



UNIVERZITET U NOVOM SADU

**PRIRODNO – MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU**



Miroslava Godoček

***STRUKTURNI FAZNI PRELAZI KOD
SPINELA - LITIJUM FERITA***

- Diplomski rad -

Novi Sad, 2005.

1. UVOD

U ovom radu je dato objašnjenje kristalografske strukture spinela litijum ferita i kako utiče raspodela jona na strukturu spinela. Opisaćće se rezultati analize strukture litijum ferita metodom difrakcije x – zraka na prahu. Cilj ovoga rada je bio da analiziramo promenu simetrije kristalne rešetke koja je direktno vezana za promenu raspodele jona u specijalnim položajima katjona u spinelnoj stukturi a pod uticajem promene temperature. Ovakvo istraživanje je neophodno da bi se razjasnili rezultati sinteze nanočestičnog litijum ferita. Izvršićće se utaćnjavanje strukture iz difrakcije praha korišćenjem programa **Fullprof** i analizirati temperaturno praćenje strukture pomoću difraktograma, da bi se više doznalo o građi spinela i raspodeli jona u specijalnom kristalografskom položaju.

2. KRISTALNA STRUKTURA SPINELA

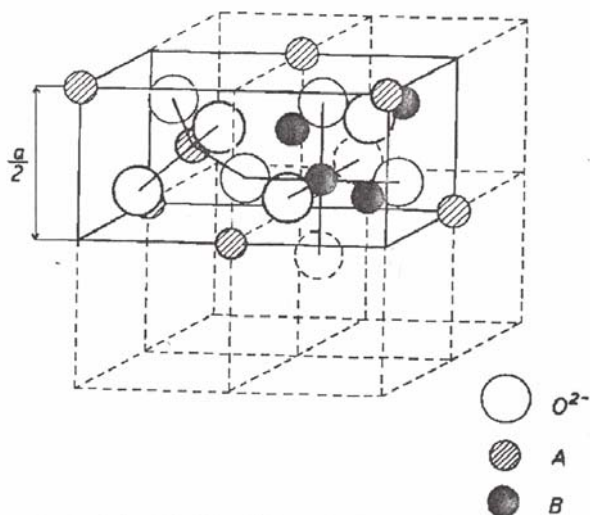
Jedinjenja koja kristališu u spinelnom tipu strukture intenzivno su istraživana u prošlosti. Spinelni su poznati još od 1915. godine, od kada su rešene strukture magnetita (Fe_3O_4) i minerala spinela ($MgAl_2O_4$) po kome je i dobila ime velika klasa izostrukturalnih jedinjenja.

U kristalnoj rešetci spinelne strukture (kubični sistem, prostorna grupa $Fd-3m$) katjoni su raspoređeni u specijalnim 8a i 16d položajima, a anjoni u specijalnim 32e položajima:

8(a) $(000; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4});$
 16(d) $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}; \frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8}; \frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}; \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8});$
 32(e) $(uuu; \frac{1}{4}-u \frac{1}{4}-u \frac{1}{4}+u; \frac{3}{4}-u \frac{3}{4}+u \frac{1}{4}+u; \frac{1}{2}+u -u \frac{1}{2}-u; -u \frac{1}{2}-u \frac{1}{2}+u; \frac{1}{2}-u \frac{1}{2}+u-u; \frac{3}{4}+u \frac{1}{4}+u \frac{3}{4}-u;$
 $\frac{1}{4}+u \frac{3}{4}-u \frac{3}{4}+u).$

Osnovna formula jedinjenja sa spinelnom strukturom je AB_2X_4 , a broj molekula u jediničnoj ćeliji je osam. Spinelna struktura se može opisati kao gusto kubično pakovanje anjona u kojem katjoni zauzimaju oktaedarske i tetraedarske šupljine. Jedinična ćelija prikazana na slici 2.1., sadrži 32 anjona koji formiraju 64 tetraedarske i 32 oktaedarske šupljine, od kojih je katjonima popunjeno 8 tetraedarskih i 16 oktaedarskih. Tetraedarski katjonski položaji su označeni sa A, a oktaedarski sa B, kao što je prikazano na slici 2.1. Jedinična ćelija, dimenzije a , može se predstaviti sa dve različite grupe oktanata sa ivicama $\frac{1}{2} a$. Isti oktanti imaju zajedničku ivicu, a različiti su spojeni zajedničkom stranom, (slika 2.1.).

Za idealnu spinelnu strukturu parametar položaja kiseonika u u elementarnoj ćeliji kristala ima vrednost $\frac{3}{8}$. Kao posledica zapreminski većeg slobodnog prostora oko položaja A i manjih šupljina oko položaja B, joni kiseonika se pomeraju od idealnih položaja u pravcu $[1 1 1]$ od najbližih tetraedarskih jona, tako da je $u > \frac{3}{8}$. Svaki anjon je u spinelnoj strukturi okružen sa jednim A i tri B katjona. Katjoni u A položaju okruženi su sa $4O^{2-}$ jona na



Slika 2.1.: Jedinična ćelija spinelne strukture

rastojanju od $\approx 1.9\text{\AA}$, dok su katjoni u B položajima okruženi sa $6O^{2-}$ jona koji su udaljeni oko 2.1\AA . Za male devijacije od idealne rešetke, dužine katjon-anjon veza su: $d(A-X) = a(u - \frac{1}{4})\sqrt{3}$ i $d(B-X) = a(\frac{5}{8} - u)$. Ugao ABX je oko 125° , a ugao BXB oko 90° .

Većina spinela su oksidni, $X = O^{2-}$. Takođe, poznati su spineli sa anjonima: F^{-3} , Cl^{-4} , $S^{-2,-6}$, $Te^{-2,-6}$, Se^{-2} . S druge strane, svi katjoni radijusa od 0.4\AA do $\approx 1\text{\AA}$ izgrađuju spinelnu strukturu i većina od njih može zauzeti oba katjonska položaja.

Od petovalentnih katjona u spinelima su nađeni: V^{5+} , Sb^{5+} i Nb^{5+} . Spineli koji sadrže velike katjone (Ca^{2+} , Ba^{2+}) su nestabilni i mogu preći u druge strukture (npr. Heksagonalne). Relativno velika stabilnost oksidnih spinela je povezana sa jonskim karakterom veze. Spineli sa anjonima koji poseduju manju elektronegativnost (S , Se , Te) su kovalentniji, nestabilniji i njihov broj je manji u odnosu na oksidne. Zavisno od oksidacionih stanja katjona, mogući su sledeći tipovi binarnih spinela: $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, $A^{4+}B_2^{2+}O_4^{2-}$, $A^{6+}B_2^{1+}O_4^{2-}$. Drugi tipovi se mogu dobiti formalnom zamenom, npr. $A^{2+} \rightarrow \frac{1}{2}(A^{1+} + B^{3+})$

Izvestan broj jedinjenja ima strukturu koja može biti opisana pomoću tetragonalne ili ortorombične distorzije spinelne strukture. Poreklo ovih distorzija je dvostruko:

- a) Jahn –Teller - ov efekat i
- b) formiranje superstruktura.

Veliki broj oksidnih spinela – ferita, $MeFe_2O_4$ ($Me=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mg$ ili odgovarajuće kombinacije), su važni u tehnologiji. Magnetne osobine ferita su intenzivno istraživane u prošlosti. Značajno polje istraživanja jedinjenja sa strukturom spinela bile su strukturne osobine, posebno katjonska raspodela. Eksperimentalna i teorijska ispitivanja su pokazala da postoje razni faktori koji određuju katjonsku raspodelu. Ovo je jedno od najznačajnijih pitanja vezano za spinele (jer je u vezi sa fizičkim osobinama).

2.1 . Katjonska raspodela u spinelima

Katjonska raspodela u jedinjenjima sa spinelnom strukturom odnosi se na raspodelu katjona u tetraedarskim (A) i oktaedarskim (B) položajima. Spinel, $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, je sa normalnom katjonskom raspodelom ukoliko svi A joni zauzimaju tetraedarske, a svi B joni oktaedarske položaje (normalni spineli). Drugi tip raspodele u spinelima nazvan je inverzna: jedna polovina katjona B je u

tetraedarskim položajima, druga polovina je raspoređena zajedno sa katjonima A u oktaedarskim položajima (inverzni spineli). Mnogo je primera u kojima je raspodela između normalne i inverzne (mešoviti spineli). Na osnovu navedenog, hemijska formula spinela može se zapisati u obliku $A_\delta B_{1-\delta} [A_{1-\delta} B_{1+\delta}] O_4$, gde su katjoni u oktaedarskim položajima u zagradi. δ je parametar kojim se opisuje stepen inverzije. Ukoliko je $\delta = 1$ raspodela je normalna, $\delta = 0$ za inverznu raspodelu, dok je za slučajnu raspodelu $\delta = \frac{1}{3}$. Pored navedenih diskretnih vrednosti, postoji kontinuum vrednosti parametra δ , $0 < \delta < 1$ ($\delta \neq \frac{1}{3}$), pa se katjonska raspodela često označava preko procenta od inverzne ili normalne. Primeri za normalnu raspodelu su: $ZnCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, za inverznu: $FeFe_2O_4$, $NiMn_2O_4$, i za slučajnu: $NiAl_2O_4$. Raspodela u $MgFe_2O_4$ je delimično inverzna, $\delta = 0.89$.

U nekim spinelima postoji dugodometno uređenje u okviru jedne podrešetke i u tom slučaju se govori o superstrukturama. Navešćemo primere superstrukture:

- Dve vrste katjona su pravilno raspoređene u oktaedarskim položajima. Ovo dugodometno uređenje dovodi do promene prostorne grupe i promene strukture iz kubične u ortorombičnu (primer je Fe_3O_4 koji ispod 120K prelazi u ortorombičnu strukturu). Uređenje je 1:1 jer je isti broj različitih katjona raspoređen u B položajima,
- 1:3 uređenje: dve vrste katjona (jednih ima tri puta više) su pravilno raspoređene u oktaedarskim položajima. Primer je $Fe [Li_{0.5} Fe_{1.5}] O_4$,
- 1:1 uređenje: u tetraedarskom položaju; primer je $Li_{0.5} Fe_{0.5} [Cr_2] O_4$.

Bitniji faktori koji utiču na raspodelu u spinelima su: elektrostatički-energijski, preferencije katjona za pojedina mesta (kristalno polje i kovalentnost) i anjonska polarizacija.

2.2. Elektrostatički - energijski faktori koji utiču na katjonsku raspodelu

U principu, ravnotežna katjonska raspodela u spinelima mogla bi biti nađena minimizacijom totalne energije rešetke, s obzirom da energijski članovi zavise od parametra rešetke a , parametra kiseonika u i katjonske raspodele.

Kvantitativna relacija između energijskih članova i pomenute tri varijable nije moguća. Jedini energijski član koji može biti tako izračunat je Kulonova energija naelektrisanih jona (Madelungova energija):

$$V_C = -A_M \frac{e^2}{a} \quad (2.1)$$

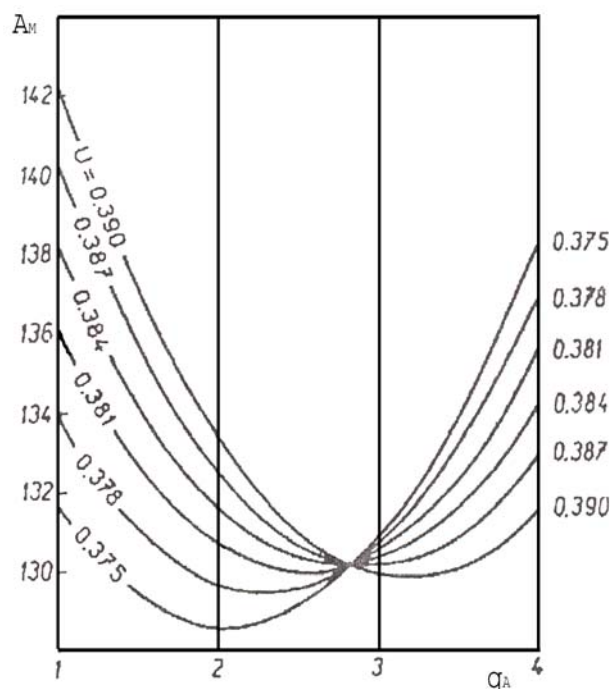
U relaciji (2.1) A_M je Madelungova konstanta, a e naelektrisanje elektrona. Konstanta A_M zavisi od parametra kiseonika i raspodele naelektrisanja između A i B položaja (q_A i q_B). Madelungova konstanta je izračunata na sledeći način:

$$\begin{aligned} A_M &= A_M(q_A, u) = \\ &= 139.8 + 1186 \Delta_u - 6483 \Delta_u^2 - (10.82 + 412.2 \Delta_u - 1903 \Delta_u^2) q_A + 2.609 q_A^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

U prethodnoj relaciji Δ_u je jednako $\Delta_u = u - 0.375$. Zavisnost A_M od q_A za različiti parametar kiseonika u je prikazana na slici 2.2.

