DVOJČENJE IN POLITIPIZEM V MINERALIH SKUPINE SPINEL-HRIZOBERIL

Sandra Drev

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentorica: doc. dr. Nina Daneu, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
Somentor: prof. dr. Aleksander Rečnik, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:
prof. dr. Barbara Malič, predsednica, Institut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
doc. dr. Goran Dražić, član, Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Anton Meden, član, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Sandra Drev

DVOJČENJE IN POLITIPIZEM V MINERALIH SKUPINE SPINEL-HRIZOBERIL

Doktorska disertacija

TWINNING AND POLYTYPISM IN THE SPINEL-CHRYSOBERYL SYSTEM

Doctoral Dissertation

Mentorica: doc. dr. Nina Daneu

Somentor: prof. dr. Aleksander Rečnik

Ljubljana, Slovenija, september 2017

»Skrivnost uspeha v življenju ni v tem, da človek dela tisto, kar ljubi, temveč, da ljubi tisto, kar dela . . .«

(W. Churchill)

Zahvala

Za financiranje doktorskega študija se zahvaljujem Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS), ki je financirala raziskovalni program št. PR-04365 in št. 1000-11-310205 iz državnega proračuna.

Zahvaljujem se vodji državnega projekta št. J1-4167 z naslovom: »Twinning, epitaxy and phase transformations in minerals«, doc. dr. Nini Daneu, da sem bila lahko del raziskav v okviru dvojčenja, epitaksij in faznih transformacij v mineralih. Projekt je trajal od leta 2011 do leta 2014 in ga je financirala Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS). Prav tako se isti vodji zahvaljujem za sodelovanje še na enem državnem projektu št. J1-6742 z naslovom: »Atomic scale studies of initial stages of phase transformations in minerals«, ki temelji na študiji začetnih faz transformacij v mineralih na atomarnem nivoju. Projekt traja od leta 2014 in ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS).

Doktorsko delo ne bi doseglo tako vidnega uspeha brez pomoči, usmerjanja in podpore številnih raziskovalcev, ki sem jih uspela vključiti v svojo temo doktorskega dela. Čas, preživet skupaj z njimi je bil prijeten, poln izzivov in bo za vedno ostal v mojem spominu. Za vedno bom cenila vsakega, ki je prispeval del v to poglavje mojega življenja.

Najprej bi se zahvalila mentorici doc. dr. Nini Daneu za zanimivo in izzivov polno temo doktorskega dela, strokovno pomoč, razprave, ideje in vztrajnost tekom doktorskega študija, za jasno usmerjanje pri pisanju dela, za seznanitev in možnost dela na visoki ravni mikroskopije, za vključitev v državna projekta, ki sta mi širila znanja in ki sta v meni hranila zadovoljstvo in veselje. Hvala za tvoje veliko srce in še posebej za tvoj materinski čut.

Kot drugemu, bi se zahvalila somentorju prof. dr. Aleksandru Rečniku za približanje področja anorganske kemije, za izredno jasna pedagoška predavanja in razprave, za vključitev na področje mikroskopije, za učenje na vrsti različnih elektronskih mikroskopov (SEM, TEM), uporabo številnih računalniških programov za reševanje zapletenih kristalnih struktur, računalniških simulacij in še veliko več. Hvala, ker si ohranjal stik z geologijo znotraj mojega doktorskega dela in prav tako hvala za geološke »skoke« v naravo.

Prof. dr. Miranu Čehu se zahvaljujem za sprejem v evropsko mrežo elektronske mikroskopije (ESTEEM2) in za priložnost tri mesečnega strokovnega izobraževanja na Centru za elektronsko mikroskopijo na Max Planck Institutu v Stuttgartu, Nemčija.

Doc. dr. Goranu Dražiću se zahvaljujem za pomoč pri reševanju kemije dvojčnih mej v spinelu na vrstičnem presevnem elektronskem mikroskopu (ARM200F) Preglovega raziskovalnega centra Kemijskega inštituta v Ljubljani, za učenje na mikroskopu

usmerjenega ionskega žarka (FIB HeliosNanolab 650) na Institutu »Jožef Stefan« in za ves čas, ki si ga nesebično posvetil moji problematiki.

Posebno zahvalo namenjam tudi ge. Medeji Gec za vpeljavo v področje izdelave delikatnih vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo (TEM). Kar nekaj mojih krhkih in lomljivih vzorcev je »preživelo« s pomočjo tvojih mirnih in natančnih rok. Zahvaljujem se za marsikatero skrito idejo in novo iznajdbo ustreznega načina priprave vzorcev.

Dr. Vesni Šrot s Centra za elektronsko mikroskopijo Max Planck Instituta v Stuttgartu se zahvaljujem za predano delo v treh mesecih strokovnega usposabljanja. Zahvaljujem se za ves tvoj čas, ki sva ga skupaj prebili na mikroskopih in je večinoma trajal dolgo v noč. Zahvaljujem se za vse razprave, predloge, razlage teorij in praktičnega dela na presevnih elektronskih mikroskopih (Cs- corrected JEOL ARM200F, Zeiss SESAM, VG mikroskop), spoznanja z metodo energijske izgube elektronov (EELS) v praksi, ter za pridobitev širokega znanja preciznega dela na področju mikroskopije nanodelcev.

Doc. dr. Mateju Komelju se zahvaljujem za potrpežljivost in ves vložen čas, ter za pomoč pri teoretičnem delu doktorskega dela, pri izračunih energij strukturnih modelov z uporabo teorije gostotnih funkcionalov (DFT). Zahvaljujem se za več razprav, ki so mi pomagale razumeti stabilnost dvojčkov v spinelu in hrizoberilu.

Dr. Matjažu Mazaju se zahvaljujem za Rietveld analizo, ki je pripomogla k reševanju strukture dvojčka v hrizoberilu.

Zahvalila bi se še sodelavcem in raziskovalcem, ki so mi prav tako bili v pomoč tekom doktorskega študija. Velika zahvala Ediju Kranjcu (KI, Slovenija) za meritve rentgenske praškovne difrakcije, še posebej za vzorce, ki jih na pogled skoraj ni bilo videti, prof. dr. Petru van Akenu (MPI, Nemčija) za sprejem v Center za elektronsko mikroskopijo, za razprave o spektroskopiji, še posebej o metodi energijske izgube elektronov (EELS), ge. Ute Salzberger (MPI, Nemčija) za odlično pripravo TEM vzorcev med strokovnim izobraževanjem v Stuttgartu, dr. Ferdinandu Hoferju (TU, Gradec) za sprejem in delo na mikroskopu na Tehnični univerzi, dr. Christianu Gspanu (TU, Gradec) za opravljeno delo na mikroskopu Titan (ASTEM-FEI Titan cubed_60-300), dr. Christophu Hausenbergerju (Karl-Franzens-Univerza, Avstrija) za ekskurzijo na lokacijo kamnoloma marmorja in nahajališča taaffeita v mestu Stubenberg na avstrijski štajerski in kolegici Maji Koblar (CEMM, IJS, Slovenija) za tehnično pomoč na vrstičnem elektronskem mikroskopu (Jeol JSM-7600F).

Omenila bi še sodelavce z odseka za Nanostrukturne materiale (K7) za podporo, odprtost za ideje in lepe trenutke, ki smo jih delili zadnjih nekaj let. Posebej bi se zahvalila Darku Eteroviču za tehnično pomoč, Aljažu Ivekoviču za pomoč pri uporabi Astro Division peči, Sanji Fidler za pomoč v administraciji, Nadeždi Stankovič, Vanji Jordan in Sari Tominc za prijetno atmosfero v naši pisarni, sošolcem na doktorskem študiju na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana (MPŠ) Nadeždi Stanković, Mateji Košir, Martini Lorenzetti in Shahidu M. Arshadu za dober začetek na področju nanoznanosti, ter na zadnje Marji Jerič, Mojci Presečnik, Alenki Lenart in Roku Rudežu za znanstvene in malo manj znanstvene pogovore v času malice.

Posebej se zahvaljujem svoji družini za podporo pri nadgradnji znanja in za prosto izbiro tega koraka v življenju, za vse dobre in iskrene misli, ter za prtljago, natovorjeno z dobrotami pri vsakem odhodu iz moje majhne vasice Lokovica.

Hvala tudi moji »drugi« družini v vasi Zminec za topel sprejem, podporo in pomoč pri varstvu otrok in drugo.

Na samem koncu pa gre največja zahvala moji »mali« družini (Jaku, Nikotu in Lukcu). Hvala fantje za pričaranje nasmeha na obraz vedno znova ko se vračam domov. Hvala Jaka za prijetne pogovore, pogumne besede, podporo in ves prosti čas potreben za pisanje doktorskega dela. Hvala vsem trem fantom za spoznanje novega, zanimivega pogleda na to kako biti – mama.

Povzetek

Magnezijev aluminijev oksid, $MgAl_2O_4$ (spinel), je material s številnimi tehnološkimi uporabami zaradi svojih izjemnih termičnih, mehanskih in optičnih lastnosti. Kontrola razvoja mikrostrukture med samim procesom nastajanja je eden glavnih ciljev za dosego želenih fizikalnih lastnosti spinelne keramike. Študija (111) dvojčkov v naravnem $MgAl_2O_4$ spinelu iz Mogoka (Mjanmara) je nakazala, da do dvojčenja v spinelu pride zaradi prisotnosti berilija (Be^{2+}) med rastjo kristala. Ta povzroči tvorbo *hcp* zloga in s tem nastanek dvojčne meje. Tako je dvojčni zlog v spinelu v resnici soroden zlogu, ki ga zasledimo v vmesnih politipskih sestavah v sistemu $MgAl_2O_4$-$BeAl_2O_4$.
V okviru doktorskega dela sem razložila in nazorno pokazala, da je dvojčenje v spinelu v resnici kemijsko inducirano in ni posledica naključnega zraščanja kristalov. V delu sem se osredotočila na sintezo različnih končnih sestav v ternarnem sistemu BeO-MgO-Al_2O_3 z uporabo PbF_2 kot sredstva za hitrejše taljenje. Pogoji rasti (1200° C, na zraku) so bili ustrezni za sintezo spinela, hrizoberila kot tudi vmesnih taaffeitnih sestav. Pokazali smo, da majhna količina BeO kot dodatka v sistemu MgO-Al_2O_3 sproži tvorbo dvojčkov spinela, od enostavnih, do različnih kombinacij dvojčenja, kot so kompleksni zaporedni dvojčki ter ciklični dvojčki, kakršne najdemo tudi v naravnih kristalih spinela. Dodatek BeO ima dramatičen efekt na pretirano rast zrn v $MgAl_2O_4$ keramiki. Večja količina BeO povzroči tvorbo ne samo {111} dvojčkov v spinelu, ampak tudi kompleksna epitaksialna preraščanja spinela in taaffeita. HRTEM študija tega zraščanja je potrdila orientacijsko zvezo $[1\bar{1}0]\cdot\{111\}_{Sp}||[11\bar{2}0]\cdot\{0001\}_{Taf.}$ Osnovni strukturni element (111) dvojčne meje v spinelu (nadomeščanje Mg^{2+} z Be^{2+} na tetraedrskih mestih) je identičen *hcp* zlogu določenem v ternarni taaffeitni sestavi, kar lahko nadalje razumemo, da je dvojčenje verjetno začetna, oziroma, pripravljalna stopnja politipne tvorbe taaffeita. Nastanek {111} dvojčkov je vzrok za pretirano rast zrn. Ta pojav lahko s pridom izkoristimo za kontroliranje razvoja mikrostrukture v spinelni keramiki.
V drugem delu doktorskega dela sem raziskovala strukturo (130) dvojčka in rutilnih precipitatov v hrizoberilu iz Brazilije. Študija je temeljila na ponovni določitvi prostorske skupine hrizoberila in izbiri orientacije kristalografskih osi, saj od tega zavisi pravilna določitev ravnine dvojčenja. Za določitev modela za DFT in HRTEM simulacije dvojčne meje v hrizoberilu smo izbrali prostorsko skupino 62 za hrizoberil (*Pmnb*) s pripadajočimi kristalografskimi parametri. TEM študija V dvojčka je pokazala, da dvojčna meja leži v (130) ravninah, pri čemer je kot med kristalnima domenama ~59,5°. Za izboljšavo postavljenega modela smo uporabili DFT optimizacije. Poleg dvojčenja, kjer smo določili lokalno povišanje vsebnosti Ti, smo v hrizoberilu opazili številne vključke TiO_2 z rahlo popačeno rutilno strukturo, kot posledica prilagoditve strukturi hrizoberila, ki sledi orientacijski zvezi $[001]\cdot\{120\}_{Hr}||[010]\cdot\{103\}_{R}$. Povečano vsebnost Ti na dvojčni meji in tvorbo rutilnega tipa TiO_2 vključkov v hrizoberilu razumemo kot izločanje Ti iz trdne raztopine.

