananić, Istraživanje porijekla luminescentnih vrpci u ganitu ($ZnAl_2O_4$) dopiranom titanom, *Osmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, Hrvatska, 2013. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

2. **M. Vrankić**, 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. Molčanov, **M. Vrankić**, Nanocrystalline metal oxides: synthesis, characterization and application, 22nd *Croatian-Slovenian crystallographic meeting*, Biograd, Hrvatska, 2013. (plenarno predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

4. **M. Vrankić**, B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandić, E. Tkalčec, 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, znanstevni).

5. **M. Vrankić**, B. Gržeta, S. Kurajica, V. Mandić, E. Tkalčec, 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. Vrankić**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalčec, 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. Vrankić**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalčec, S. Kurajica, Manganese incorporation in gahnite, 20th *Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Baška, Hrvatska, 2011. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

8. **M. Vrankić**, B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalčec, S. Kurajica, Structural properties of titanium doped gahnite, 19th *Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting*, Strunjan, Slovenija, 2010. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).