Prema formuli (2.1) porastom A_M stabilnost spinela raste. Zaključak koji proizilazi sa slike 2.2. je da stabilnost normalnih struktura raste sa porastom parametra u , u spinelima sa najvećim dvovalentnim katjonima (Mn , Cd) i obrnuto za spinele sa najmanjim četvorovalentnim katjonima (Si , Ge). Očekuje se da navedeni spineli budu normalni, što se i potvrđuje eksperimentalnim rezultatima.

Kulonova energija je najvažnija za raspodelu katjona između A i B položaja. U nekim slučajevima i drugi energijski članovi postaju važni. Međutim, uključivanje svih energija u određivanje raspodele dovodi do ozbiljnih teorijskih poteškoća. Drugi član koji se razmatra je Bornova energija. Za izračunavanje ove energije se polazi od geometrijskih razmatranja. Treći energijski član koji treba uzeti u obzir je energija uređenja različitih katjona u jednoj podrešetki. Pokazano je da ovaj član uvek postoji jer



Slika 2.2.: Zavisnost Madelungove konstante A_M spinelne strukture od srednjeg naelektrisanja položaja A, q_A za različite vrednosti parametra kiseonika u

u svim slučajevima postoji kratkodometno uređenje, bez obzira što superstrukture nisu uočene. Na osnovu energijskih članova mogu se dati neki zaključci o katjonskoj raspodeli. Međutim, često su energije slične za različite (moguće) raspodele, pa se tada razmatraju drugi faktori značajni za raspodelu.

Jedan od tih faktora je anjonska polarizacija. Polarizaciona energija se pojavljuje kao posledica deformacije sfernih elektronskih oblaka jona kiseonika u lokalnom kristalnom polju. Anjonska polarizacija zavisi od valentnosti katjona u A i B položajima, i značajna je ukoliko je razlika naelektrisanja katjona veća. Ukoliko je polarizacija velika dolazi do jačeg vezivanja katjona i anjona, što uslovljava dodatnu stabilizaciju. Anjonska polarizacija je značajnija kod neoksidnih spinela.

2.3. Predviđanje katjonske raspodele u spinelima

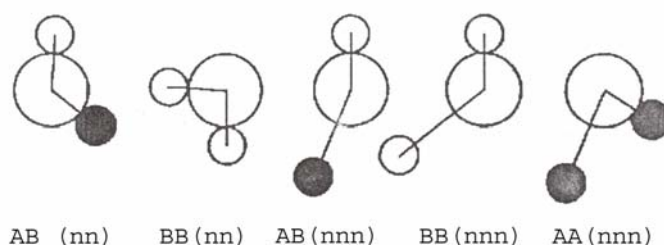
Poznavanje faktora koji su značajni za katjonsku raspodelu omogućuje njeno predviđanje. Pomenuti faktori su različite važnosti, ali svi moraju biti uključeni u razmatranje. Obzirom da jedni druge mogu kompenzovati, razmatranje samo nekih može dovesti do pogrešnog zaključka. Kod spinela koji sadrže katjone koji nemaju izraženu preferenciju ni za tetraedarske ni za oktaedarske položaje, kao i spinela kod kojih raspodela zavisi od uslova pripreme uzorka, teško je unapred govoriti o raspodeli. Takođe, eksperimentalni rezultati nisu u saglasnosti sa teorijskim predviđanjima u slučajevima nekih spinela koji sadrže katjone viših valentnosti (ako spinel sadrži najmanje jedan trovalentan i jedan četvorovalentan katjon). Katjonska raspodela se određuje iz difrakcije X-zraka i neutrona, merenjem magnetne susceptibilnosti, iz merenja perturbovanih anjonskih korelacija (*PAC*), refleksionih spektara, *EPR* merenja i merenjem spontane magnetizacije.

3. MAGETNE OSOBINE SPINELA

Spinelna struktura je klasičan primer strukture u kojoj je moguće ferimagnetno uređenje. Na spinelima je prvi put i pokazano ferimagnetno uređenje. Poreklo ferimagnetizma u spinelima leži u postojanju neekvivalentnih katjonskih kristalografskih položaja, A i B. Podrešetke A i B su neekvivalentne, i ako obe sadrže magnetne jone moguće je ferimagnetno uređenje.

3.1. Magnetne interakcije u spinelima

Katjoni u spinelima su međusobno odvojeni anjonima, tako da su rastojanja između katjona veća nego u metalima, pa se smatra da je dominantan tip interakcije superizmena. Poznato je da ovaj tip interakcije zavisi od geometrije, tj. ugla katjon-anjon-katjon i dužina katjon-katjon veza. Neke superizmenske interakcije u spinelima su prikazane na slici 3.1.



Slika 3.1.: Glavne superizmenske interakcije u spinelima

Jače su interakcije gde su oba katjona u kontaktu sa anjonom (interakcije tipa nn). Tip magnetnog uređenja zavisice od odnosa interakcija unutar i između podrešetki, A-A, B-B i A-B.

Veze značajne za superizmenu u spinelnoj strukturi su: A-O-B sa uglom od oko 125° i B-O-B sa uglom od 90° . Druge katjon-anjon-katjon veze su manje značajne. Kako direktna interakcija zavisi od preklapanja t_{2g} orbitala susednih katjona, moguća je direktna B-B interakcija zbog malog međusobnog rastojanja (oko 2.9 \AA).

Interakcija A-A (nnn tip) je slaba i nema uticaja na tip magnetnog uređenja u slučaju da se nalazi dovoljan broj magnetnih katjona u B položaju. Prema tome, superizmenska interakcija A-B i superizmenska i/ili direktna B-B interakcija su dominantne interakcije u spinelima. Pretpostavlja se da je B-B interakcija mala u odnosu na A-B. Ponekad bikvadratna izmena i anizotropna izmena postaju značajne i moraju se uzeti u razmatranje.

4. STRUKTURNI FAZNI PRELAZ

Na osnovu Landau-ove teorije faznih prelaza [1] promene u kristalnoj rešetki je moguće svrstati u sledeće tri kategorije.

- Kontinualne promene u strukturi kristala koje ne predstavljaju fazni prelazi, tokom kojih ne dolazi do promene prostorne grupe. Kao primer se može navesti izomorfna zamena katjona u strukturi spinela.
- Fazni prelaz drugog reda koji predstavlja kontinualnu promenu u okviru jedne faze. Promene u strukturi se dešavaju kontinualno sve do tačke faznog prelaza kada je transformacija završena i dobija se kristal više simetrije, odnosno dolazi do promene prostorne grupe.
- Fazni prelaz prvog reda koji karakteriše nagla promena u kristalnoj strukturi. U tački faznog prelaza postoje dve faze koje se nalaze u ravnoteži.

4.1. Strukturni fazni prelazi kod spinela

Katjonska raspodela u spinelima koji sadrže nekoliko različitih katjona može biti normalna inverzna i slučajna, kako je već spomenuto. Eksperimentalno je utvrđeno da su moguće različite vrste uređenja u okviru podrešetki oktaedarskih odnosno tetraedarskih položaja. U tabeli 4.1.1 je dat pregled mogućih promene u kristalnoj strukturi spinela. Veliki broj naučnih radova sa problematikom istraživanja prirode strukturnih promena u spinelima potvrdio je teorijske modele. Pod odgovarajućim rednim brojem date su osnovne činjenice za svaki od modela zajedno sa eksperimentalnim rezultatima.

4.1.1. Tabela : Mogući fazni prelazi u kristalnoj strukturi spinela

		Promena prostorne grupe	Mogući tipovi prelaza
1	slučajni↔normalni		
	slučajni↔inverzni	$O_h^7 \leftrightarrow O_7^h$	bez faznog prelaza
	normalni↔inverzni		
2	spinel↔1:1 uređenje na A pozicijama	$O_h^7 \leftrightarrow T_d^2$	fazni prelaz prvog (drugog) reda
3	spinel↔1:3 uređenje na B pozicijama	$O_h^7 \leftrightarrow O^7$	fazni prelaz prvog reda
4	spinel↔1:1 uređenje na B pozicijama (tip α)	$O_h^7 \leftrightarrow D_4^3$	fazni prelaz prvog reda
	spinel↔1:1 uređenje na B pozicijama (tip β)	$O_h^7 \leftrightarrow D_{2h}^{28}$	fazni prelaz prvog reda
5	1:3 uređenje na B pozicijama ↔1:3 uređenje na B pozicijama + 1:1 uređenje na A pozicijama	$O^7 \leftrightarrow T^4$	fazni prelaz prvog (drugog) reda
6	spinel↔1:5 uređenje na B pozicijama	$O_h^7 \leftrightarrow D_4^8$	fazni prelaz prvog reda
7	1:3 uređenje na B pozicijama ↔1:5 uređenje na B pozicijama	$O^7 \leftrightarrow D_4^2$	fazni prelaz prvog reda
8	spinel↔1:2 uređenje na A pozicijama	$O_h^7 \leftrightarrow D_{4h}^{19}$	fazni prelaz prvog reda
9	spinel↔hausmanit	$O_h^7 \leftrightarrow D_{4h}^{19}$	fazni prelaz prvog reda

1. Postoji veliki broj podataka o promeni u raspodeli katjona u spinelnoj strukturi koja nije praćena promenom prostorne grupe [2,3], naime sve promene se dešavaju u prostornoj grupi $Fd-3m$ (O_h^7). Za razliku od faznog prelaza prvog reda ove promene nisu praćene naglim promenama fizičkih osobina materijala pa se kao metod detekcije koristi difrakcija X-zraka. Promena u raspodeli katjona u položajima kristalne rešetke spinela ima za posledicu promenu u intenzitetima pojedinih refleksija koja nije praćena niti pojavom novih niti gašenjem već postojećih refleksija.
2. Kod kristala sa ovim tipom uređenja tetraedarske pozicije $(0\ 0\ 0)$ i $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ nisu više ekvivalentne već su zauzete sa dve različite vrste katjona što dovodi do promene u simetriji kristala koja je opisana u prostornoj grupi $F-43m$. U novoj prostornoj grupi elementarna ćelija ostaje nepromenjena u odnosu na $Fd-3m$. Kao primer može se navesti $Li_{0.5}Fe_{0.5}[Cr_2]O_4$ [2]