Abstract

Magnesium aluminate $MgAl_2O_4$ (spinel) has many technological applications due to its outstanding thermal, mechanical and optical properties. In order to obtain the desired physical properties of spinel ceramics one of the main objectives is efficient control of microstructure development during growth. A detailed study of (111) twins in natural $MgAl_2O_4$ spinel crystals from Mogok (Myanmar) revealed that twinning is most probably caused by the presence of beryllium (Be^{2+}) during crystal growth, causing the formation of local *hcp* stacking and the formation of twin boundary. Twinning in spinel is related to the formation of intermediate polytypic compounds in the $MgAl_2O_4$-$BeAl_2O_4$ system.

In my thesis I demonstrated that twinning in spinel is in fact chemically induced and is not a consequence of accidental attachment of crystals. In my study I focused on the synthesis of spinel twins and related modulated structures in the BeO-MgO-Al_2O_3 ternary system. For the flux-growth experiments I used a melt-forming agent PbF_2. The chosen growth conditions (1200°C, in air) were suitable for the synthesis of spinel, chrysoberyl and related intermediate taaffeite structures. We have shown that the addition of small amounts of BeO to the MgO-Al_2O_3 system results in abundant formation of spinel twins, from simple contact twins to different combinations of twins, like parallel and cyclic twins, resembling those found in nature. The twinning also has a dramatic effect on grain growth in $MgAl_2O_4$-based ceramics causing anisotropic and exaggerated growth of spinel grains. Higher additions of BeO lead not only to the abundant formation of {111} spinel twins, but also to epitaxial growth of polytypic taaffeite layers on preexisting spinel grains. HRTEM study of spinel-taaffeite intergrowths confirmed an orientation relationship of $[1\bar{1}0]\cdot\{111\}_{Sp}||[11\bar{2}0]\cdot\{0001\}_{Taf}$. The basic structural element, observed on (111) twin boundary in spinel where it is identical to the *hcp* sequence observed in ternary taaffeite compounds (Be^{2+} replacing for Mg^{2+} on the interfacial tetrahedral interstices) and suggests that twinning is probably the initial or a preparatory stage of the polytype formation. The formation {111} twins infact trigger exaggerated grain growth in spinel ceramics. This phenomenon can be exploited for the control of microstructure development in spinel ceramics.

In the second part of my dissertation, I investigated the structure of (130) twins and rutile precipitates in chrysoberyl from Bahia state of Brazil. The study is based on redefinition of chrysoberyl space group and unit cell parameters that lead to proper determination of twin phase. To provide the most reliable model for DFT and HRTEM simulations of the twin boundary, space group 62 (*Pmnb*) was used. TEM study showed that the twin boundary lies in (130) planes of the chrysoberyl structure enclosing an angle of ~59.5° between crystal domains. DFT calculations were used for refinement of a rigid structural model for (130) twin boundary. Besides twinning, where we determined local enrichment with Ti, also numerous precipitates in chrysoberyl were noticed and described as TiO_2 with a distorted rutile structure that follows chrysoberyl orientation by $[001]\cdot\{120\}_{Hr}||[010]\cdot\{103\}_{R}$. The enrichment with Ti at the twin boundary and the formation of rutile-type TiO_2 precipitates in bulk chrysoberyl can be understood as an exsolution of Ti from a solid solution.

Kazalo

Slike **xvii**

Tabele **xxi**

Kratice **xxiii**

Simboli **xxv**

1 Uvod **1**
1.1 Spinel ... 2
1.1.1 Gosti zlog ... 4
1.1.2 Spinelni in olivinski strukturni tip ... 7
1.1.3 Spinelna struktura ... 8
1.1.4 Spinelni zakon dvojčenja ... 9
1.1.5 Literaturni pregled dvojčenja v $MgAl_2O_4$ spinelu ... 10
1.2 Taaffeiti-homologne faze v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3 ... 18
1.2.1 $BeMgAl_4O_8$ ... 20
1.2.2 Musgravit $BeMg_2Al_6O_{12}$ ... 21
1.2.3 Taaffeit $BeMg_3Al_8O_{16}$ ... 22
1.2.4 Ostali taaffeiti ... 23
1.2.5 Poimenovanje taaffeitov ... 24
1.3 Hrizoberil ... 26

2 Hipoteza in cilji **29**
2.1 Hipoteza ... 29
2.2 Cilji ... 30

3 Materiali in metode **33**
3.1 Sinteza spinela in taaffeitov ... 33
3.1.1 Rast kristalov v fluksu ... 33
3.1.2 Sintranje ... 36
3.2 Metodologija karakterizacije ... 38
3.2.1 Rentgenska analiza vzorca ... 38
3.2.1.1 Praškovna XRD analiza ... 38
3.2.1.2 Rietveld analiza eksperimentalnih difraktogramov ... 38
3.2.2 Elektronska mikroskopija ... 39
3.2.2.1 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in priprava vzorcev 39
3.2.2.2 Presevna elektronska mikroskopija (TEM) in priprava vzorcev ... 40
3.2.3 Modeliranje struktur in slikovne simulacije ... 47
3.2.4 Optimizacija strukturnih modelov ... 48

4 Rezultati in diskusija **49**
4.1 Sinteza faz v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3 ... 49
4.1.1 Rast kristalov v fluksu PbF_2 ... 49
4.1.2 Sintranje v prisotnosti tekoče faze ... 51
4.2 Dvojčenje in rast dvojčenih kristalov $MgAl_2O_4$ spinela ... 53
4.3 Epitaksija taaffeita na spinelu ... 67
4.4 Politipne faze $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ v homologni seriji ... 74
4.5 Dvojčenje v hrizoberilu, $BeAl_2O_4$ ... 85
4.5.1 Atomarna študija (130) dvojčka ... 88
4.5.2 Strukturna analiza rutilnih precipitatov ... 93

5 Zaključki **99**

6 Dodatek **101**
6.1 Članek 1 ... 101
6.2 Članek 2 ... 111
6.3 Laboratorijska oprema in materiali ... 125
6.3.1 Laboratorijska oprema ... 125
6.3.2 Kemikalije ... 125
6.3.3 Minerali ... 125
6.4 Celični parametri spinela, taaffeitnih politipov in hrizoberila ... 126

Literatura **127**

Bibliografija **137**

Biografija **139**

Slike

Slika 1: Geološka karta območja metamorfnih kamnin v Mogoku (Iyer, 1853). 3
Slika 2: Kristali spinela iz Mogoka. 4
Slika 3: Urejanje anionske podmreže. 5
Slika 4: Prostorsko urejanje anionske podmreže. 6
Slika 5: Trije načini zlaganja kationov znotraj (a) *ccp* in (b) *hcp* anionske podmreže..... 7
Slika 6: Struktura $MgAl_2O_4$ spinela (Sickafus *in sod.,* 1999). 8
Slika 7: Dva tipa (111) plasti v spinelni strukturi. 8
Slika 8: Kubični gosti zlog spinelne strukture z izmenjajočima kagome in mešane plasti v $[\bar{1}10]$ projekciji. 9
Slika 9: Primeri mineralov nastalih po spinelnem zakonu dvojčenja. 10
Slika 10: Zrcalno dvojčenje spinela na kisikovi podmreži. 11
Slika 11: Prikaz energetsko neželene delitve skupne ploskve dveh poliedrov (Daneu *in sod.,* 2007a). 11
Slika 12: Dvojčenje spinela z rotacijo na kisikovi podmreži. 12
Slika 13: Sintetični spinelni dvojčki po članku Tabata in Isshi, 1980 s priloženima ilustracijama (levo) enostavnega in (desno) kompleksnega dvojčenja v spinelu. 13
Slika 14: Primerjava (a) eksperimentalne HRTEM slike (b) s filtrirano HRTEM simulacijo dvojčne meje v $[1\bar{1}0]$ in $[11\bar{2}]$ smeri (Daneu *in sod.,* 2007a).....14
Slika 15: Metoda CEP/EDS po Walther *in sod.,* 2005. 15
Slika 16: Paulingov princip elektronevtralnosti. 15
Slika 17: Visokoločljivostna HAADF-STEM analiza (111) dvojčne meje spinela. 16
Slika 18: Primerjava struktur s *hcp* zlogom. 17
Slika 19: Grb oblasti družine Taaffe (Enciklopedija Britannica). 18
Slika 20: Kristal taaffeita heksagonalne oblike iz Šrilanke. 19
Slika 21: Razmerje med spinelom ($MgAl_2O_4$) in hrizoberilom ($BeAl_2O_4$) v taaffeitu ($BeMg_3Al_8O_{16}$), musgravitu ($BeMg_2Al_6O_{12}$) in 'taaffeitu' ($BeMgAl_4O_8$). 19
Slika 22: Strukturni model $BeMgAl_4O_8$ taaffeita po predlogu avtorjev Peng in Wang (1963). 20
Slika 23: Strukturni model $BeMg_2Al_6O_{12}$ musgravita po predlogu avtorjev Nuber in Schmetzer (1983). 21
Slika 24: Strukturni model $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita po predlogu avtorjev Moor *in sod.*, (1981). 22
Slika 25: Strukturni model $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita po predlogu avtorjev Nuber in Schmetzer (1983). 23
Slika 26: Hrizoberilna dvojčka v obliki (a) kontaktnega V-dvojčka iz lokacije Rio das Pratinhas v Braziliji in (b) cikličnega dvojčka iz lokacije Padre Paraíso v Braziliji..26
Slika 27: Struktura hrizoberila po avtorju Hazen, 1987. 27
Slika 28: Lokalen heksagonalni zlog (111) dvojčka v spinelu, taaffeitu in hrizoberilu. 28
Slika 29: Seznam različnih vrst fluksa (Bugaris in zur Loye, 2012). 34
Slika 30: Prikaz temperaturnega programa za rast spinelnih kristalov v fluksu. 34
Slika 31: Postopek sinteze za rast spinelnih kristalov v fluksu. 35

Slika 32: Prikaz temperaturnega programa za sintranje keramike. 36
Slika 33: Postopek sintranja keramike. 37
Slika 34: Primer vzorca, pripravljenega za SEM analizo. 40
Slika 35: Postopek priprave vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo. 42
Slika 36: Priprava TEM vzorca; rezanje vzorca na žični žagi. 43
Slika 37: Priprava TEM vzorca; mehansko tanjšanje in poliranje. 44
Slika 38: Priprava TEM vzorca; globinsko tanjšanje vzorca. 45
Slika 39: Priprava TEM vzorca; ionsko jedkanje vzorca. 46
Slika 40: Modeliranje struktur z uporabo programa (a) IDL in (b) CrystalMaker. 47
Slika 41: Slikovna STEM simulacija strukturnega modela spinela $MgAl_2O_4$ z (a) HAADF-STEM in (b) ABF-STEM detektorjem. 48
Slika 42: Sintetizirani spinelni $MgAl_2O_4$ kristali, dimenzije do 2 mm. 49
Slika 43: Sintetizirani spinelni $MgAl_2O_4$ kristali z dodanim 0,1 mol% BeO. 50
Slika 44: Sintetizirani (111) dvojčki spinela $MgAl_2O_4$ z dodanim 10 mol% BeO. 50
Slika 45: Difraktogram vzorcev s sestavami, navedenimi v tabeli 4. 51
Slika 46: SEM sliki sintetičnega spinela. 53
Slika 47: Kompleksne kombinacije (111) dvojčenja spinelnih kristalov. 54
Slika 48: Spinelni kristali iz Mogoka. 54
Slika 49: Razvoj (111) dvojčka v spinelu. 55
Slika 50: TEM analiza spinelnega dvojčka v MgO-Al_2O_3 keramiki. 56
Slika 51: HAADF-STEM in ABF-STEM sliki spinela. 58
Slika 52: EELS spekter določitve Be v vzorcu hrizoberila, taaffeita in dvojčne meje v spinelu. 59
Slika 53: (a) Eksperimentalna HAADF-STEM in (b) ABF-STEM slika z dodano (c) filtrirano ABF-STEM sliko dvojčne meje spinela. 59
Slika 54: Strukturni model (111) dvojčka v spinelu. 60
Slika 55: Analiza kontrasta HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalne slike dvojčne meje v spinelu. 61
Slika 56: Modeli (111) dvojčnih mej spinela z (a) Mg, (b) Be in (c) praznino vzdolž meje za DFT optimizacijo s pripadajočimi HAADF-STEM simulacijami modelov. 62
Slika 57: Primerjava modelov za izračun energij mej v spinelu. 64
Slika 58: Priprava (111) dvojčka spinela iz Mogoka za termično jedkanje. 65
Slika 59: Termično jedkanje (111) dvojčne meje v spinelu iz Mogoka. 66
Slika 60: SEM slika epitaksialne rasti taaffeita na {111} ploskvah spinela v sredini sintrane tablete. 68
Slika 61: HRTEM analiza epitaksialne rasti taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ na spinelu. 69
Slika 62: Eksperimentalna HAADF-STEM in ABF-STEM slika prehoda spinela v taaffeit. 70
Slika 63: Strukturna modela dveh tipov prehoda spinela v taaffeit. 71
Slika 64: Strukturna in eksperimentalna študija M-K tipa epitaksije spinela in taaffeita. 72
Slika 65: Strukturna in eksperimentalna študija K-M tipa epitaksije spinela in taaffeita. 72
Slika 66: HAADF-STEM in ABF-STEM simulacija (a in b) M-K in (c in d) K-M prehoda spinela v taaffeit. 73
Slika 67: TEM slika taaffeitnih zrn. 74
Slika 68: Analiza taaffeitnega zrna. 75
Slika 69: HAADF-STEM slike periodičnih modifikacij v taaffeitu. 76
Slika 70: HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalna slika $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeitne sekvence. 77
Slika 71: Strukturni model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$. 78
Slika 72: HAADF-STEM in ABF-STEM analiza taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$. 78
Slika 73: HAADF-STEM in ABF-STEM analiza taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$. 79

Slika 74: Strukturni model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$. 81
Slika 75: Strukturni modeli treh različnih taaffeitnih politipov (a) $BeMgAl_4O_8$, (b) $BeMg_3Al_8O_{16}$ in (c) $BeMg_2Al_6O_{12}$. 82
Slika 76: Model taaffeita $BeMgAl_4O_8$ po (a) Peng in Wangu (1963) in (b) popravljen model z 2x dvojčenim zlogom. 84
Slika 77: Kristala hrizoberila kot (a) V dvojček iz lokacije Rio das Pratinhas v Braziliji in kot (b) ciklični dvojček iz lokacije Bahia v Braziliji. 85
Slika 78: Asterizem in efekt »mačjega očesa« v hrizoberilu. 85
Slika 79: V dvojček hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 86
Slika 80: Primerjava struktur spinela, taaffeita in hrizoberila v poenoteni orientaciji, kjer je (111) os spinela vzporedna psevdoheksagonalni osi taaffeita in hrizoberila (Drev *in sod.,* 2015). 87
Slika 81: Difraktogram hrizoberila iz Rio das Pratinhas. 87
Slika 82: TEM analiza (130) dvojčne meje v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. ..89
Slika 83: EDS analiza hrizoberila, dvojčne meje in vključkov rutila TiO_2. 90
Slika 84: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 90
Slika 85: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 91
Slika 86: Prikaz premikov atomov znotraj končne, relaksirane strukture (130) dvojčne meje hrizoberila. 92
Slika 87: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 92
Slika 88: TEM analiza rutilnega precipitata v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 93
Slika 89: TEM študija rutilnega precipitata v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. 95
Slika 90: Hrizoberilno-rutilna supercelica. 96
Slika 91: (a) HRTEM eksperimentalna slika meje hrizoberila in rutila in (b) HRTEM simulacija po zastavljenem modelu hrizoberilne in rutilne super celice. 97
Slika 92: Grafični povzetek članka Drev *in sod.,* 2013. 102

Tabele

Tabela 1: Mehanske in fizikalne lastnosti spinela (Grimes, 1975)..... 4
Tabela 2: Različni zapisi mineralov taaffeitne skupine 25
Tabela 3: Razmerja oksidov za sintezo spinelnih kristalov. 35
Tabela 4: Razmerja oksidov za sintranje keramike. 36
Tabela 5: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modele na sliki 57.....63
Tabela 6: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modela na sliki 76.....84
Tabela 7: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modela na sliki 74.....84
Tabela 8: Kristalografski podatki spinela, taaffeitnih politipov in hrizoberila. 126

Kratice

ABF-STEM	. . .	annular bright field-scanning transmission electron microscopy (slika v svetlem polju vrstične presevne elektronske mikroskopije)
ADF-STEM	. . .	annular dark field-scanning transmission electron microscopy (slika v temnem polju vrstične presevne elektronske mikroskopije)
ARM	. . .	atomic resolution microscope (mikroskop atomarne ločljivosti)
BSE	. . .	backscattered electrons (povratno sipani elektroni)
CEP	. . .	concentric electron probe (metoda koncentričnih elektronskih snopov)
CCD	. . .	charge couple device (senzor)
CrystalMaker	. . .	programski paket za izris kristalnih struktur (Oxfordshire, Velika Britanija)
DFT	. . .	density functional theory (teorija gostotnih funkcionalov)
ECS	. . .	equilibrium crystal shape (ravnotežna kristalna oblika)
EDS	. . .	energy dispersive X-ray spectrometer (energijska spektroskopija rentgenskih žarkov)
EDP	. . .	electron diffraction pattern (vzorec elektronske difrakcije)
EELS	. . .	electron energy loss spectroscopy (spektroskopija izgub energije elektronov)
ELNES	. . .	electron energy-loss near-edge structure (struktura karakterističnega energetskega roba izgub energije elektronov)
ESI	. . .	electron spectroscopic imaging (zajemanje slike s spektroskopijo elektronov)
ESTEEM	. . .	European network for electron microscopy (Evropska mreža elektronske mikroskopije)
EMS	. . .	programski paket za TEM slikovne simulacije, Stadelmann 1987
FEG-SEM	. . .	field emission gun scanning electron microscopy (vrstična elektronska mikroskopija z izvorom na poljsko emisijo)

FIB	...	focused ion beam (fokusiran ionski snop)
GGA	...	generalized gradient approximation (posplošen gradient približka)
HAADF-STEM	...	high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (visokokotna temna kontrastna slika vrstične presevne elektronske mikroskopije)
HRTEM	...	high-resolution transmission electron microscopy (visokoločljivostna presevna elektronska mikroskopija)
IDL	...	matematično-grafični programski paket (Research System Inc., Boulder, Kolorado, Združene države Amerike)
LEI	...	lower in-chamber SE detector (detektor znotraj komore za zajem sekundarnih elektronov)
PAW	...	projector augmented wave (projicirani zlepljeni valovi)
PIPS	...	precision Ion Polishing System (precizni sistem ionskega jedkanja)
Quantum-Espresso	...	programski paket za izračun elektronskih struktur in modeliranja v materialih na nano nivoju.
QSTEM	...	quantitative TEM/STEM simulation package, C. Koch (programski paket za kvantitativno simulacijo TEM in STEM slik)
SEM	...	scanning electron microscopy (vrstična elektronska mikroskopija)
STEM	...	scanning transmission electron microscoy (vrstična presevna elektronska mirkroskopija)
SAED	...	selected area electron diffraction (difrakcija elektronov z izbranim območjem zajemanja)
SE	...	secondary electrons (sekundarni elektroni)
TEM	...	transmission electron microscopy (presevna elektronska mikroskopija)
TDS	...	thermal diffuse scattering (termično difuzno sipanje)
TOPAS	...	programski paket za optimizacijo kristalne strukture, Academic V4 (Coelho, Software, Brisbane, Avstralija)
XRD	...	X-ray powder diffraction (rentgenska praškovna difrakcija)

Simboli

Ry	. . .	Rydbergova konstanta; 1 Ry = 13.6056849587 eV
Å	. . .	Ångström; 1 Å = 0.1 nm
γ_{meja}	. . .	površinska energija meje
γ_{okolica}	. . .	površinska energija okolice
Δh	. . .	sprememba višine dvignjenega robu ali žlebiča
R_{wp}	. . .	utežni faktor ujemanja
R_{p}	. . .	faktor ujemanja celotnega profila uklonske slike
R_{Bragg}	. . .	faktor ujemanja intenzitet

Poglavje 1

Uvod

Področje nanostrukturnih raziskav začetnih stopenj faznih transformacij v mineralih je precej široko. V kristalih se le-te kažejo kot transformacijske ploskovne napake, ali kot bolje poznane, dvojčne, inverzne ali antifazne meje. Že od nekdaj je ta problem predstavljal velik izziv za raziskovalce, saj njegovo razumevanje omogoča spoznavati osnovne principe preoblikovanja mineralov. Prvi raziskovalci so predpostavljali, da je nastanek dvojčkov povezan z napako zloga, ki je morda celo kemijsko inducirana, vendar svojih hipotez takrat še niso mogli dokazati, saj bi to zahtevalo vpogled v zgradbo trdnih snovi na atomarnem nivoju (Hornstra, 1960; Carter *in sod.*, 1987; Tabata in Isshi, 1980; Fregola *in sod.*, 2005). Sodobni elektronski mikroskopi nam danes omogočajo tako neposreden vpogled v strukturo in kemijsko sestavo snovi. Dosedanje raziskave kažejo, da pri kristalizaciji ali preoblikovanju mineralov v določenem geokemijskem okolju ob danih termodinamskih pogojih v kristalih pride do nastanka kemijsko induciranih ploskovnih napak. Raziskave atomarne zgradbe transformacijskih strukturnih napak pa kažejo tudi, da so le-te dvorazsežnostni strukturni elementi, ki nukleirajo v nizkoindeksnih ravninah kristalov in se odlikujejo s popolnim strukturnim ujemanjem z gostiteljsko fazo. Transformacijske ploskovne napake tako vsebujejo strukturne in kemijske elemente binarne faze, ki obstaja med glavno fazo in dopantom, ter običajno nastanejo pod temperaturo nastanka binarne faze kot strukturna predhodnica te faze. Poleg tega je bilo ugotovljeno, da imajo te napake pomemben vpliv na rast kristalov, saj kristali s transformacijskimi napakami rastejo anizotropno in pretirano v ravnini meje in so termodinamsko stabilnejši celo od gostiteljske faze, zaradi česar so dvojčeni kristali v primerjavi z navadnimi bistveno uspešnejši pri rasti (Rečnik *in sod.*, 2001; Rečnik *in sod.*, 2011). Ta spoznanja in ugotovitve kažejo na to, da lahko dvojčke obravnavamo tudi kot transformacijske napake, ki predstavljajo začetno stopnjo strukturnega prehoda med dvema končnima fazama.