3. Uređenja 1:3 tipa na oktaedarskim pozicijama je prisutno kod $\text{Al}[\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{1.5}]\text{O}_4$ [4] kao i kod litijum ferita. Kod kristala sa ovim tipom uređenja postoje dve grupe neekvivalentnih položaja B' ($5/8$ $5/8$ $5/8$), ($1/8$ $7/8$ $3/8$), ($7/8$ $3/8$ $1/8$), ($3/8$ $1/8$ $7/8$) i B'' ($1/8$ $1/8$ $5/8$), ($5/8$ $1/8$ $1/8$), ($3/8$ $7/8$ $1/8$), ($7/8$ $1/8$ $3/8$), ($3/8$ $5/8$ $3/8$), ($5/8$ $3/8$ $3/8$), ($1/8$ $5/8$ $1/8$), ($3/8$ $3/8$ $5/8$), ($7/8$ $7/8$ $5/8$), ($1/8$ $3/8$ $7/8$), ($5/8$ $7/8$ $7/8$), ($7/8$ $5/8$ $7/8$). Prostorna grupa niže simetrije je $P4_132$ ($P4_332$) sa kubnom primitivnom elementarnom ćelijom iste zapremine kao i kod Fd-3m.
4. Kod kristala sa ovim tipom uređenja dolazi do raspadanja podrešetke oktaedarskih položaja na dve podrešetke sa istim brojem položaja. Grupacije položaja u novim podrešetkama su moguća na dva načina. Tip α – prostorna grupa simetrije $P4_122$ sa primitivnom tetragonalnom elementarnom ćelijom dva puta manjom od površinski centrirane elementarne ćelije spinela. Kao primer može se navesti $\text{Zn}[\text{LiNb}]\text{O}_4$ [3]. Tip β – prostorna grupa $I\text{mmb}$ sa zapreminski centriranom ortorombičnom elementarnom ćelijom dva puta manjom u odnosu na odgovarajuću kod spinela. Fe_3O_4 na temperaturama ispod 120 K ima uređenje ovog tipa [5].
5. Istovremeno uređenje u obe podrešetke je pronađeno kod $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}[\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ [6, 7]. Na temperaturama ispod 400 °C struktura pomenutog jedinjenja je opisana u prostornoj grupi $P2_13$. Sa porastom temperature dolazi do razuređenja u okviru podrešetke tetraedarskih položaja, dok na temperaturi od 720 °C dolazi i do razuređenja na B pozicijama.
6. Uređenje tipa 1:5 na oktaedarskim pozicijama je utvrđeno u strukturi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (S.G. $P4_32_12$) prisutno kao uređenja vakancija [3]. Fazni prelaz u neuređeno stanje nije primećen.
7. $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (S.G. $I4_1/\text{amd}$) poseduje tetragonalnu elementarnu ćeliju u kojoj postoji uređenje vakancija i atoma In na tetraedaski mestima u odnosu 1:2 [8, 9]. Prelaz u neuređenu fazi nije ustanovljen eksperimentalno.
8. Tetragonalna distorzija spinelne strukture opisana je u prostornoj grupi $I4_1/\text{amd}$. Elementarna ćelija hausmanita je tetragonalna zapreminski centrirana sa zapreminom dva puta manjom u odnosi na odgovarajuću kubnu. Kao primeri se mogu navesti binarni sistemi Mn_3O_4 (h) - MnFe_2O_4 (s) [10], MgMn_2O_4 (h) – MgFe_2O_4 (s) [11].

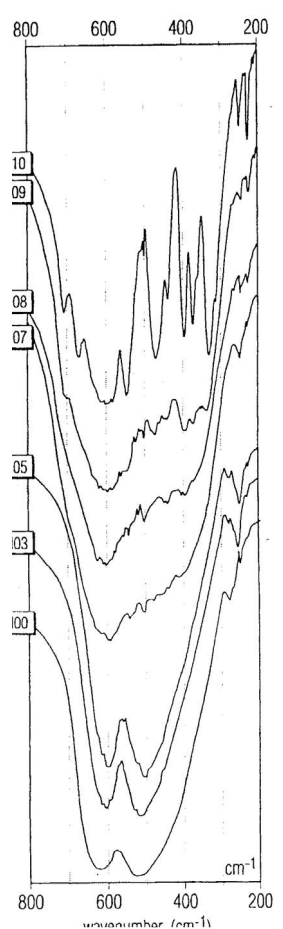
4.2. Metodi identifikacije strukturnog faznog prelaza

4.2.1. Difrakcija x – zraka

Za ispitivanje faznog prelaza uređeno-neuređeno najčešće se koristi metod difrakcije X-zraka. Strukturni fazni prelaz prvog reda se ogleda u pojavi novih ili gašenju postojećih refleksija na difraktogramu praha, naime kod ovih prelaza dolazi do promene prostorne grupe što je praćeno pojavom superstrukturnih refleksija na temperaturama ispod tačke faznog prelaza. Kod strukturnog faznog prelaza prvog reda promene nisu praćene naglim promenama fizičkih osobina materijala pa se kao metod detekcije koristi difrakcija X-zraka. Promena u raspodeli katjona u položajima kristalne rešetke spinela ima za posledicu promenu u intenzitetima pojedinih refleksija koja nije praćena niti pojavom novih niti gašenjem već postojećih refleksija.

4.2.2. IC spektri

Pored pomenute metode veoma često se koristi i IC spektroskopija. Kod kubnih spinela koji kristališu u prostornoj grupi $Fd-3m$ teorija grupa predviđa prisustvo četiri moguće vibracije. Pri prelazu normalni-inverzni spinel nema promene prostorne grupe i samim tim nema razlike u IC spektrima ova dva spinela. Međutim, sa snižavanjem simetrije broj apsorpcionih traka u IC spektrima se značajno povećava [12,13]. Ovo snižavanje simetrije (promena prostorne grupe) može nastati ili usled tetragonalne distorzije kristalne rešetke ili kao posledica uređenja na oktaedarskim ili tetraedarski mestima u strukturi spinela. Za tetragonalne spinele teorija grupa predviđa deset mogućih traka, dok za uređenje na oktaedarskim pozicijama teorija grupa predviđa dvadesetjednu moguću traku u apsorpcionim IC spektrima [14]. Na slici 4.2.1. su prikazani IC spektri spinela opšte formule $Li_{1-0.5x}Fe_{2.5x}Mn_{2-2x}O_4$ u zavisnosti od x [15]. Spektar $LiMn_2O_4$ ($x = 0$) ima dve intenzivne apsorpcione trake u oblasti $400-700\text{ cm}^{-1}$ i dve trake slabog intenziteta u oblasti $200-300\text{ cm}^{-1}$. Ubacivanje gvožđa u spinelnu rešetku dovodi do promena u broju traka u IC spektrima. Posmatranjem spektara može se zaključiti da do uređenja na daljinu dolazi pri $x = 0.7$. Poređenja radi, ispitivanjem pomenutog sistema difrakcijom X-zraka ustanovljeno je da do faznog prelaza uređeno-neuređeno dolazi pri $x = 0.65$.

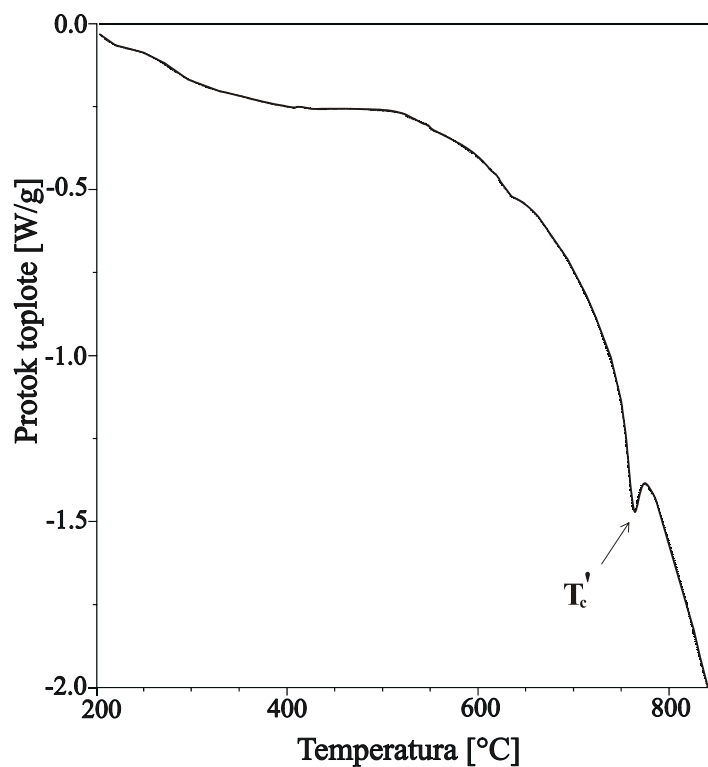


Slika 4.2.1. IC spektri spinela opšte formule $\text{Li}_{1-0.5x}\text{Fe}_{2.5x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$

4.2.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Za identifikaciju strukturnih faznih prelaza se koristi i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Naime, kod strukturnih faznih prelaza prvog reda dolazi do apsorpcije(emisije) određene količine toplote. Ako se ispitivani i referentni uzorak greju konstantnom brzinom u kontrolisanoj atmosferi, povećanje temperature u oba uzorka treba da je jednako osim ako u ispitivanom uzorku ne dođe do izvesnih promena prouzrokovanih zagrevanjem. U tom slučaju temperatura uzorka može biti viša ili niža u odnosu na referentni materijal, zavisno od karaktera procesa koji se odvija (egzoterman ili endoterman). DSC uređaj meri količinu energije koja je potrebna uzorku da anulira temperatursku razliku u odnosu na referentni materijal u funkciji temperature. Promene u uzorku koje su praćene apsorpcijom odnosno emisijom toplote kao posledicu imaju promenu protoka toplote koja se manifestuje kao pik na grafiku. Površina ispod pika je direktno proporcionalna entalpijskoj promeni, dok je na osnovu karaktera pika

moguće razlikovati egzotermne od endotermnih procesa. Na slici 4.2.2. su prikazani rezultati poređivanja temperature faznog prelaza uređeno-neuređeno u strukturi litijum ferita pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije. Temperatura faznog prelaza određena ovom metodom iznosi 762 °C [16].

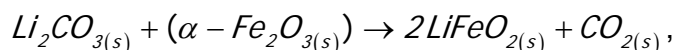


Slika 4.2.2. Rezultati poređivanja temperature faznog prelaza uređeno-neuređeno u strukturi litijum ferita

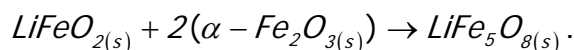
5. SINTEZA I STRUKTURA ISPITIVANOG UZORKA LITIJUM FERITA

5.1. Sinteza nanočestičnog litijum ferita

U termalnim reakcijama sa čvrstim supstancama prah litijum ferita se može dobiti korišćenjem $\alpha - Fe_2O_3$ i Li_2CO_3 ili nekog drugog jedinjenja Li^{3+} kao polaznih sirovina. Kako je difuzioni proces između sastojaka glavni mehanizam u ovoj sintezi, veoma je važno obratiti pažnju na detalje kao što su homogeno mešanje i kontrolisanje uslova termalne reakcije. Prvo nastaje $LiFeO_2$ sledećom reakcijom:



a potom sledi reakcija:



Za izvršenje reakcije neophodno je kaljenje duži vremenski period na temperaturi iznad $800^\circ C$. Prah dobijen na taj način je krupan. Za dobijanje finijeg praha mora se povisiti temperatura iznad $1100^\circ C$ što prouzrokuje nepravilnosti u strukturi ferita. Da bi se izbegle nepravilnosti u strukturi ferita razmatrane su mnoge nestandardne metode da bi se dobio fini prah litijum ferita na nižim temperaturama. Neke od ovih metoda su hladno sušenje, nastanak ferita u hidro termalnim sistemima i drugi.

Za dobijanje litijum ferita može se koristiti i $\gamma - Fe_2O_3$ čija se struktura takođe može opisati kao spinelska. Uočeno je postojanje praznina na oktaedarskim položajima tog jedinjenja, pa se pretpostavlja da joni Li^{3+} prodifunduju u strukturu $\gamma - Fe_2O_3$ direktno tokom reakcije sinteze litijum ferita. Ovo se odvija na temperaturama iznad $600^\circ C$. Metastabilan mineral $\gamma - Fe_2O_3$ na višim temperaturama prelazi u stabilan $\alpha - Fe_2O_3$, što dodatno otežava odvijanje reakcija sinteze.

Izbor metoda i uslova sinteze je od značaja za strukturne, magnetne, električne i druge osobine materijala.

Za pripremu ultrafinih prahova razvijene su "mokre" i "suve" metode. "Mokre" metode se zasnivaju na taloženju hidroksida metala i njihovom žarenju.