Namen predlaganega doktorskega dela je raziskati transformacijske napake in modulirane strukture mineralov v sistemu spinel ($MgAl_2O_4$)– hrizoberil ($BeAl_2O_4$), v katerem so predhodne raziskave pokazale, da bi lahko bil vzrok za nastanek dvojčkov in drugih moduliranih zlogov izmenjava Mg^{2+} z Be^{2+} na tetraedrskih mestih v spinelni strukturi (Daneu *in sod.*, 2007a). V okviru doktorskega dela sem raziskovala dvojčke in modulirane strukture v naravnih in sintetičnih kristalih. Spoznanja, ki sem jih pridobila na naravnih mineralih, sem upoštevala in uporabila za sintezo novih materialov s potencialno zanimivimi fizikalnimi lastnostmi. Poleg transformacijskih napak in modularnih struktur v tem sistemu sem raziskala tudi preraščanja med strukturno sorodnimi fazami.

Tema doktorskega dela z naslovom »Dvojčenje in politipizem v mineralih skupine spinel-hrizoberil« sega v področje nanostrukturnih raziskav induciranih berilijevih planarnih defektov, oz. dvojčkov v $MgAl_2O_4$ tipu spinela, kar predstavlja začetno fazo formacije sorodnih Be-Mg-Al oksidnih faz, kot na primer taaffeiti. Spinel ($MgAl_2O_4$) kot izhodiščna

faza je raziskana veliko širše in kristalizira v spinelni strukturi (AB_2X_4). V naravnem okolju je spinel znan kot mineral, ki je bil sekundarno odložen, oziroma naplavljen v aluvialnih peščenih ostankih. Kaj kmalu je zaradi svoje čudovite nežno rožnate do vijolične barve postal eden izmed pomembnejših poldragih kamnov. V začetku so ga ravno zaradi izredne podobnosti, tako po barvi kot tudi po visoki trdoti, zamenjevali s safirjem in rubinom. Zaradi večjega in širšega območja pojavljanja spinela v primerjavi s safirjem so ga preprodajalci velikokrat, namenoma ali tudi ne, prodajali kot dragi kamen (Brown, 1933; Iyer, 1953; Huges, 1997). Od takrat pa vse do danes je spinel še vedno visoko na seznamu znanih poldragih kamnov. Kasnejše raziskave minerala so pokazale tudi njegovo tehnološko uporabnost, in sicer zaradi izjemnih termičnih, mehanskih in optičnih lastnosti.

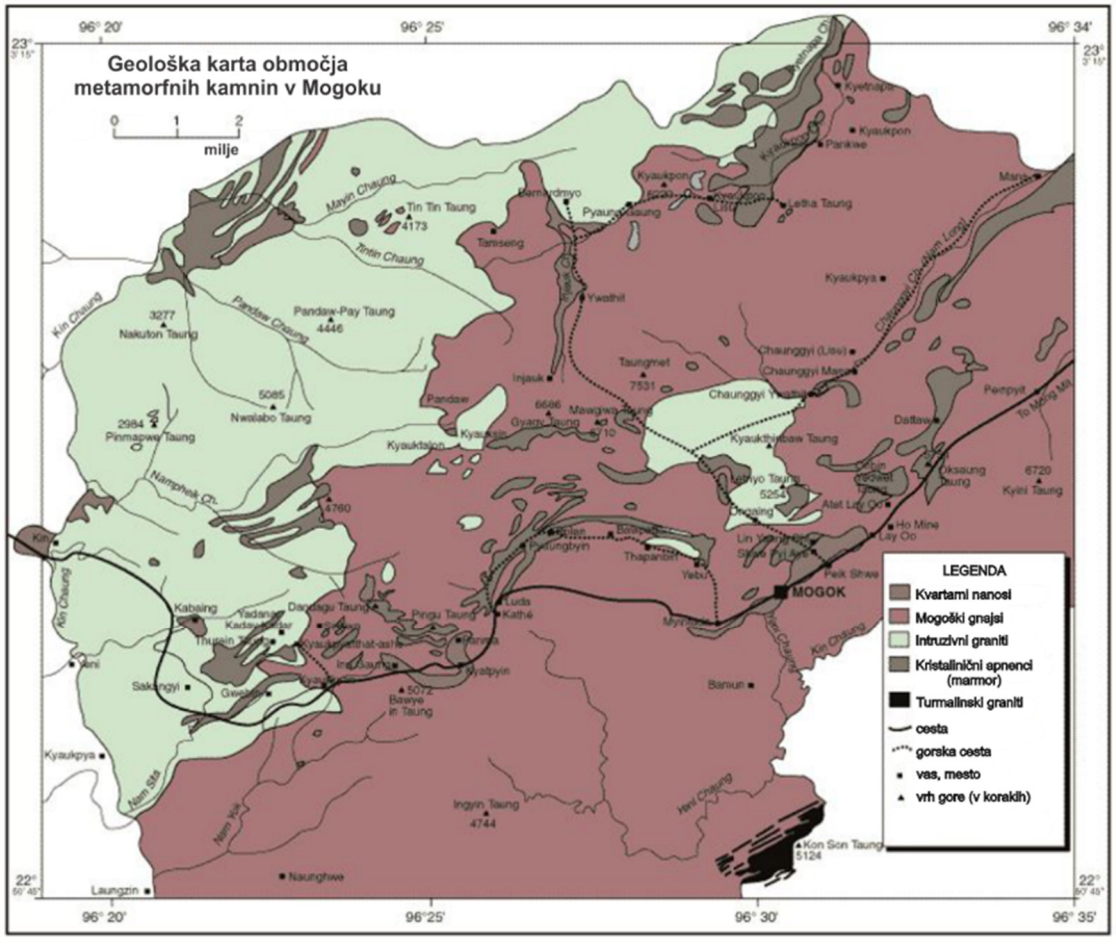
Spinelni kristali se v naravi pojavljajo kot samski kristali ali kot dvojčki po {111} ravninah. Takšen tip dvojčenja je poznan kot spinelni zakon dvojčenja, ki je pogost tudi v drugih kubičnih mineralih. Nedavno je bilo dokazano, da ima prisotnost planarnih defektov, kot je na primer dvojčna meja, inverzija ali antifazna meja, pomemben vpliv na rast kristalov, ter da ta tip defektov drastično vpliva na razvoj mikrostrukture polikristalnih keramičnih materialov (Rečnik *in sod.*, 2001; Rečnik *in sod.*, 2011; Rečnik in Daneu, 2012). Nedavne raziskave naravnih dvojčkov spinela iz Mogoka (Mjanmar) so ponudile številne posredne dokaze o možnem vzroku dvojčenja v spinelu zaradi prisotnosti berilija (Daneu *in sod.*, 2007a). Vgradnja berilija vpliva na lokalni zlog kisikovih atomov, tako da se namesto običajnega kubičnega gostega zloga (v nadaljevanju *ccp*-cubic close packing) razporeditve kisikovih atomov v spinelu le-ta na dvojčni meji lokalno uredi v heksagonalni zlog (v nadaljevanju *hcp*-hexagonal close packing), ki je osnovni element {111} dvojčne meje v $MgAl_2O_4$. Dvojčna meja ima identične kemijske in strukturne elemente kot ternarni Be-Mg-Al oksidi, t.i. taaffeitni-tip faz med dvema končnima členoma, spinelom in hrizoberilom (Anderson *in sod.*, 1951; Reeve *in sod.*, 1969; Chadwick *in sod.*, 1993; Armbruster, 2002; Schmetzer *in sod.*, 2005; Bernhard *in sod.*, 2008). Taaffeiti vsebujejo oba zloga, tako *ccp* kot *hcp*, njihova kristalna struktura pa je določena na osnovi rentgenske praškovne analize (v nadaljevanju XRD; X-ray powder diffraction). Razporeditev Mg, Al in Be kationov v teh strukturah še ni bila v celoti razrešena. Poleg dvojčkov v $MgAl_2O_4$ spinelu, poznamo tudi dvojčke v hrizoberilu ($BeAl_2O_4$), kjer pa je njihov vzrok nastanka še vedno neznan.

1.1 Spinel

Spineli ($MgAl_2O_4$) se v naravi tvorijo pri visokih temperaturah v vulkanskih in regionalno metamorfoziranih kamninah kot eden izmed mnogih mineralov. Proces nastajanja vključuje stik regionalnih kamnin, večinoma pas metamorfnih marmorjev in granitnih intruzij. Znano je, da se po večini spinel nahaja znotraj grobo kristaliziranih apnencev, kjer v značilnem forsteritno-diopsitnem marmorju (Harker, 1932) pri višji stopnji metamorfoze primarni amfibol rekristalizira v spinel. Naravni spinel nastopa v različnih barvnih odtenkih od rdeče, rožnate, vijolične, zelene, modre, rjave in celo črne. Barva spinela odraža vsebnost elementov (železo, kobalt, krom,…), ki jih zasledimo v okoljnih kamninah in se med rastjo vgrajujejo v sam kristal kot posledica različnih geokemijskih pogojev. Najbolj razširjena uporaba naravnega spinela je še vedno v industriji in v draguljarstvu.

Najlepše rubinsko-rdeče kristale spinela najdemo v Mogoku (Mjanmar) na področju znanem pod imenom »Mogok stone tract« (glej sliko 1). Mjanmar s svojo kompleksno geološko zgradbo velja za eno večjih nahajališč dragih kamnov na svetu. Začetki izkoriščanja dragih kamnov na tem območju segajo v leto 1597. Takrat je imela monarhija Burme (zdajšnjega Mjanmara) nadzor nad izkopavanjem dragih kamnov, ki je, kadar je kamen presegal določeno velikost, postala njegov lastnik. Kasneje, ko je Mogok prišel pod vladavino Velike Britanije (1886), so se spremenili tudi pogoji za ljudi na izkopih. Svetovno

znano območje »Mogok Stone Tract«, ki se v literaturi omenja v obdobju od leta 1887 do leta 1926 (Iyer, 1953; Keller, 1983), je poimenovano po nahajališču dragih kamnov na območju Mogoka. Opisi geologije območja segajo v leto 1913 (La Touche, 1913). V kasnejših letih, ko je bilo izkopavanje dragih kamnov eden glavnih virov zaslužka, pa je bila geologija območja za namene boljšega izkoristka nabora kamnov še izboljšana z geološkimi študijami številnih avtorjev (Brown, 1933; Iyer, 1953; Keller, 1983). Mogoški pas metamorfnih kamnin je zgrajen iz primarnih visokotemperaturnih metamorfnih gnajsov in skrilavcev, intruzivnih granitov s pegmatiti, ki so nosilci dragih kamnov, peridotitnih ultramafičnih kamnin in metamorfnih marmorjev z rubini in spineli (Huges, 1997). Marmorji so večinoma grobo zrnati s tipično čisto belo barvo, ki na nekaterih lokacijah dobi rumen ali rožnat odtenek. Vsebnost mineralov v marmorju je različna. Najbolj znani in najbolj iskani so marmorji z rubini in spineli, obstajajo pa tudi takšni z diposidom, flogopitom, kondroditom, skapolitom, titanitom, granatom in grafitom (Keller, 1983).



Slika 1:Geološka karta območja metamorfnih kamnin v Mogoku (Iyer, 1853).

Spineli se pojavljajo v marmorjih, ki so nastali kot rezultat kontaktne metamorfoze apnencev na stiku med indijsko in evrazijsko ploščo (Iyer, 1953). Drugod se pojavljajo v peščenih nanosih, kot na primer na Šrilanki (Jayatileke in Matsueda, 1992), v marmorjih v območju Badakšan v Afganistanu (Bowersox in Chamberlin, 1995), v marmorjih v Luc Yen v Vietnamu (Lapngamchana in Suthirat, 2009), peščenih nanosih območja Mahenge in Matombo v Tanzaniji (Yager, 2003), v marmorjih območja Tsav v Keniji (Pohl in

Horkel, 1980) in v peskih na območju Ilakaki na Madagaskarju (Pezzotta in Simmons, 2011).