Kod "suvih" metoda najpre se sintetišu odgovarajući prekursori, a zatim se vrši njihova termalna dekompozicija. Značajno za ove metode je da su temperature žarenja dosta niske, čak ispod 370 K^{29} . Ultrafini prahovi osim u veličini kristalita i zrna razlikuju se i po drugim strukturnim i magnetnim osobinama od prahova objenih sinterovanjem. Katjonska raspodela uzorcima može biti značajno različita, npr. CdFe_2O_4 dobijen sinterovanjem ima normalnu raspodelu, dok je uzorak pripremljen taložnim metodama okarakterisan raspodelom : $(\text{Cd}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)_A(\text{Cd}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{2-x})_B$.

Za dobijanje ultrafinih oksidnih prahova poslužili su se kompleksima sa β – diketonatima. Kompleksi sa β – diketonatima izabrani su iz nekoliko razloga :

1. Skoro svi metali grade komplekse sa β – diketonatima, a metode za njihovo dobijanje su lake i pristupačne.
2. Mnogi β – diketonati povoljni za sinteze poznati su i lako dostupni npr. acetilaceton (AA), benzilaceton (BA), dibenzoilmetan (DBM), trifluoroacetilaceton (TFA), heksafluoroacetilaceton (HFA), dipivaloilmetan (DPM), diizobutilmetan (DIBM) i mnogi drugi.
3. Veličina i voluminoznost čestica kompleksnih jedinjenja, kao i relativno niske temperature raspadanja uz nastajanje gasovitih proizvoda.

Za dobijanje ferita $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ sintetišu se odgovarajući kompleksi Fe (AA)₃ i Li (AA), koji su pomešani u stihimetrijskom odnosu 5:1, proračunata je količina kompleksa potrebna da se dobije 1 g feritnog praha. Dobijeni praškasti kompleksi su zatim termalno razoreni u prisustvu vazduha na temperaturi do 500°C .

5.2. Struktura litijum ferita

Litijum ferit ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) spada u grupu spinela. Zbog svojih osobina kao što su visoka Curie-va temperatura, velika magnetizacija zasićenja i osobine histerezisne petlje litijum ferit ima veliku primenu u mikrotalasnoj tehnologiji i kao materijal za magnetne zapise. Važna osobina ovog jedinjenja je u pogledu raspodele katjona u specijalnim položajima postoji uređena i neuređena forma. Fazni prelaz kod litijumferita se nalazi na temperaturi $T_1 \approx T_c$ ($735\text{-}755^\circ\text{C}$). Na temperaturama višim od $T_1 \approx T_c$ ($1008\text{-}1028\text{ K}$) litijum ferit se nalazi u paramagnetnoj fazi za koju je karakteristična inverzna spinelna struktura. Na temperaturama iznad T_1 litijum ferit kristališe u prostornoj grupi Fd-3m u kojoj katjoni gvožđa zauzimaju specijalni položaj 8c i zajedno sa katjonima litijuma specijalni položaj 16d. Ispod temperature T_1 dolazi do uređenja u katjonskoj raspodeli Li^+ i Fe^{3+} u pozicijama 16d, što dovodi do snižavanja simetrije koja se može opisati u prostornoj grupi $P4_332$. Litijum ferit i u uređenoj i u neuređenoj formi ima inverznu spinelnu strukturu sa jonima gvožđa u tetraedarskim pozicijama dok oktaedarske pozicije zauzimaju oba katjona u odnosu 1:3. Katjonska

distribucija i međuatomska rastojanja u strukturi litijum ferita data su u tabeli [18], za obe prostorne grupe.

Tabela 5.2.1. Distribucija katjona i međuatomska rastojanja u prvoj koordinacionoj sferi u strukturi litijum ferita.

Prostorna grupa	Specijalni položaj (tip)	Međuatomsko rastojanje [Å]
Fd-3m	8a (tetraedarski)	Fe-O 1.880(5)
	16d (oktaedarski)	(Fe, Li)-O 2.025(3)
P4 ₃ 32	8c (tetraedarski)	Fe-O(8c) 1.915(5)
		Fe-O(24e) 1.879(3)
	12d (oktaedarski)	Fe-O(8c) 2.058(3)
		Fe-O(24e) 1.950(3)
		Fe-O(24e) 2.011(3)
	4b (oktaedarski)	Li-O 2.108(3)

Ustanovljeno je da u uređenoj strukturi joni Li^+ zauzimaju položaje 4b dok joni Fe^{3+} zauzimaju položaje 12d. Oktaedarsko okruženje položaja 4b anjonima O^{2-} je pravilno dok je u položaju 12d prisutna distorzija oktaedra (tabela 5.2.1.).

Da bi se objasnio ovaj fazni prelaz potrebno je razmatrati podrešetku B kristalne strukture koja se sastoji od oktaedarskih 16d položaja. Podrešetka B se sastoji od tetraedara od kojih svaki sadrži jedan Li^+ i tri Fe^{3+} jona. Ovo kratkodometno uređenje je uvek prisutno, naime pokazano je [19] da parametar uređenosti na blizinu ima istu vrednost bez obzira da li se radi o uređenoj ili neuređenoj strukturi. Na temperaturi faznog prelaza podrešetka B se raspada na dve podrešetke od kojih se jedna sastoji od 4b a druga od 12d položaja.

Treba napomenuti da fazni prelaz iz uređene u neuređenu fazu nastaje ili usled termičkog tretmana ili kao posledica ubacivanja primesa u kristalnu strukturu. Joni primesa ne zauzimaju intersticijska mesta u strukturi litijum ferita već zamenjuju Li^+ i Fe^{3+} jone u specijalnim položajima 8c, 4b i 12d. Za narušavanje dugodometne uređenosti je bitna katjonska zamena u položajima 4b i 12d. Kao primer mogu se navesti spineli opšte formule $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ nastali ubacivanjem jona Mg^{2+} u strukturu litijum ferita. Ustanovljeno je da za $x > 0.35$ supstitucija jona Mg^{2+} u položaje 12d i 8c ima za posledicu značajnu migraciju jona Li^+ iz položaja 4b u 12d i jona Fe^{3+} u obrnutom smeru [20] što dovodi do narušavanja simetrije i nastanka nauređene faze. Zamena katjona u strukturi litijum ferita pored narušavanja dugodometnog uređenja može dovesti i do tetragonalne distorzije rešetke kao kod $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ za $x \geq 1.75$ [21].

Litijum ferit $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ima kompletno uređenu spinelsku strukturu tipa 1:3 sa Li^+ na 4b i Fe^{3+} na 12d u oktaedralnim položajima. Parcijalna supstitucija Li^+ i Fe^{3+} sa Mg^{2+} u ternarnom spinelu uzorka prouzrokuje katjonsku preraspodelu gde Li^+ i Fe^{3+} popunjavaju oba oktaedarska položaja. Veći deo Li^+ zauzima oktaedralni 4b položaj (najčešće), ali se neki od ovih jona nalaze i na 12d položajima. Sa većom zamenom Li^+ i Fe^{3+} sa Mg^{2+} u jedinjenjima tipa

$Li_xMg_{1-2x}Fe_{2+x}O_4$, katjonsko uređenje litijum ferita nestaje i uzorak sa $x = 0.35$ postaje neuređen spinel i prostorna grupa se menja u $Fd - 3m$. U neuređenim spinelima katjoni su raspoređeni na slučajan način u oktaedralnim 16b položajima.

5.3. Ubacivanje litijuma u spinelne strukture tipa $A[B_2]O_4$

Pri ubacivanju litijuma u spinelne strukture tipa $A[B_2]O_4$ joni litijuma se preferentno smeštaju u položaj 16c (prostorna grupa $Fd-3m$). Elektrostatičke sile koje se javljaju između litijumovih jona i katjona A imaju za posledicu pomeranje A katjona u položaj 16c te dolazi do formiranja roksalt faza $(Li_xA)_{16c}[B_2]_{16d}O_4$. Ubacivanje litijuma kod većine spinela ne utiče na raspored katjona B. Kao primer koji odstupa od ovog pravila može se navesti $Li_2Mn_2O_4$ kod kojeg su joni litijuma raspoređeni u položajima 8a i 16c [22, 23]. Pokušaji dobijanja roksalt faza $Li_xA[B_2]O_4$ sa $x > 1$ uglavnom su za rezultat imali produkte koje je teško identifikovati.

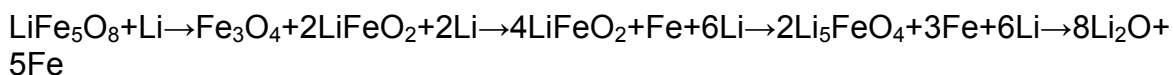
Mehanizam ubacivanje litijuma u spinelne strukture je je dosta proučavan jer se funkcionisanje litijum jonskih baterija zasniva na difuziji jona Li, a spineli spadaju u grupu materijala koji se najčešće koriste za pravljenje katoda ovih baterija. Pri pražnjenju baterija joni Li difunduju kroz elektrolit od anode ka katodi pri čemu materijal od koga je napravljena katoda postaje sve bogatiji litijumom. Za katode napravljene od Fe_3O_4 je utvrđeno da u procesu pražnjenja baterije prolaze kroz međufaze $LiFe_5O_8$, $\alpha - LiFeO_2$, Li_5FeO_4 a da su konačni produkti Li_2O i $\alpha - Fe$. Reverzibilnost ovog procesa omogućava ponovno punjenje i pražnjenje baterija.

Utvrđeno je [24] da ubacivanje litijuma na sobnoj temperaturi u strukturu litijum ferita moguće do $x = 2$ pri čemu nastaje roksalt faza $Li_3Fe_5O_8$. Daljim ubacivanjem Li dobija se višefazni sistem za koji je utvrđeno da sa povećanjem x raste amorfni karakter faza. Takođe je utvrđeno da zbog spore difuzije jona kroz strukturu litijum ferita uvek ostaje određen procenat "neizreagovanog" $LiFe_5O_8$. Značajne promene u intenzitetima difrakcionih linija su primećene za $x = 1,8$ odnosno pri nastanku $Li_{2,8}Fe_5O_4$. Upoređivanje difraktograma praha $Li_{2,8}Fe_5O_4$ i $Li_{1,5}Fe_3O_4$, dobijenog ubacivanjem litijuma u strukturu magnetita (Fe_3O_4) [25], došlo se do zaključka da je mehanizam ubacivanja litijuma u oba slučaja veoma sličan. Ubacivanje litijuma je u oba slučaja praćeno premeštanjem Fe^{3+} jona iz tetraedarskih pozicija u susedna prazna oktaedarska mesta. Prisustvo refleksija mešovite parnosti npr. (210), (211), (320), na difraktogramu praha $Li_{2,8}Fe_5O_4$ ukazuje da je dugodometno uređenje 1:3 tipa na B pozicijama i dalje prisutno. U tabeli su dati atomski parametri za $Li_3Fe_5O_8$ [24].

Tabela 5.3.1. Atomski parametri za $\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_8$

Jon	S.G. P4 ₁ 32	S.G. Fd3m	x	y	z	Okupacija
$\text{Fe}^{3+/2+}$	4a	16c	0,125	0,125	0,125	0,5
Li^+	4a	16c	0,125	0,125	0,125	0,5
$\text{Fe}^{3+/2+}$	12d	16c	0,125	0,625	0,625	0,5
Li^+	12d	16c	0,125	0,625	0,625	0,5
$\text{Fe}^{3+/2+}$	12d	16d	0,125	0,375	0,875	1
Li^+	4b	16d	0,625	0,625	0,625	1
O^{2-}	24e	32e	0,125	0,125	0,875	1
O^{2-}	8c	32e	0,375	0,375	0,375	1

Ubacivanje litijuma u strukturu litijum ferita kao i u strukture nekih drugih spinela ispitivano je i na visokim temperaturama. Na temperaturi od 400 °C pokazano je da se ubacivanje litijuma u litijum ferit odvija prema sledećoj reakciji [26]:



Nastanak faza predviđenih ovim mehanizmom je potvrđen u slučaju postojanja termodinamičke ravnoteže u procesu ubacivanja litijuma. Ukoliko termodinamička ravnoteža nije postignuta proces se ne odvija prema prethodno navedenoj reakciji. U radu [24] je pokazano da da ubacivanje litijuma sa $x = 2$ pri temperaturi od 400 °C ima kao rezultat nastanak višefaznog sistema:



Pretpostavljen je isti mehanizam ubacivanja kao na sobnoj temperaturi ali zbog velike pokretljivosti jona na ovoj temperaturi položaji 16c i 16d su podjednako popunjeni jonima litijuma i gvožđa i teško ih je razlikovati kao u strukturi $\alpha\text{-LiFeO}_2$. Kod pomenutog jedinjenja koja kristališe u prostornoj grupi Fm3m Li^+ i Fe^{3+} joni su smešteni u položaj 4a sa okupacijom 0,5.