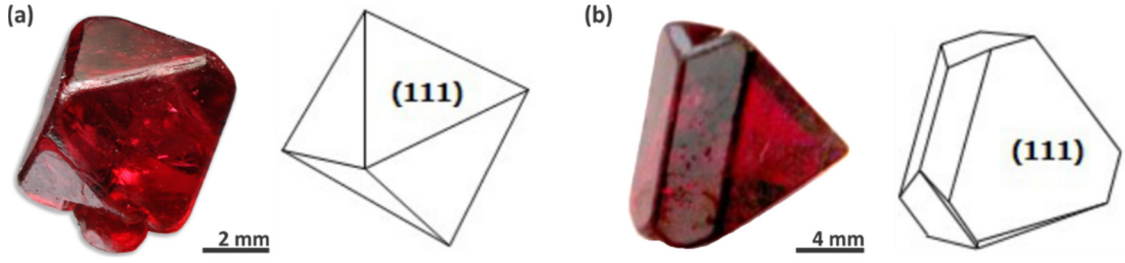
Spinel ($MgAl_2O_4$) in minerali, ki kristalizirajo v spinelnem strukturnem tipu so široko uporabni v več tehnoloških aplikacijah, in sicer, zaradi njihovih lastnosti, kot so visoka temperatura taljenja, visoka mehanska trdnost in kemijska stabilnost (glej Tabelo 1).

Tabela 1: Mehanske in fizikalne lastnosti spinela (Grimes, 1975).

mehanske in fizikalne lastnosti	vrednost
trdnost	7,5-8 (Mohsova lestvica)
gostota	3,58 g/cm^3
točka taljenja	2105°C
termična prevodnost (25°C)	20 W/m°C
koeficient termičnega raztezanja	$8{,}8 \cdot 10^{-6}$/°C

$MgAl_2O_4$ spinelna keramika se v industriji najpogosteje uporablja za izdelavo oblog v cementnih rotacijskih žarilnih pečeh, predvsem zaradi odlične temperaturne in kemijske stabilnosti, ter visoke odpornosti na korozijo žlindre (Wang in Muhammed, 1997; Bernhard *in sod.*, 2008). Ognjevarna spinelna keramika je pripravljena z metodo sintranja oksidov in/ali mešanic soli pri visoki temperaturi med 1450-1750°C. $MgAl_2O_4$ je zelo primeren tudi za izdelavo steklenih elementov, ki so izpostavljeni visokim napetostim (podmornice), dokaj razširjen je v optiki, kjer iz večjih kristalov spinela pripravijo tanke leče za visokoenergijske laserje. Zaradi dobre presevnosti v območju od UV (0,2 µm) do IR (5 µm) in visoke trdnosti je spinel dobra izbira za komercialna IR okna. Za te načine uporabe se uporablja monolitska plošča, narejena s stiskalnico pod pritiskom in pri povišani temperaturi ob dodatku LiF (Sanghera *in sod.*, 2009; Reimains in Klebbe, 2009). Druga področja uporabe $MgAl_2O_4$ keramike so utrjevanje vlaken (Glaubitt *in sod.*, 1997), keramični pigmenti (Koroleva, 2004), senzorji vlage (Laobuthee *in sod.*, 2000) in podobno.

V naravi se kristali spinela pojavljajo v dveh značilnih oblikah. Najpogostejši so idiomorfni oktaedrski kristali, včasih modificirani s ploskvami rombskega dodekaedra {110} in kocke {100}. Ponekod se pojavljajo tudi {111} dvojčki v obliki trigonalno sploščenih kristalov z značilnimi vpadnimi koti (Slika 2).



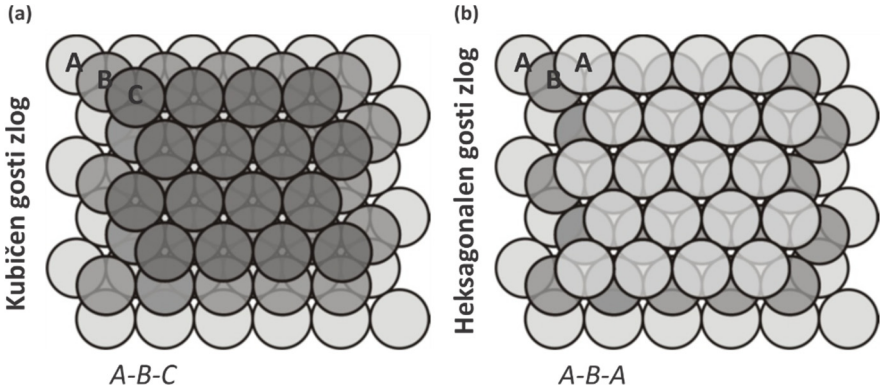
Slika 2: Kristali spinela iz Mogoka. (a) Samski kristal s tipičnimi (111) ploskvami oktaedra in (b) ploščat (111) dvojček.

Spinel z geometrijskega vidika kristalov spada v skupino mineralov z gostim zlogom, kjer je anionska podmreža s kisikovimi atomi razvrščena v kubični gosti zlog (*ccp*).

1.1.1 Gosti zlog

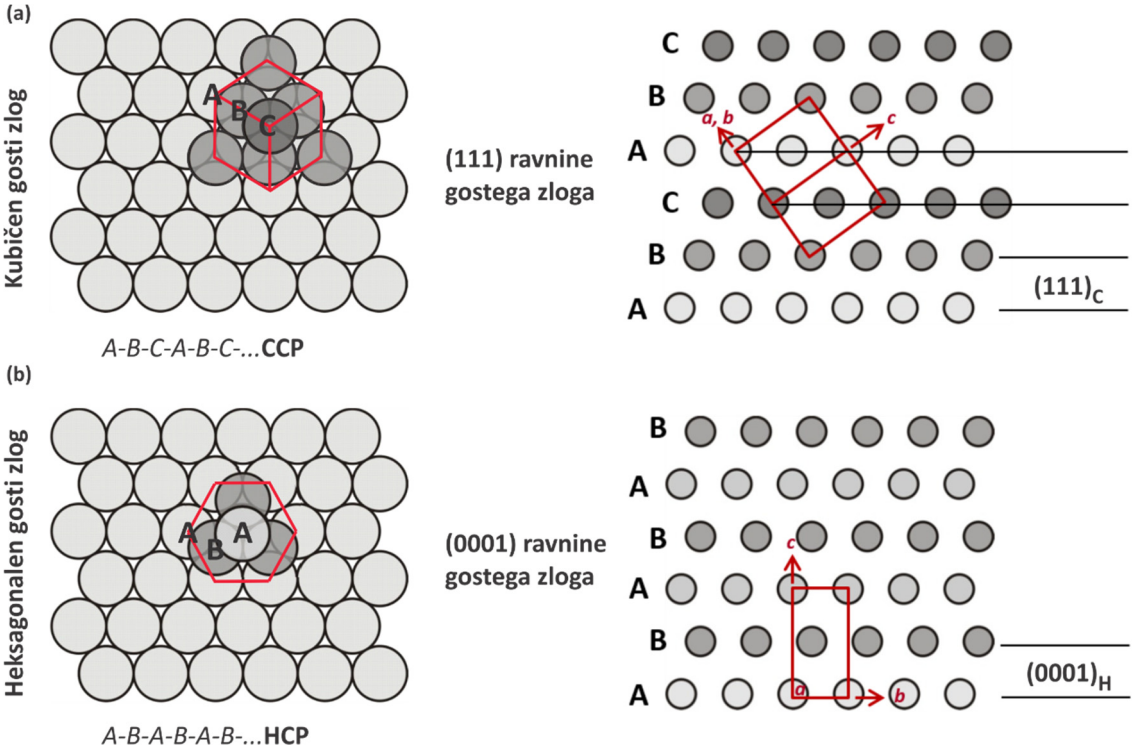
Atomi iste vrste (*npr.* kisikovi atomi) se v ravnini najgosteje uredijo tako, da ima vsak atom šest najbližjih sosedov. Kristali, pri katerih so osnovne ravnine urejene v gosto

pakirani zlog, se razlikujejo po načinu zlaganja le-teh v prostoru. Poznamo dva načina zlaganja, in sicer že omenjeni kubičen gosti zlog (*ccp*) in heksagonalen gosti zlog (*hcp*). Kubično zgradbo gostega zloga bom zaradi lažje predstave in jasnega pregleda razložila skupaj s heksagonalnim gostim zlogom (glej sliko 3). Zlog se začne z osnovno plastjo, to je gosto pakirana plast anionov (A). Naslednja gosto pakirana plast (B) se umesti med vrzeli, ki jih tvorijo anioni v spodnji plasti. Od načina umestitve tretje plasti (C) je odvisno, ali bo zgradba kubična ali heksagonalna. Torej, če se tretja gosto pakirana plast nadaljuje s C pozicijo je zlog kubičen (A-B-C), kadar pa se nadaljuje tako, da tretja plast zavzame pozicijo A pa dobimo heksagonalen zlog (A-B-A).



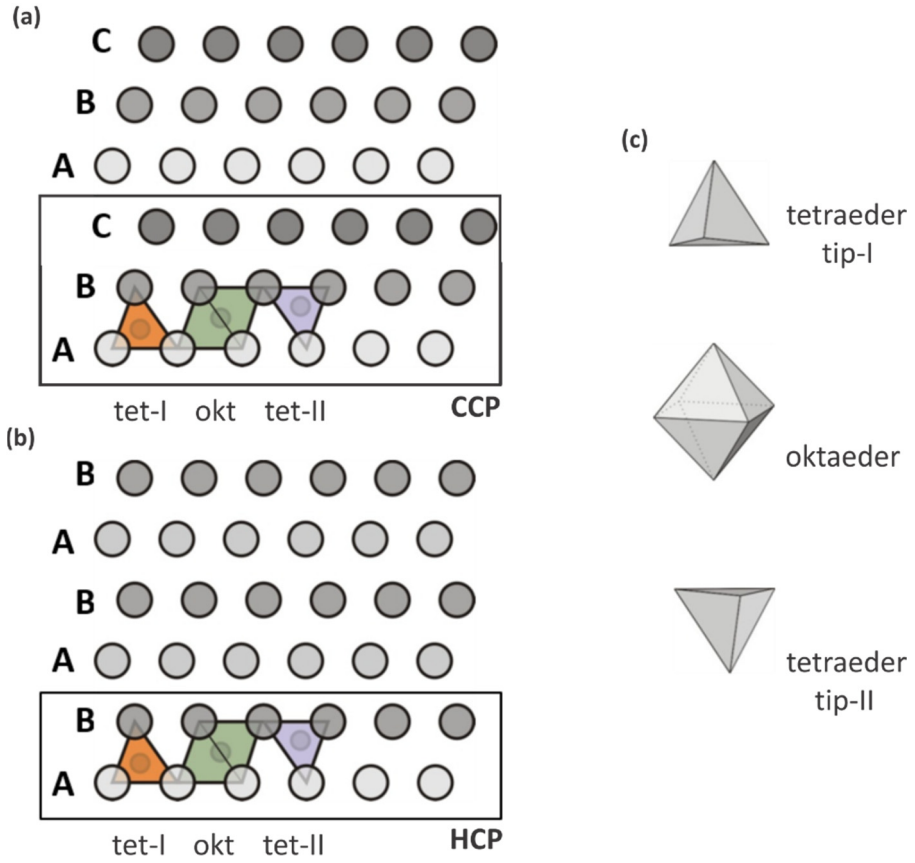
Slika 3: Urejanje anionske podmreže. (a) Kubičen gosto pakiran zlog (*ccp*) in (b) heksagonalen gosto pakiran zlog (*hcp*).

V kubičnem gostem zlogu urejena mreža tvori navidezno kocko z {111} ravninami gosto pakiranih plasti, medtem ko v heksagonalnem zlogu sledimo obliki heksagonov z (0001) gosto pakiranimi ravninami heksagonalne anionske podmreže (Slika 4). Kot je razvidno iz zgornjega opisa, so urejeni gosto pakirani zlogi dobili ime po urejanju anionskih plasti. Na isti sliki desno so predstavljene še osi kristalne mreže, in sicer smer a, b in c kubičnega gostega zloga, ter heksagonalnega gostega zloga.



Slika 4: Prostorsko urejanje anionske podmreže. (a) Urejanje kubičnega ABC gostega zloga v (111) ravnini z vrisanimi glavnimi kristalografskimi osmi in (b) urejanje heksagonalnega ABA gostega zloga v (0001) ravnini z vrisanimi glavnimi kristalografskimi osmi.