6. METODE MERENJA I OBRADA PODATAKA

6.1. Difrakcija na prahu

Za ispitivanje različitih materijala najčešće se koristi metoda praha a od instrumenata difraktometar za prah. Osnovni delovi difraktometra za prah su : izvor visokog napona (generator), rengenska cev, jednokružni goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta. Današnji difraktometri su uglavnom automatizovani.

Svaka kristalna supstanca daje karakterističnu difrakcionu sliku na osnovu koje je u principu, moguća njena identifikacija. To je prvi korak u analizi bilo kog materijala. Ako su na raspolaganju dovoljno veliki monokristali, razlike u obliku, boji, sjajnosti, providnosti itd. mogu biti toliko očigledne da je identifikacija izvodljiva već na prvi pogled. Ako se radi o sitnijim kristalima pri identifikaciji može da pomogne lupa ili mikroskop, međutim najpreciznija metoda za identifikaciju jeste metoda rengenske difrakcije praha.

U mnogim slučajevima rengenska difrakcija direktno ili indirektno daje i hemijske analize. Metoda praha daje precizne podatke o parametrima ćelije, može indirektno da ukaže na promene u hemijskom sastavu kristalnih faza.

Pomoću difraktometra za prah mere se intenziteti i uglovi 2θ , a vrednosti za međuravansko rastojanje d se izračunavaju iz uglova 2θ pomoću Bragove (Bragg) jednačine :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Zato je pre svega potrebno razmotriti sve faktore koji utiču na tačnost merenja ugla 2θ a to su :

1. podešenost instrumenta
2. beleženja impulsa
3. priprema i postavljanje uzorka
4. određivanje položaja pika
5. određivanje bazne linije
6. određivanje α - linije
7. izračunavanje d iz 2θ

Postoje četiri grupe faktora od kojih zavisi izmereni intenzitet difrakcione linije :

- (1) kristalna struktura (atomska faktor rasipanja, strukturni faktor, Lorenc – polarizovani faktor, multiplicitet, temperaturni faktor)
- (2) instrument (stabilnost izvora rengenskih zraka, efikasnost difraktometra, širina proreza R i dozvoljena bočna divergencija utiču

na apsolutne intenzitete, a čirina proreza D i mrtvo vreme detektora utiču na relativne intenzitete)

- (3) uzorak (apsorpcija, veličina čestica, stepen kristaliniteta, orijentacija čestica)
- (4) merenje (metode merenja intenziteta, metoda oduzimanja bazne linije, eliminacija α_2 linije, stepen glačanja)

Kod metoda praha monohromatski snop pada na sprášeni uzorak koji sadrži veliki broj malih, u idealnom slučaju haotično raspoređenih kristala. Za svaki niz ravni hkl međupljusnog rastojanja d_{hkl} postoji određen broj kristala čije ravni hkl zadovoljavaju uslove za difrakciju. Difraktovani zraci sa tih ravni zaklapaju ugao 2θ sa primarnim snopom, a pošto mogu da imaju bilo koju orijentaciju oko primarnog snopa, oni formiraju konus difrakcionih zraka.

Uticao veličine kristala

Kada su pojedini kristaliti vrlo mali, manji od $0,2 \mu\text{m}$ difrakcione linije se šire u zavisnosti od srednje veličine kristala D , ugla difrakcije θ i talasne dužine λ odnosno :

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

gde je β širina refleksije na poluisini pika izvedena iz izmerene širine β i korigovana za instrumentalno širenje b . K je takozvani faktor oblika, a vrednost mu je oko 0,9 i $\cos \theta$ takođe jednak 0,9 (za $\theta = 25,8^\circ$) onda će za Cu $K_{\alpha 1,2}$ zračenje ($\lambda = 1,542 / 10^{-10}$ nm) biti $D_{hkl} = 1,542 / \beta$.

To znači da će uzorci kojima je veličina kristalita 200 nm dati oštre pikove čija je širina na poluisini jednaka $0,044^\circ$ (2θ), a uzorci vrlo malih kristalita od 44×10^{-10} nm će dati vrlo široke pikove od 2° (2θ). U tom slučaju visina pika više nije proporcionalna njegovoj površini.

Širenje difrakcionih linija ukazuje na prisustvo defekata, a postoje i metode da se utvrdi priroda i broj prisutnih defekata.

Nano materijali su svi oni materijali čija veličina čestica ispod 100 nm. Zašto su oni bitni ? Fizičkih osobine nanokristalnih materijala se razlikuju u odnosu na iste voluminozne materijale.

Široke difrakcione linije se javljaju kod nanomaterijala. Na širinu difrakcionih linija pored prisustva defekata utiče i veličina kristalita. Što je veličina kristalita manja, linije su šire [27].

6.2. Fullprof

Programski paket koji je korišten za obradu podataka dobijenih snimanjem difraktograma praha je Fullprof [28]. Program zahteva dva ulazna fajla, jedan sa eksperimentalnim podacima (ugao difrakcije i izmereni intenzitet) ekstenzije .dat i drugi sa modelom i parametrima utičnjavanja ekstenzije .pcr.

Primer ulaznog .pcr fajla

```

COMM Li0.5Fe2.5O4 Anton-Paar
! Files => DAT-file: C:\podaci praha\NewLi\Li05775aca, PCR-file: C:\podaci
praha\NewLi\Li05775aca
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 1 20 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 1 1 0 0 1 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz -
>Patt# 1
  1.540560 1.544390 0.5000 60.000 5.0000 0.8000 0.0000 50.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  25 0.20 0.30 0.40 0.40 0.40 10.0000 0.0200 90.0000 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  10.214 48.164 0.000
  11.536 36.793 0.000
  13.786 27.220 0.000
  17.571 21.452 0.000
  22.107 15.769 0.000
  28.500 10.792 0.000
  33.000 7.479 0.000
  41.536 3.557 0.000
  44.750 3.282 0.000
  48.357 2.590 0.000
  52.036 3.416 0.000
  58.857 3.552 0.000
  61.821 3.580 0.000
  66.214 2.758 0.000
  70.429 2.312 0.000
  73.000 2.115 0.000
  77.036 2.173 0.000
  80.786 1.675 0.000
  83.321 2.245 0.000
  88.714 1.823 0.000
!
!
```

```

!
!      1  !Number of refined parameters
!
! Zero  Code  Sycos  Code  Sysin  Code  Lambda  Code  MORE ->Patt# 1
! 0.00050  0.00  0.35121  0.00  0.00000  0.00  0.000000  0.00  0
!-----
! Data for PHASE number:  1 ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:  0.00
!-----
Liferit
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth  ATZ  Nvk Npr More
!  7  0  0 0.0 0.0 1.0  0  0  0  0  0  59640.652  0  7  1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind  RMua  RMub  RMuc  Jtyp Nsp_Ref
!  0  3  0  0  0  0  1.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0  0
!
! Max_dst(dist) (angles) Bond-Valence Calc.
!  2.5000  2.5000
P 43 3 2      <--Space group symbol
!Atom Typ  X  Y  Z  Biso  Occ  In Fin N_t Spc /Codes
O  O-2  0.12183  0.13226  0.37861  0.00000  1.00000  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
O  O-2  0.38244  0.38244  0.38244  0.00000  0.33333  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
FEc FE+3  -0.00315 -0.00315 -0.00315  0.00000  0.33333  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
FEb FE+3  0.62500  0.62500  0.62500  0.00000  0.00520  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00  11.00
Llb LI+1  0.62500  0.62500  0.62500  0.00000  0.16146  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00 -11.00
FEd FE+3  0.12500  0.36590 -0.11590  0.00000  0.49749  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00 -11.00
Lld LI+1  0.12500  0.36590 -0.11590  0.00000  0.00520  0  0  0  0
!  0.00  0.00  0.00  0.00  11.00
!-----> Profile Parameters for Pattern #  1
! Scale  Shape1  Bov  Str1  Str2  Str3  Strain-Model
! 0.31069E-06  0.64546  1.55118  0.00000  0.00000  0.00000  0
!  0.00000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!  U  V  W  X  Y  GauSiz  LorSiz  Size-Model
! 0.306445  0.000000  0.000000  0.000000  0.374341  0.000000  0.000000
17
!  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!  a  b  c  alpha  beta  gamma
! 8.392590  8.392590  8.392590  90.000000  90.000000  90.000000
!  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
! 0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
!  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00

```


Objašnjenje najbitnijih parametara ulaznog .pcr fajla

- NPR – određuje profilnu funkciju. Mi smo koristili TCH pseudo – Voight (NPR = 7) koja se najčešće koristi za nanomaterijale kada je bitno odrediti veličinu kristalita i naprezanje u strukturi.
- Nph – broj faza.
- Nba – broj tačaka u kojima se utičnjava bazna linija (Background).
- lambda1, lambda2 – talasne dužine dubleta upotrebljenog rendgenskog zračenja, u našem slučaju je u pitanju dublet $\text{CuK}\alpha$.
- Thmin – vrednost početnog ugla.
- Thmax – vrednost krajnjeg ugla.
- Step – korak, ovaj i prethodna dva podatka su vrednosti određene uslovima snimanja date u 2θ .
- Number of refined parameters - broj parametara koji se utičnjavaju.
- Zero – nula brojača.
- Sycos i Sysin – parametri kojii služe za simuliranje necentriranosti uzorka.
- Liferit – naziv faze, unosi sam korisnik
- Nat– broj atoma u listi a ne u elementarnoj ćeliji kako "početnici" pogrešno protumače.
- ATZ – koeficijent na osnovu koga program računa maseni udeo posmatrane faze u uzorku, korisnik ga može zadati sam a može biti i izračunat pomoću programa, Pri tom treba obratiti pažnju de se u listi atoma kao prvi navede onaj koji u potpunosti zauzima dati specijalni položaj.
- Space group symbol - simbol prostorne grupe.
- Atom – oznaka atoma.
- Typ – oznaka jona.
- x, y, z – koordinate atoma u elementarnoj ćeliji.
- Biso – izotopni temperaturni faktor.
- Occ – okupacija.
- Scale – faktor skale.
- U V W X Y – profilni parametri.
- a, b, c, alpha, beta, gamma – parametri elementarne ćelije.

Utačnjavanje kristalne strukture pomoću Fullprof-a podrazumeva da je model unapred poznat. Polazni model se najčešće preuzima iz baze podataka, najpoznatija baza podataka je ICSD – (Inorganic Crystal Structure Data Base). Za početak je bitno da se zna približna vrednost parametara elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa.

Prvo se utičnjava faktor skale, zatim parametri elementarne ćelije pa nula detektora a potom bazna linija. Svaki od pomenutih parametara je najbolje u početnoj fazi utičnjavati pojedinačno. Potom se u proces utičnjavanja uključuju koordinate atoma, prvo svaki atom zasebno a potom grupe atoma. Koordinate svih atoma se istovremeno mogu uključiti u proces utičnjavanja tek u poslednjoj fazi kad su svi parametri dovoljno dobro određeni.

Utačnjavanje atomskih parametara se radi sa malom širinom linija i tek kada su atomski parametri dovoljno dobro određeni utičnjavaju se i profilni parametri. Okupacioni parametri se utičnjavaju na kraju.

Utačnjavanje se vrši odvojeno parametar po parametar a tek u krajnjoj fazi se istovremeno utičnjavanju pojedine grupe parametara. Atomski i profilni parametri se retko kad utičnjavaju istovremeno.