Prostor med anioni v vsaki od mrež ima enako število prostih mest ki jih lahko zasedajo kationi. Ti se v obeh zlogih v vmesnih prostorih kristalne mreže zapolnjujejo na različne načine in tako tvorijo različne tipe struktur. V spinelni strukturi se kationska mesta zapolnjujejo z oktaedrsko koordiniranimi kationi (Al^{3+}), ki zasedajo ½ prostih oktaedrskih praznin in tetraedrsko koordiniranimi kationi (Mg^{2+}), z ⅛ zasedenostjo prostih tetraederskih praznin za dosego stehiometrije 1:2:4 (Mg:Al:O). Tetraedersko koordinirani kationi se nadalje delijo še na dva tipa. Tetraedrski tip-I, pri katerem je tetraeder obrnjen navzgor, in tetraedrski tip-II, kjer je tetraeder obrnjen navzdol (Slika 5).



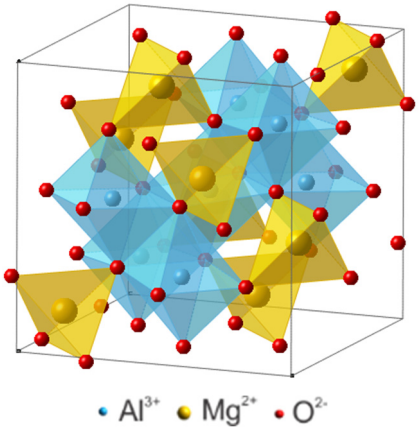
Slika 5: Trije načini zlaganja kationov znotraj (a) *ccp* in (b) *hcp* anionske podmreže. (c) Tetraedrsko koordiniran kation tipa I, oktaedrsko koordiniran kation in tetraedrsko koordiniran kation tipa-II.

1.1.2 Spinelni in olivinski strukturni tip

Spinel, taaffeit in prav tako hrizoberil spadajo v spineloidno skupino struktur, ki so definirane kot kombinacija *ccp* (spinelnih) in *hcp* (olivinskih) strukturnih sekvenc. Vsi spineloidi temeljijo na kubičnem gostem zlogu kisikove podmreže in imajo stehiometrijo A_2BO_4, ter vključujejo pomembne β- in γ-analoge heksagonalnega gostega zloga, kot je na primer olivinski tip strukture $(Mg,Fe)_2SiO_4$, kjer se obe plasti izmenjujeta tako, da kisikova podmreža tvori heksagonalni zlog (Price, 1983; Madon in Poirier, 1983).

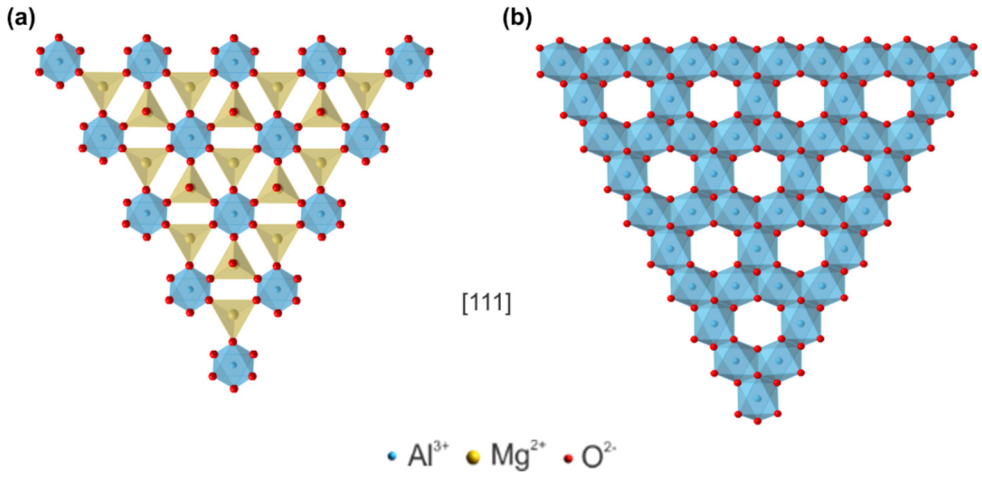
1.1.3 Spinelna struktura

Spinelno skupino mineralov zapišemo s splošno formulo AB_2X_4. Spinelna struktura je dobila ime po mineralu spinelu, $MgAl_2O_4$, ki kristalizira kot normalni spinel v kubičnem kristalnem sistemu prostorske skupine $Fd\bar{3}m$, z velikostjo osnovne celice: a = 8,0898 Å (Sickafus *in sod.*, 1999). V spinelu je anionska (kisikova) podmreža urejena v kubični gosti zlog. Znotraj kisikove podmreže Al^{3+} ioni zasedajo oktaedrska mesta, Mg^{2+} ioni pa tetraedrska mesta (Slika 6).



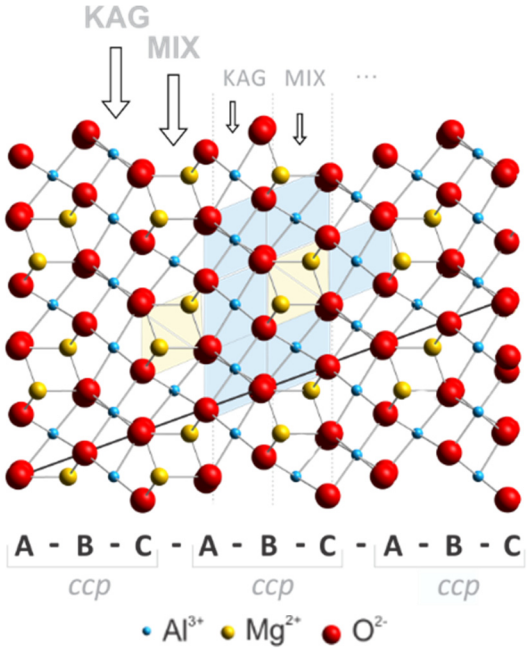
Slika 6: Struktura $MgAl_2O_4$ spinela (Sickafus *in sod.*, 1999). Rumena tetraedrska mesta zapolnjujejo Mg^{2+} ioni, medtem ko oktaedrska mesta Al^{3+} ioni.

V spinelni strukturi je prostih 96 mest med anioni, od katerih je 64 tetraedrskih in 32 oktaedrskih prostih mest. 64 tetraedrskih prostih mest je zasedenih z 8 kationi, kar predstavlja ⅛ zasedenosti, medtem ko je v primeru 32 oktaedrskih prostih mest s kationi zasedenih kar 16 mest in predstavlja ½ zasedenost. Znotraj anionske podmreže se vzdolž ⟨111⟩ smeri izmenjujeta dve značilni kationski plasti: (i) kagome in (ii) mešana plast (Slika 7). V mešani plasti (Hornstra, 1960) je ¼ od vseh oktaedrskih praznin zasedenih z Al^{3+} ioni, ¼ od vseh prostih tetraedrskih mest (tip-I in tip-II) pa je zasedenih z Mg^{2+}, medtem ko ostala mesta ostajajo prosta. V kagome plasti (Ilda, 1957) je od vseh prostih oktaedrskih mest zasedenih kar ¾ z Al^{3+} ioni, medtem ko tetraedrske praznine ostajajo nezasedene.



Slika 7: Dva tipa (111) plasti v spinelni strukturi. (a) Mešani tip ureditve kationov s tetraedrskimi Mg^{2+} in oktaedrskimi Al^{3+} ioni in (b) kagome tip z zasedenimi oktaedrskimi Al^{3+} ioni v [111] projekciji.

Periodično zaporedje kagome in mešane plasti v spinelni strukturi najlažje vidimo v [1$\bar{1}$0] projekciji. Plasti se izmenjujeta in ustvarjata *ccp* zlog kisikove podmreže (Slika 8).

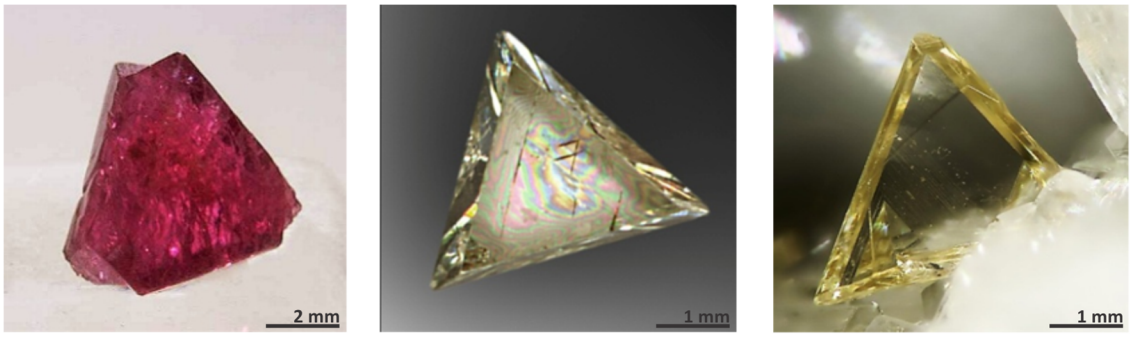


Slika 8: Kubični gosti zlog spinelne strukture z izmenjajočima kagome in mešane plasti v [$\bar{1}$10] projekciji. Oktaedrsko koordinirani Al^{3+} ioni so označeni modro, tetraedrsko koordinirani Mg^{2+} ioni pa rumeno. Temna črta za strukturo ponazarja kubičen zlog kisikove podmreže.

Kot zanimivost naj omenim, da je poimenovanje kagome plasti dobilo ime po tradicionalnem japonskem vzorcu tkanja z bombažem, kjer »kago« pomeni košara in »me« oči, kar ponazarja vzorec praznin v tkanih košarah (Nihon Kokugo Daijiten, 1988).

1.1.4 Spinelni zakon dvojčenja

V naravi se poleg posamičnih kristalov občasno, na redkih nahajališčih, pojavljajo tudi zdvojčeni kristali spinela. Zdvojčeni kristali so pogosto ploščati vzporedno z ravnino dvojčenja in imajo značilno trigonalno simetrijo. Opišemo jih lahko s 180° rotacijo okoli [111] osi in (111) ravnino dvojčenja. Ta tip dvojčenja se imenuje tudi »spinelni zakon dvojčenja« oz. »Spinel twin law« prav po dvojčkih v mineralu spinelu. Ta tip dvojčenja se pojavlja v številnih drugih kubičnih mineralih, kot so diamant, sfalerit, galenit in tudi nekatere plemenite kovine kot je zlato, platina in baker (Slika 9).

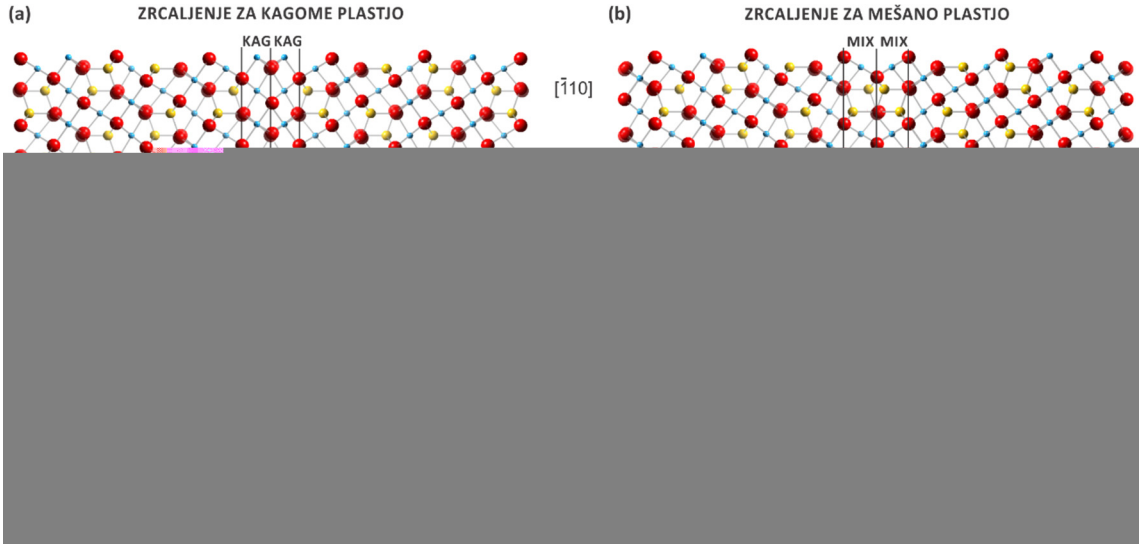


Slika 9: Primeri mineralov nastalih po spinelnem zakonu dvojčenja.

Študije atomarne ločljivosti, ki bi pojasnile lokalno atomarno strukturo in kemijo dvojčkov v spinelu in drugih mineralih, v katerih se ta tip dvojčenja pojavlja, do pred kratkim niso bile možne, saj analitska oprema, ki je bila na voljo, ni omogočala dovolj natančnega vpogleda v atomarno strukturo ploskovnih napak. Tako so ostala nerešena številna vprašanja v zvezi z vzrokom dvojčenja na atomarnem nivoju.

1.1.5 Literaturni pregled dvojčenja v $MgAl_2O_4$ spinelu

Do začetka mojega dela na tem področju je bilo opravljenih le nekaj študij dvojčenja v spinelu. Leta 1960 je Hornstra (Hornstra, 1960) predvidel različne možne modele zlogovnih napak in dvojčkov v $MgAl_2O_4$ spinelu. Za strukturo (111) dvojčkov je predlagal različne simetrijske operacije preko dvojčne ravnine tako na kationski (preko mešane ali kagome plasti) kot na anionski podmreži. Na osnovi kristalno-kemijskih argumentov je sklepal, da je verjetnejša simetrijska operacija na kisikovi podmreži. Po morfoloških značilnostih zdvojčenih kristalov je predlagal zrcaljenje kot eno izmed najbolj verjetnih simetrijskih operacij. Zrcaljenje bi lahko bilo tako za kagome kot za mešano plastjo, pri čemer dobimo dva različna modela (Slika 10). Ta operacija bi povzročila ponovitev istega tipa plasti od dvojčni meji, in sicer zaporedje dveh kagome (Slika 10a) ali dveh mešanih plasti (Slika 10b).



Slika 10: Zrcalno dvojčenje spinela na kisikovi podmreži. (a) Zrcaljenje kisikove podmreže s ponovitvijo dveh zaporednih kagome in (b) dveh zaporednih mešanih plasti v [$\bar{1}$10] in [11$\bar{2}$] projekciji (modela predelana po avtorjih Hornstra, 1960 in Daneu *in sod.*, 2007a).

Pri operaciji zrcaljenja za kagome plastjo, bi prišlo še do energetsko neugodnega deljenja ene ploskve Al-oktaedrov (face-sharing of octahedra) iz ravnin poleg dvojčne meje (Slika 11). Še več, zrcaljenje za mešano plastjo, bi poleg energetsko neugodnega deljenja ene ploskve Al-oktaedrov pripeljalo tudi do delitve ploskev polovice tetraedrov, kar pa je še bolj neugodno.

Slika 11: Prikaz energetsko neželene delitve skupne ploskve dveh poliedrov (Daneu *in sod.*, 2007a).

Zaradi tega je Hornstra predlagal še druge modele, ki nastanejo s 180° rotacijo na kisikovi podmreži na (111) ravnini (glej Sliko 12), kar pomeni, da je dvojčna os pravokotna na (111) ravnino vzdolž vektorja [111] in gre po 3- števni kubični osi kristala. S to simetrijsko operacijo ne pride do ponovitve dveh plasti ob dvojčni meji in se ohrani zaporedje kagome in mešanih plasti. Pri tej operaciji je predlagal dve varianti, in sicer model brez translacije vzdolž ravnine dvojčenja (Slika 12a) in model s translacijo (Slika 12b). Ta zamik je v strukturi viden samo v smeri [11$\bar{2}$], vendar s tem zopet pride do skupne ploskve nekaterih oktaedrov vzdolž dvojčne meje.

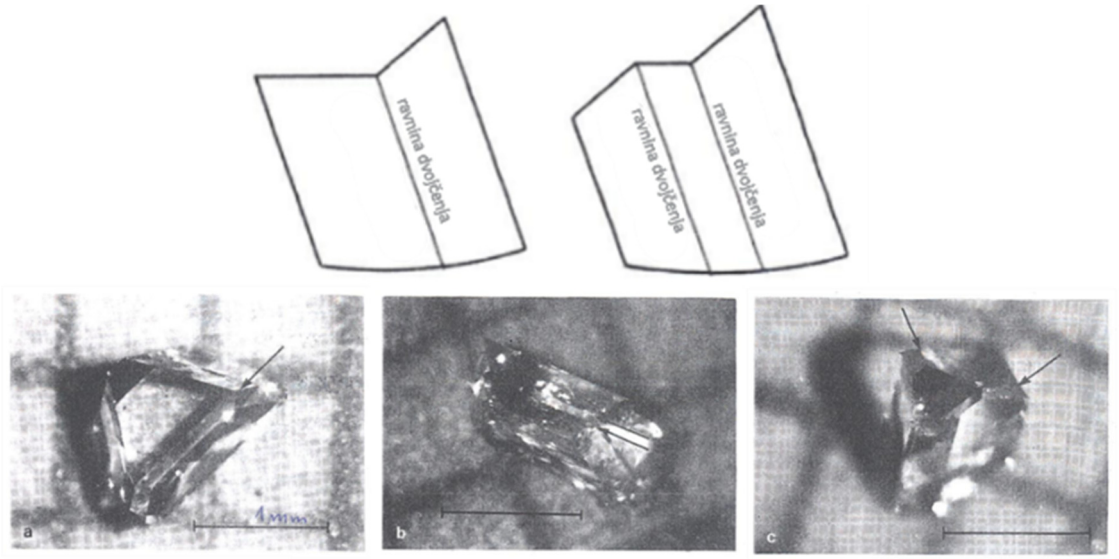


Slika 12: Dvojčenje spinela z rotacijo na kisikovi podmreži. (a) 180° rotacija kisikove podmreže z neprekinjeno urejeno sekvenco kagome in mešane plasti in (b) 180° rotacija kisikove podmreže z dodatnim zamikom dvojčne meje vzdolž [101] osi v $[\bar{1}10]$ in $[11\bar{2}]$ projekciji (modela predelana po avtorjih Hornstra, 1960 in Daneu *in sod.*, 2007a).

Vsem modelom je skupno to, da preko dvojčne meje tvorijo heksagonalni zlog na kisikovi podmreži (-A-B-A-), ki prekine kubično urejeno kisikovo podmrežo (-A-B-C-) v spinelni strukturi. Zaradi heksagonalnega gostega zloga preko dvojčne meje je Hornstra še predlagal, da bi lahko bilo dvojčenje v spinelu povezano s prisotnostjo mineralov s heksagonalno strukturo in kot možnega kandidata predlagal magnezijev silikat olivin ($MgSi_2O_4$), saj je tako kot spinel prisoten v metamorfnih kamninah. Študija Hornstre je bila izključno teoretična, nobeden od predlaganih modelov ni bil takrat eksperimentalno potrjen, saj bi to zahtevalo karakterizacijo na atomarnem nivoju.

Eksperimentalno študijo dvojčenja v spinelu so izvedli Carter *in sod.*, (1987). Postavili so dvanajst strukturnih modelov z dvojčno mejo vzporedno z {111} ravninami in primerjali simulacije visokoločljivostnih slik postavljenih modelov z eksperimentalnimi slikami. Pravega modela dvojčka v spinelu zaradi preslabe ločljivosti elektronskih mikroskopov niso mogli potrditi.

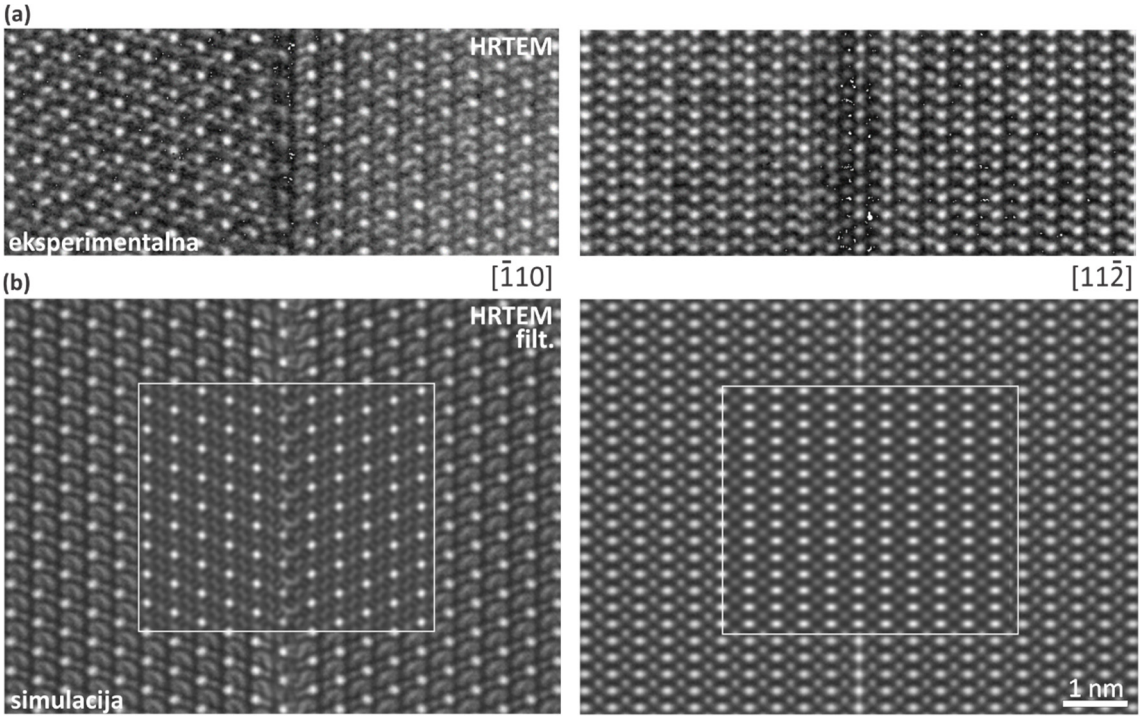
Eno izmed prvih eksperimentalnih študij nastanka (111) dvojčkov v spinelu sta izvedla Tabata in Isshi (1980), ki sta sledila predvidevanju Hornstre (1960), da lahko prisotnost minerala s heksagonalno strukturo sproži lokalno motnjo v kubičnem zlogu ter s tem nastanek spinelnih dvojčkov (Tabata in Isshi, 1980). Na osnovi te hipoteze sta z rastjo kristalov v fluksu uspešno sintetizirala dvojčke spinela z dodatkom hrizoberila ($BeAl_2O_4$), kjer je kisikova podmreža heksagonalno (*hcp*) urejena. Poleg enostavnih kontaktnih dvojčkov sta opazila tudi kompleksnejše, zaporedne in ciklične dvojčke (Slika 13). Poskusa z $MgSi_2O_4$ nista opravila, pri čemer nista izključila možnosti, da bi dvojčenje v spinelu lahko povzročil tudi olivin, kot je predlagal Hornstra (1960).



Slika 13: Sintetični spinelni dvojčki po članku Tabata in Isshi, 1980 s priloženima ilustracijama (levo) enostavnega in (desno) kompleksnega dvojčenja v spinelu.

Precej kasneje je bila objavljena študija morfologije naravnih dvojčkov iz Mogoka (Mjanmar), v kateri so Fregola *in sod.* (2005) na osnovi rentgenske topografije predlagali, da dvojčki v spinelu nastanejo v začetni stopnji rasti (nukleacija) z naključnim zraščanjem kristalov v dvojčni orientaciji. Tako bi lahko nastali tako enostavni kot tudi kompleksnejši dvojčki.