Kvalitet fita se može pratiti tokom procesa utičnjavanja na osnovu vrednosti profilnog R_p i Bragovog R_B faktora

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |Y_i - Y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} Y_i}$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_h |I_{obs}|}$$

y_i – izmereni intenzitet na nekom uglu

y_c – izmereni intenzitet na datom uglu

I_{obs} – izmereni intenzitet refleksije hkl

I_{calc} – izračunati intenzitet refleksije

Okupacije pojedinih položaja mogu biti date na dva načina. U prethodnom primeru ulaznog fajla okupacije pojedinih položaja su date kao :

$$Occ = M/m$$

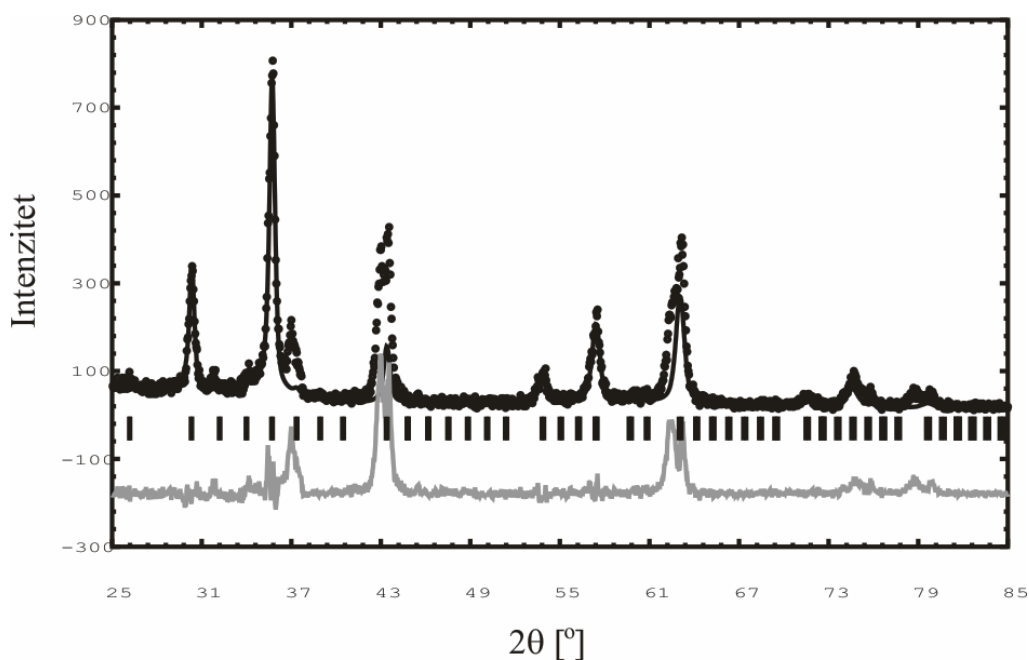
gde je M – multiplicitet opšteg položaja (x, y, z) date prostorne grupe, a m – multiplicitet datog položaja. Multiplicitet opšteg položaja za prostornu grupu $P4_332$ je 24, te okupacije položaja 4b, 8c, 12d, 24e iznose 4/24, 8/24, 12/24, 24/24. Da bi se izračunao broj atoma (npr. litijuma) u elementarnoj ćeliji ovako izražena okupacija (za litijum) u pojedinim položajima se množi sa multiplicitetom opšteg položaja date prostorne grupe i sabira za sve položaje. Na ovaj način je moguće odrediti hemijsku formulu jedinjenja ako su poznati okupacioni parametri.

Prethodni primer ulaznog .pcr fajla je odabran da bi se pokazalo kako se variraju okupacioni faktori pojedinih položaja a da se pri tome hemijski sastav faze ne menja. U procesu utičnjavanja okupacioni faktori Fe i Li u položaju 4b odnosno 12d su međusobno spregnuti (pogledati .pcr fajl - kod reči za okupacije Fe i Li u 4b položaju su 11 i -11 respektivno). U isto vreme su spregnuti okupacioni faktori Fe odnosno Li u oba položaja (pogledati .pcr fajl - kod reči za Fe u položajima 4b i 12d su 11 i -11 respektivno).

7. REZULTATI

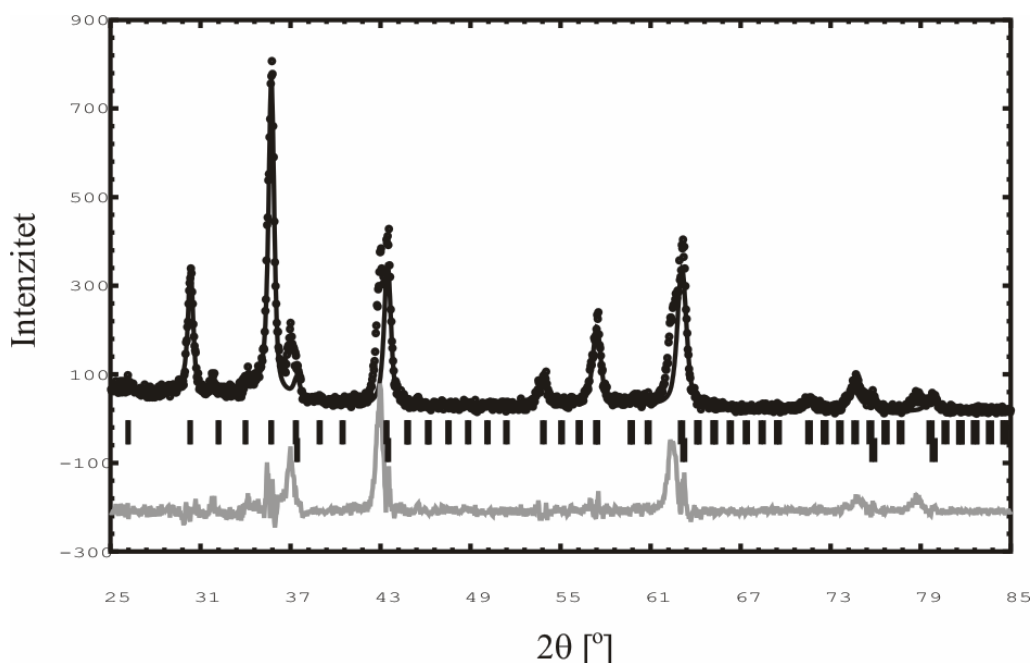
7.1. Fazni sastav sintetisanog uzorka

Uzorak je sintetisan sa ciljem dobijanja nanočestičnog $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Hemijski sastav uzorka određen neposredno posle sinteze (3,14(8)% Li i 67(1)% Fe) ukazao je da postoji značajna razlika u pogledu procentualnog sadržaja litijuma u odnosu na očekivanu vrednost (1,68%). Ovo neslaganje je objašnjeno nastankom višefaznog uzorka. Utačnjavanje difraktograma praha Ritveldovom analizom uz primenu programa Fullprof [28] za jednofazni model (prisustvo samo $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ faze) nije dalo dobre rezultate. Grafički prikaz rezultata je dat na slici 7.1.1., položaji pikova za $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ u prostornoj grupi $P4_332$ su označeni vertikalnim crtama. Razlika između eksperimentalnih i izračunatih vrednosti je prikazana u donjem delu grafika.



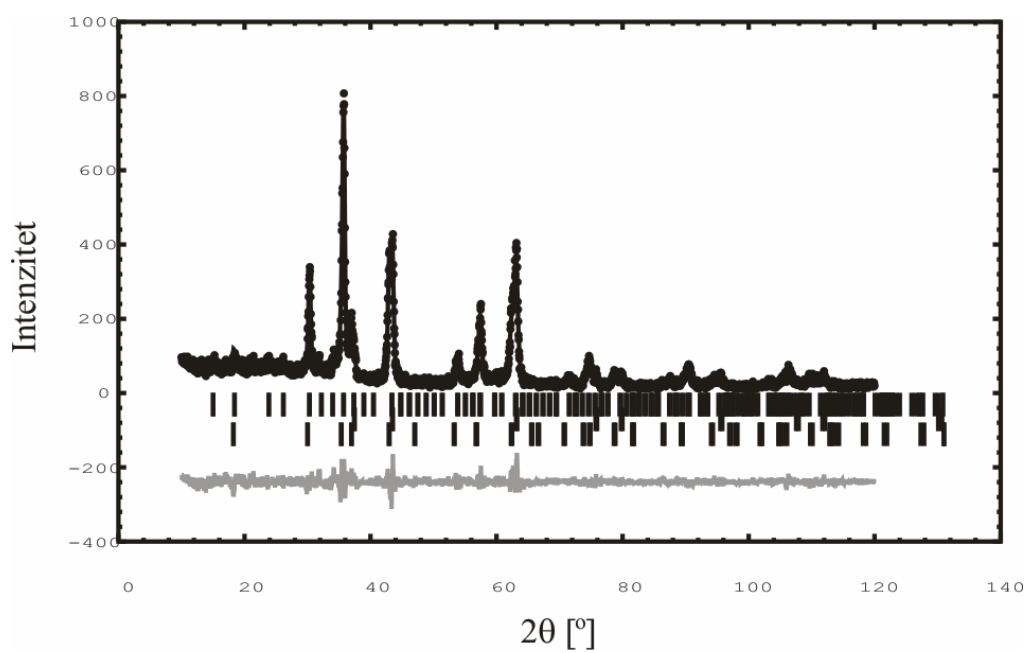
Slika 7.1.1. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih pikova (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za jednofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Pregledom ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) baze podataka kao i pretraživanjem radova sa sličnom tematikom nađeno je nekoliko jedinjenja koja su se pojavljivala kao prateće faze pri sintezi litijum ferita. Utačnjavanje dvofaznim modelima nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Kao primer je dat grafički prikaz rezultata na slici 7.1.2.. Položaji pikova za obe faze su prikazani vertikalnim crtama.



Slika 7.1.2. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih pikova (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za dvofazni model $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \text{LiFeO}_2$

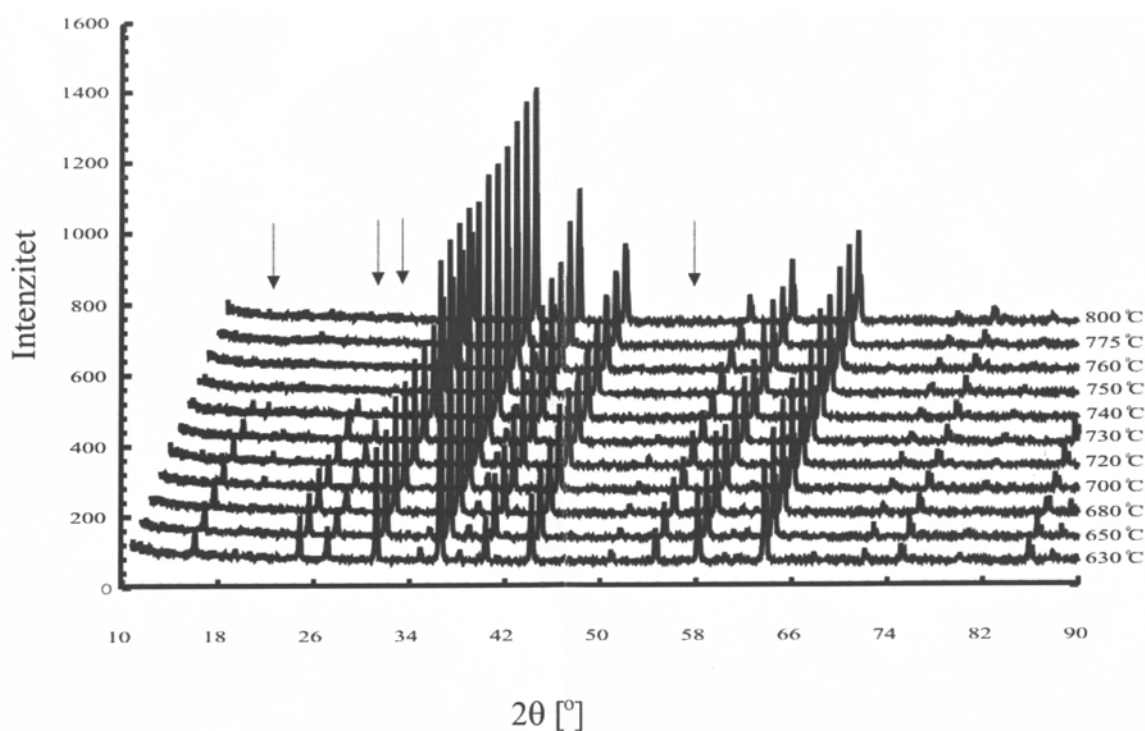
Trofazni model baziran na prisustvu faza: $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \text{LiFeO}_2 + \text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ je dao najbolje rezultate i u pogledu faktora slaganja pri utičnjavanju difraktograma praha i u pogledu slaganja sa rezultatima hemijske analize uzorka. Grafički prikaz ovog trofaznog modela je dat na slici 7.1.3..



Slika 7.1.3. Eksperimentalne vrednosti intenziteta difrakcionih pikova (tačke) u poređenju sa izračunatim intenzitetima (kontinualna linija) za trofazni model $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 + \text{LiFeO}_2 + \text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$

7.2. Analiza promene difraktograma praha sa porastom temperature

Snimanje difraktograma praha je izvršeno na uređaju Philips PW 1830. Visokotemperaturna merenja su izvršena u Anton Paar HTK-2 kameri u ugaonom intervalu 2θ od 10° do 90° sa korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom 4 s. Rezultati merenja su prikazani na slici 7.2.1..



Slika 7.2.1. Difraktogrami praha sintenisanog uzorka na različitim temperaturama.

Difraktogrami praha ukazuju da je sa povećanjem temperature došlo do kristalizacije uzorka tj. da se više ne radi o nanočestičnom materijalu kako je sintetisan. Do ovog zaključka se došlo upoređivanjem širine pikova na polovini visine (FWHM – full width half maxima) na višim temperaturama (Slika 7.1.1) sa istom veličinom za uzorak snimljen neposredno po sintezi (Slika 5.3.1.). Vrednosti FWHM su značajno manje za snimke na višim temperaturama što nedvosmisleno ukazuje da se veličina kristalita povećala. U Tabeli 7.1.1. su dati položaji i relativni intenziteti pikova litijum ferita u prostornim grupama $P4_332$ i $Fd-3m$. Posmatrajući difraktograme praha može se uočiti da sa povećanjem temperature smanjuju intenziteti superstrukturnih refleksija (110), (210), (211), (421) karakterističnih za strukturu litijum ferita koji kristališe u prostornoj grupi $P4_332$. Temperatura faznog

prelaza 745(5) °C određena je kao temperatura na kojoj nestaju superstrukturne refleksije na difraktogramu praha.

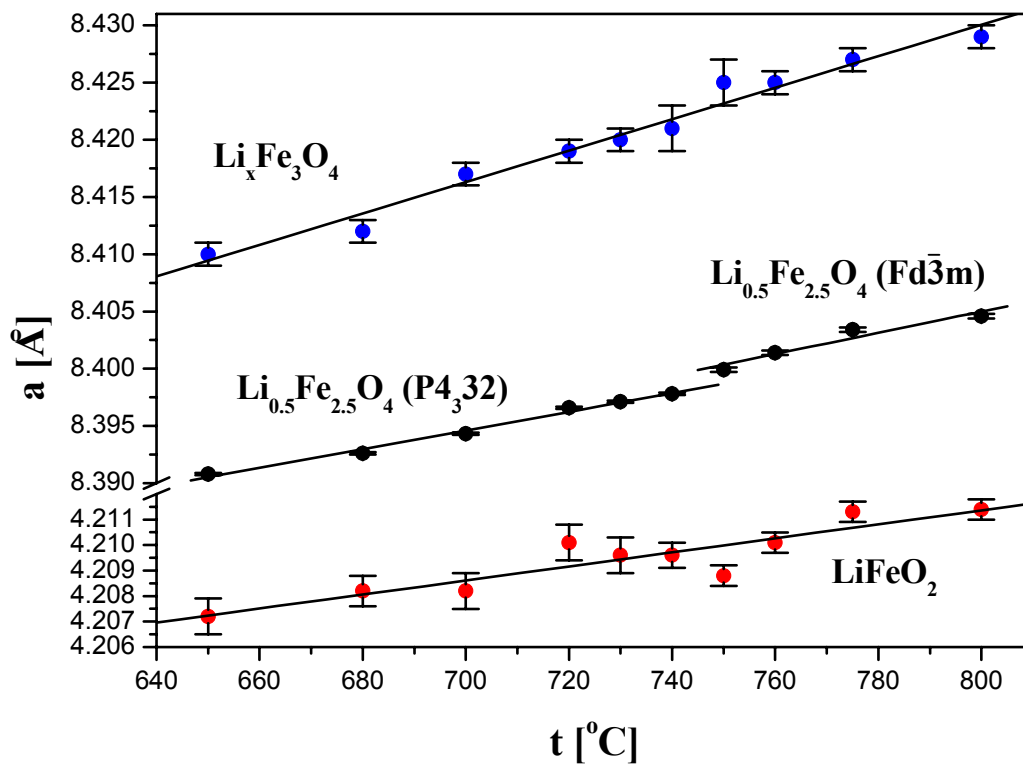
Analiza rezultata prikazana je u tabeli

Tabela 7.2.2. Položaji i relativni intenziteti pikova $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ u prostornim grupama $P4_332$ i $Fd-3m$

a = 8,3293 Å						Cu(K α) = 1,540598 Å					
Prostorna grupa $P4_332$						Prostorna grupa $Fd-3m$					
h	k	l	2 θ [°]	d [Å]	I/I ₀ [%]	h	k	l	2 θ [°]	d [Å]	I/I ₀ [%]
1	1	0	15.030	5.88970	8.62						
1	1	1	18.435	4.80892	0.57	1	1	1	18.435	4.80892	0.57
2	1	0	23.896	3.72498	14.55						
2	1	1	26.186	3.40042	8.70						
2	2	0	30.327	2.94485	36.17	2	2	0	30.327	2.94485	36.17
2	2	1	32.215	2.77643	0.52						
3	1	0	34.009	2.63396	3.72						
3	1	1	35.724	2.51138	100.00	3	1	1	35.724	2.51138	100.00
2	2	2	37.370	2.40446	2.46						
3	2	0	38.956	2.31013	3.07						
3	2	1	40.489	2.22610	1.88						
4	0	0	43.422	2.08232	16.36	4	0	0	43.422	2.08232	16.36
4	1	0	44.829	2.02015	0.30						
3	2	2	44.829	2.02015	0.11						
4	1	1	46.203	1.96323	0.73						
3	3	0	46.203	1.96323	0.92						
3	3	1	47.546	1.91087	0.02	3	3	1	47.546	1.91087	0.02
4	2	0	48.861	1.86249	0.00						
4	2	1	50.149	1.81760	3.76						
3	3	2	51.414	1.77581	0.05						
4	2	2	53.880	1.70021	13.17	4	2	2	53.880	1.70021	13.17
4	3	0	55.085	1.66586	0.27						
4	3	1	56.271	1.63351	1.37						
5	1	0	56.271	1.63351	0.15						
3	3	3	57.442	1.60297	7.02	3	3	3	57.442	1.60297	7.02
5	1	1	57.442	1.60297	23.65	5	1	1	57.442	1.60297	23.65
4	3	2	59.739	1.54671	1.50						
5	2	0	59.739	1.54671	1.17						
5	2	1	60.867	1.52072	2.64						
4	4	0	63.088	1.47243	45.54	4	4	0	63.088	1.47243	45.54
5	2	2	64.181	1.44994	0.05						
4	4	1	64.181	1.44994	0.27						
5	3	0	65.265	1.42846	0.30						
4	3	3	65.265	1.42846	0.74						

5	3	1	66.340	1.40791	0.06	5	3	1	66.340	1.40791	0.06
4	4	2	67.405	1.38822	0.00	4	4	2	67.405	1.38822	0.00
6	1	0	68.463	1.36933	0.71						
5	3	2	69.513	1.35119	0.93						
6	1	1	69.513	1.35119	0.39						
6	2	0	71.592	1.31698	5.19	6	2	0	71.592	1.31698	5.19
4	4	3	72.662	1.30082	0.15						
5	4	0	72.662	1.30082	0.07						
6	2	1	72.662	1.30082	0.30						
5	4	1	73.646	1.28524	0.19						
5	3	3	74.665	1.27021	9.54	5	3	3	74.665	1.27021	9.54
6	2	2	75.678	1.25569	1.78	6	2	2	75.678	1.25569	1.78
6	3	0	76.688	1.24166	0.30						
5	4	2	76.688	1.24166	0.94						
6	3	1	77.693	1.22809	0.20						
4	4	4	79.692	1.20223	2.21	4	4	4	79.692	1.20223	2.21
6	3	2	80.686	1.18990	0.24						
5	4	3	81.678	1.17794	0.24						
5	5	0	81.678	1.17794	0.01						
7	1	0	81.678	1.17794	0.32						
7	1	1	82.667	1.16634	0.00	7	1	1	82.667	1.16634	0.00
5	5	1	82.667	1.16634	0.02	5	5	1	82.667	1.16634	0.02
6	4	0	83.655	1.15507	0.00						
6	4	1	84.640	1.14412	0.60						
7	2	0	84.640	1.14412	0.16						
7	2	1	85.623	1.13347	0.03						
5	5	2	85.623	1.13347	0.07						
6	3	3	85.623	1.13347	0.01						
6	4	2	87.587	1.11305	5.57	6	4	2	87.587	1.11305	5.57
7	2	2	88.568	1.10324	0.02						
5	4	4	88.568	1.10324	0.05						
7	3	0	89.548	1.09369	0.45						
7	3	1	90.528	1.08438	10.56	7	3	1	90.528	1.08438	10.56
5	5	3	90.528	1.08438	5.84	5	5	3	90.528	1.08438	5.84
6	5	0	92.489	1.06646	0.27						
6	4	3	92.489	1.06646	0.49						
6	5	1	93.470	1.05782	0.67						
7	3	2	93.470	1.05782	0.01						
8	0	0	95.436	1.04116	6.52	8	0	0	95.436	1.04116	6.52
6	5	2	96.422	1.03312	0.21						
8	1	0	96.422	1.03312	0.17						
7	4	0	96.422	1.03312	0.04						
8	1	1	97.409	1.02527	0.07						
7	4	1	97.409	1.02527	0.53						
5	5	4	97.409	1.02527	0.00						
7	3	3	98.399	1.01759	0.00	7	3	3	98.399	1.01759	0.00

8	2	0	99.391	1.01008	0.00						
6	4	4	99.391	1.01008	0.00	6	4	4	99.391	1.01008	0.00
8	2	1	100.385	1.00273	0.47						
7	4	2	100.385	1.00243	0.27						
6	5	3	101.383	0.99554	0.33						
8	2	2	103.390	0.98162	2.17	8	2	2	103.390	0.98162	2.17
6	6	0	103.390	0.98162	1.02	6	6	0	103.390	0.98162	1.02
8	3	0	104.400	0.97487	0.13						
6	6	1	104.400	0.97487	0.16						
7	5	0	105.414	0.96826	0.17						
8	3	1	105.414	0.96826	0.25						
7	4	3	105.414	0.96826	0.49						
7	5	1	106.433	0.96178	9.13	7	5	1	106.433	0.96178	9.13
5	5	5	106.433	0.96178	1.55	5	5	5	106.433	0.96178	1.55
6	6	2	107.458	0.95544	1.01	6	6	2	107.458	0.95544	1.01
6	5	4	108.488	0.94921	0.56						
8	3	2	108.488	0.94921	0.40						
7	5	2	109.525	0.94311	0.16						
8	4	0	111.619	0.93124	3.36	8	4	0	111.619	0.93124	3.36
8	4	1	112.677	0.92548	0.25						
6	6	3	112.677	0.92548	0.09						
7	4	4	112.677	0.92548	0.11						
9	1	0	113.743	0.91982	0.02						
8	3	3	113.743	0.91982	0.16						
9	1	1	114.818	0.91426	0.01	9	1	1	114.818	0.91426	0.01
7	5	3	114.818	0.91426	0.00	7	5	3	114.818	0.91426	0.00
8	4	2	115.903	0.90880	0.00	8	4	2	115.903	0.90880	0.00
7	6	0	116.998	0.90344	0.14						
9	2	0	116.998	0.90344	0.24						
9	2	1	118.103	0.89817	1.03						
7	6	1	118.103	0.89817	0.02						
6	5	5	118.103	0.89817	0.47						
6	6	4	120.349	0.88791	2.36	6	6	4	120.349	0.88791	2.36
8	5	0	121.494	0.88290	0.08						
7	2	6	121.492	0.88290	0.10						
8	4	3	121.492	0.88290	0.47						
9	2	2	121.492	0.88290	0.02						
9	3	0	122.648	0.87799	0.04						
7	5	4	122.648	0.87799	0.32						
8	5	1	122.648	0.87799	0.03						
9	3	1	123.820	0.87315	9.96	9	3	1	123.820	0.87315	9.96
8	5	2	126.214	0.86371	0.57						
7	6	3	127.438	0.85910	0.02						
9	3	2	127.428	0.85910	0.76						
8	4	4	129.950	0.85011	25.90	8	4	4	129.950	0.85011	25.90
9	4	0	131.240	0.84571	0.02						



Slika 7.3.1. Temperaturna zavisnost parametara elementerne ćelije litijum ferita.

Tabela 7.3.2. Rezultati temperaturnog praćenja faznog prelaza uređeno - neuređeno u strukturi litijum ferita.

T (C°)	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄			Li _x Fe ₃ O ₄		LiFeO ₂
	%	P4 ₃₂ N(Fe _{16d})	Fd3m N(Fe _{16d})	Hemijska formula	%	%
650	83 (2)	0.07(1)	-	Li _{1.23} Fe ₃ O ₄	9 (2)	8 (1)
680	79 (2)	0.09	-	Li _{1.16} Fe _{3.13} O ₄	10 (1)	11 (2)
700	76 (2)	0.15	-	Li _{1.07} Fe _{3.13} O ₄	12 (1)	12 (1)
720	74 (2)	0.16	-	Li _{1.12} Fe _{3.25} O ₄	12 (1)	14 (2)
730	75 (2)	0.26	-	Li _{1.18} Fe _{3.10} O ₄	9 (1)	16 (2)
740	77 (2)	0.43	-	Li _{1.25} Fe _{2.96} O ₄	6 (1)	17 (1)
750	69 (2)	-	1.5 (fix)	Li _{1.20} Fe _{3.07} O ₄	8 (2)	23 (2)
760	70 (2)	-	1.5 (fix)	Li _{1.24} Fe _{3.19} O ₄	10 (2)	20 (2)
775	73 (2)	-	1.5 (fix)	Li _{1.13} Fe _{3.23} O ₄	10 (1)	17 (1)
800	67 (2)	-	1.5 (fix)	Li _{1.23} Fe _{3.04} O ₄	10 (2)	23 (2)
$\alpha 10^{-6}$	(1/C°)	0.98	1.1(2)	16.5(9)		0.67(9)

U tabeli 7.3.2. su dati procentualni sastav i vrednosti okupacija specijalnih položaja 4b (prostorna grupa P4₃₂) i 16d (prostorna grupa Fd-3m) jona gvožđa. Vrednosti okupacionih parametara slikovito prikazuju proces razuređenja tj. ubacivanja sve više i više jona gvožđa u položaj 4b, što je u slučaju litijuma u položaju 12d praćeno istim procesom. Proces postepenog razuređenja traje sve do temperature 740 °C kada je sa daljim povećanjem temperature podrešetke 4b i 12d položaja nemoguće razlikovati.

Jedan od rezultata utičnjavanja je i procentualni udeo pojedinih faza u uzorku koji je izračunat pomoću programa **Fullprof**. Pri tome treba voditi računa da u listi atoma u ulaznom *.pcr fajlu položaj koji je potpuno zauzet (najmanje jedan takav mora postojati) mora biti na prvom mestu. Rezultati kvantitativne analize uzorka su takođe dati u tabeli 7.3.2. Na osnovu ovih rezultata može se izvesti zaključak da je proces razuređenja litijum ferita (Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄) kao jedne od tri faze prisutne u uzorku praćen smanjenjem njegovog procentualnog udela i povećanjem procentualnog udela faze LiFeO₂, dok je procentualnu udeo treće prisutne faze približno isti u granicama izračunate greške na svim temperaturama. Ovakav rezultat upućuje na pretpostavku hemijska formula ove treće faze varira od temperature do temperature. Promene u procentualnom udela faza iznad temperature faznog prelaza su takođe prisutne ali je na osnovu dobijenih rezultata nemoguće utvrditi bilo kakvu pravilnost. Na osnovu vrednosti okupacionih parametara litijuma i gvožđa u položajima 16d i 16c u strukturi Li_xFe₃O₄ određene su hemijske formule jedinjenja nastalog ubacivanjem litijuma u strukturu magnetita Fe₃O₄, date u tabeli 7.3.2.. Pri tome je dozvoljeno da kod ove faze i sadržaj gvožđa odstupa od stehiometrije.

8. ZAKLJUČAK

Značaj istraživanja ovog tipa je u praćenju promene fizičkih osobina novosintetizovanih čvrstih rastvora i to pre svega promene strukturnih i magnetnih osobina ali i mehaničkih i termičkih osobina. Mnogobrojna istraživanja nanočestičnih uzoraka spinelnog tipa su pokazala povezanost promene strukture i fizičkih osobina.

Cilj ovog rada je bila sinteza nanočestičnog litijum ferita $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Hemijski sastav uzorka određen neposredno posle sinteze (3.14(8)% Li) (67, (1)% Fe) ukazuje da postoje značajne razlike u pogledu procentualnog sadržaja litijuma u odnosu na očekivane vrednosti (1.68 %).

Na osnovu snimljenih difraktograma praha sintetisanog uzorka izvršeno je utačnjavanje strukture Ritveldovom analizom i utvrđeno da se radi o trofaznom sistemu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 + \text{LiFeO}_2 + \text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ na sobnoj temperaturi.

Snimljeni su difraktografi praha sintetisanog uzorka na različitim temperaturama.

Difraktogrami praha snimljeni sa povećanjem temperature ukazuju da dolazi do kristalizacije uzorka tj. da se radilo o nanočestičnom materijalu dobijenom sintezom. Na osnovu promene u difraktogramu praha dokazan je strukturni fazni prelaz uređeno – neuređeno promenu simetrije prostorne grupe posmatrane faze $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Na osnovu utačnjavanja okupacionih faktora specijalnih kristalografskih položaja 16d utvrđen je i procentualni sastav faze na različitim temperaturama, kao i migracije jona Fe^{3+} iz položaja 16d u 4b što je dovelo do promene prostorne grupe elementarne ćelije kristala iz $P4_332$ u $Fd-3m$ na temperaturi 745 (5)°C.

9. LITERATURA

- [1] Landau L. D. and Lifshitz E. M. – Statistical Physics, Chap. 14., Pergamon Press, Oxford (1959)
- [2] Gorter E. W. - Philips Res.Repts. 9, 403.(1954)
- [3] Blasse G. – Philips Res. Repts. Suppl. 3 (1964)
- [4] Datta R. K. and Roy R. J. – Amer. Cer. Soc. 46, 388 (1963)
- [5] Venwey E. J. W. and Haayman P. W. – Physica 8, 979 (1941)
- [6] Blasse G. J. – Inorg. Nucl. Chem. 26, 1473 (1963)
- [7] Joubert J. C. and Durif A. C. R. – Acad. Sci. Paris. 258, 4482. (1964)
- [8] Rooymans C. J. M. J. – Inorg. Nucl. Chem 11, 78 (1959)
- [9] King G. S. D. – Acta Cryst 15, 512 (1963)
- [10] Mason B. – Amer. Mineral 32, 426 (1947)
- [11] Muramori K. and Miyahara S. J. – Phys. Soc., Japan 15, 2354 (1966)
- [12] W. B. White B. A. DeAngelis – Spectrochim Acta 23 A (1967) 986
- [13] G. C. Allen M. Paul – Appl. Spectrosc 49 (1995) 451
- [14] J. Preudhomme – Ann. Chim 9 (1974) 31
- [15] E. Wolska et al. – I. Journal of Alloys and Compounds 286 (1999) 203 – 207
- [16] M. Vučinić – Vasić, B. Antić, A. S. Nikolić, A. Kremenović, S. Rakić, J. Blanuša, N. Cvjetičanin and Kapor – Physical Chemistry (2004) 508 – 510
- [18] Dormann J.L. Tomas, A. Nogues M (1983) – Phzs Status Solidi 77, 611
- [19] Anderson, P.W. (1956) – Phys. Rev 102, 1008
- [20] B. Antić, D. Rodić, A.S. Nikolić, Z.Kačarević – Popović, Lj. Karanović - Journal of Alloys and Compounds 1 (2001)
- [21] E. Polert – Progr. Crystal Growth Charact 9. (1984) 263
- [22] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.D. Goodenough – MAter res Bull. 18.61. (1983)
- [23] W.I.F. David, M.M. Thakeray, L.A. de Picciotto and J.D. Goodenough J. – Solid State Chem. (1986) submitted for publication

[24] L.A. de Piccotto and M.M. Thakeray – Mat. Res. Bull. Vol. 21 pp 583 – 592 (1986)

[25] M.M. Thakeray, W.I.F. David and J.D. Goodenough – Mater. Res. Bull. 17 785 (1982)

[26] N.A. Godshall, I.D. Raistrick and R.A. Huggins, J. – Electro Chem. Soc. 131. 543. (1984)

[27] Karanović Ljiljana – Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1996)

[28] J.Rodriguez – Caravajal, FullProf computer program, 1998, <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.98/windows/winfp98.zip>

KRATKA BIOGRAFIJA

Miroslava Godočev, rođena 15.10.1972. godine u Zrenjaninu, Republika Srbija. Osnovno osmogodišnje obrazovanje završila je u Neuzini da bi Gimnaziju "Vuk Karadžić", prirodno - matematički smer, pohađala u Sečnju. Prirodno - matematički Fakultet upisala je u Novom Sadu, smer diplomirani fizičar.

Datum prihvaćanja teme od NN veća: 8.06.2005.
DP
Datum odbrane: 30.06.2005.
DO
Članovi komisije:
KO
Predsednik: dr. Milica Pavkov, docent
član: dr. Agneš Kapor, redovan profesor,
mentor
član: dr. Sonja Skuban, docent

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTACION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

Final paper

CC

Author:

Miroslava Godočev

AU

Mentor/comentor:

Agneš Kapor, Ph.D., full professor

MN

Title:

Structural Phase Transition in the Spinel Type – Lithium Ferrite

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Serbia and Montenegro

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2005

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

Faculty of Science and Mathematics,
Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad**PP**

Physical description:

9//28/5/3/7/0

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Solid State Physics – Crystallography

SD

Subject/Key words:

Spine type-Lithium Ferrite, structural phase transition

SKW**UC**

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg
Dositeja Obradovića 4, Novi Sad**HD**

Note:

none

N

Abstract:

The synthesis of nanoparticulate lithium-ferrite and the determination of the phase composition on the basis of X-ray diffraction on powdered samples is described. On the basis of temperature tracking of the powder diffractogram, the

existence was confirmed of the structural order-disorder phase transition ($P4_332 \rightarrow Fd-3m$) at the temperature $745(5)^\circ$

AB

Accepted by the Scientific Board:

8th of June, 2005

ASB

Defended on:

30th of June, 2005

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Milica Pavkov, Ph.D., assistant professor
Faculty of Science and Mathematics,
Novi Sad

Member:

Agneš Kapor, Ph.D., full professor
Faculty of Science and Mathematics,
Novi Sad

Member:

Sonja Skuban, Ph.D., assistant professor
Faculty of Science and Mathematics,
Novi Sad