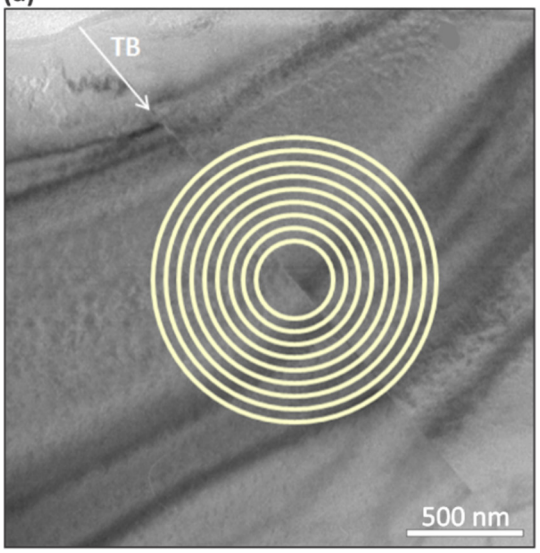
Le malo kasneje so Daneu *in sod.*, (2007a) na spinelnem (111) dvojčku z iste lokacije opravili analizo strukture in kemijske sestave dvojčne meje na atomarnem nivoju. Z uporabo metod elektronske mikroskopije (TEM), kot so visokoločljivostna TEM (HRTEM), analiza kemijske sestave z energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS) in visokoločljivostna vrstična TEM (HAADF-STEM) so analizirali dvojčno mejo v dveh nizkoindeksnih orientacijah, ter na podlagi rezultatov predlagali strukturni model dvojčka. Primerjava eksperimentalnih HRTEM slik s simulacijami različnih modelov je pokazala, da je dvojček 180° rotacija okoli [111] osi na kisikovi podmreži kar pomeni, da je dvojčna os normala na (111) ravnino. Slika 14 prikazuje primerjavo eksperimentalnih HRTEM slik dvojčne meje in HRTEM simulacije v $[\bar{1}10]$ in $[11\bar{2}]$ orientacijah za model, kjer so tetraedrske intersticije ob dvojčni meji zasedene z Mg^{2+} ioni. Te HRTEM slike vsebujejo le strukturno, ne pa tudi kemijske informacije.



Slika 14: Primerjava (a) eksperimentalne HRTEM slike (b) s filtrirano HRTEM simulacijo dvojčne meje v $[\bar{1}10]$ in $[11\bar{2}]$ smeri (Daneu *in sod.*, 2007a).

Študijo kemijske sestave vzdolž dvojčne meje in njene okolice so opravili z uporabo posebne metode, ki so jo predhodno razvili v sodelovanju s Thomasom Waltherjem z Univerze v Bonnu za analizo inverznih mej v cinkovem oksidu (Walther *in sod.*, 2005) in za katero so avtorji pokazali, da daje zelo natančne in točne rezultate pri analizi kemijske sestave različnih tipov mej (koherentne meje, meje med zrni). Princip metode je zajem EDS spektrov z različnimi premeri koncentričnega snopa na istem mestu na meji (Slika 15). Iz grafa odvisnosti med razmerjem intenzitet elementa v okolici (v tem primeru Al) in na meji (Mg) ter premerom snopa se iz naklona premice določi arbitrarna debelina plasti, ki jo zasedajo elementi na meji. V tem primeru (111) dvojčka v spinelu se je pokazalo, da ni elementa, ki bi imel povišano vsebnost le vzdolž dvojčne meje, je pa analiza pokazala, da na dvojčni meji manjka ena plast magnezijevih atomov, kar je samo po sebi sprožilo vprašanje; kaj bi lahko bilo na magnezijevih mestih namesto magnezija?

(a)

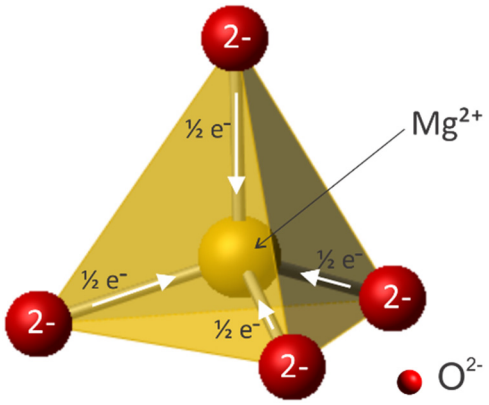


(b)

r_i (nm)	C_{Mg} (%)	C_{Al} (%)
2.9	13.47 (8)	28.11 (8)
6.6	13.79 (8)	28.13 (7)
11.5	13.76 (8)	28.11 (7)
18.8	13.89 (8)	28.13 (7)
25.2	13.84 (8)	28.12 (8)
36.3	13.91 (8)	28.11 (7)
54.8	13.89 (8)	28.13 (8)
73.4	13.95 (8)	28.10 (8)
Twin avr	**13.81** (8)	**28.12** (8)
Bulk avr	**14.04** (14)	**28.11** (13)
Sp 1	14.05 (14)	28.13 (13)
Sp 2	14.09 (14)	28.06 (13)
Sp 3	14.07 (14)	28.10 (13)
Sp 4	14.01 (14)	28.11 (13)
Sp 5	13.99 (14)	28.15 (13)

Slika 15: Metoda CEP/EDS po Walther *in sod.*, 2005. (a) Primer uporabe CEP/EDS metode preko dvojčne meje na eksperimentalni TEM sliki. (b) Natančne meritve dvojčne meje z zaznanim pomanjkanjem magnezija na dvojčni meji (Daneu *in sod.*, 2007a).

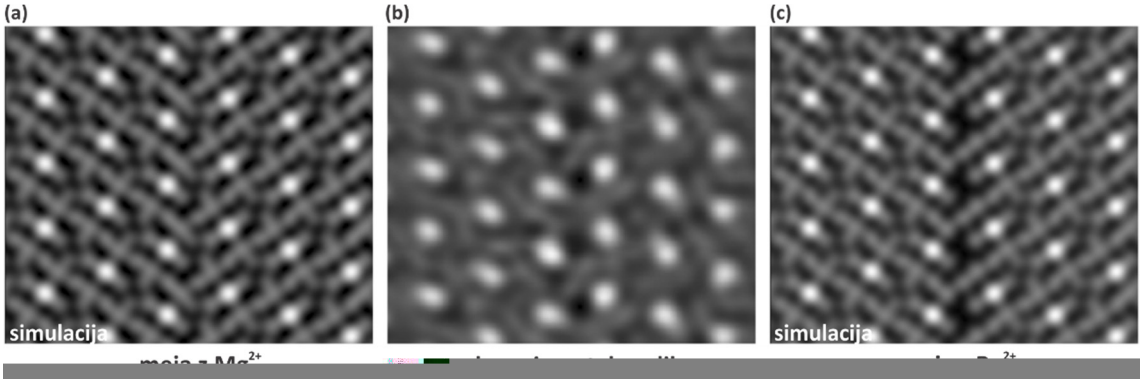
Po Paulingovem pravilu elektronevtralnosti v ionskih kristalih (Pauling, 1948) bi Mg^{2+} na tetraedrskih mestih v spinelni strukturi moral biti nadomeščen bodisi s kationom z istim nabojem bodisi kompenziran z enakovrednim številom vrzeli v anionski podmreži (glej sliko 16). Avtorji so kot verjetnejšo možnost predlagali nadomeščanje Mg^{2+} ionov z elementom enakega naboja in ker EDS analiza ni zaznala obogatitve z nekim drugim elementom, so na podlagi predhodnih rezultatov Tabate in Isshija (1980) predlagali, da bi ta element lahko bil berilij (Be^{2+} ion), element z nizkim atomskim številom (Z), ki ga z EDS metodo ni možno zaznati.



Slika 16: Paulingov princip elektronevtralnosti. Skica prikazuje tetraedrsko intersticijo v spinelni strukturi, kjer vsak O^{2-} ion prispeva ½e^- na intersticijsko mesto, ki ga kompenzira kation (Mg) z nabojem 2+.

Omeniti velja še primer tako imenovanih inverznih spinelov, kjer Paulingov princip elektronevtralnosti ne velja. V tem primeru gre za zamenjavo dvovalentnih in trovalentnih ionov v inverzni spinelni strukturi. Vsa tetraederska mesta, katera so v normalnem spinelu zasedena z Mg^{2+} ioni, zamnejajo Al^{3+} ioni. Na oktaederskih mestih pa polovica oktaedrskih mest ostane zasedenih z Al^{3+}, medtem ko ostalo polovico zamenjajo Mg^{2+} ioni.

Mejo so nato analizirali še z HAADF-STEM metodo, ki da kemijsko informacijo na atomarnem nivoju. V eksperimentalnih HAADF-STEM slikah meje so zaznali temnejši kontrast na mestih, ki ustrezajo tetraedrskim intersticijam tik ob dvojčni meji (Slika 17b). Eksperimentalno sliko so primerjali s simulacijami dvojčne meje, pri čemer so v modelih postavili na ta mesta magnezijeve oz. berilijeve atome. Simulacija na sliki 17a je simulacija modela dvojčka z atomi magnezija v tetraedrskih mestih vzdolž dvojčne meje, na sliki 17c strani pa je simulacija modela, kjer so ta mesta zasedena z atomi berilija. Model z beriliji bolj ustreza eksperimentalni sliki, saj so pri tej simulaciji bolje reproducirana temna mesta ob meji.



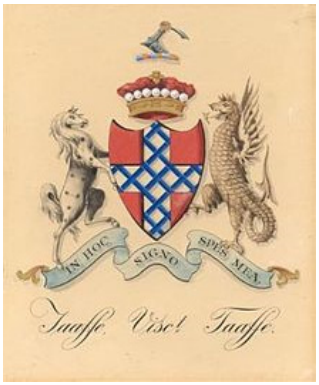
Slika 17: Visokoločljivostna HAADF-STEM analiza (111) dvojčne meje spinela. (b) Eksperimentalna slika dvojčne meje s primerjavo (a) simulacije modela (111) dvojčka z Mg in (c) simulacije modela (111) dvojčka z Be. Temnejši kontrasti vzdolž dvojčne meje kažejo na prisotnost lahkega elementa (Be?) v spinelu (Daneu *in sod.*, 2007a).

Naslednji pomemben namig, da je dvojčenje v spinelu povezano s prisotnostjo berilija je obstoj ternarnih Be-Mg-Al oksidov med obema končnima fazama, spinelom in hrizoberilom. Zlog preko dvojčne meje v kubičnem (*ccp*) spinelu je lokalno heksagonalen (*hcp*) in kot takšen vsebuje strukturni element, ki ga opazimo v heksagonalnem analogu spinela, hrizoberilu ($BeAl_2O_4$). V hrizoberilu kisikova podmreža v celoti sledi *hcp* zlogu, aluminijevi kationi zasedajo oktaedrska mesta (isto kot v spinelu), berilijevi pa tetraedrska (kot magnezijevi atomi v spinelu). V strukturi hrizoberila tako sledimo podobnim strukturnim elementom vzdolž [001] osi kot vzdolž analogne [111] smeri v spinelu. Kombinacijo strukturnih elementov obeh faz, kubičnega spinela in heksagonalnega hrizoberila vsebujejo ternarne Be-Mg-Al faze, ki jih obravnavamo pod skupnim imenom taaffeiti. To so vmesne modulirane faze, pri katerih se periodično zamenjujeta *ccp* in *hcp* zlog ter ustrezna zasedenost tetraedrskih mest z magnezijem oz. berilijem (glej sliko 18). Taaffeite zapišemo s splošno formulo $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$.

1.2 Taaffeiti-homologne faze v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3

Taaffeiti so ternarne faze v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3, ki vsebujejo strukturne elemente obeh končnih binarnih faz, spinela in hrizoberila. Za taaffeite je značilno, da se pojavljajo v različnih modulacijah, oziroma politipih, za njih velja splošna formula $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$, kjer y predstavlja *ccp* spinelni blok in x *hcp* hrizoberilni blok.

Prvi primerek taaffeita je leta 1945 na Šrilanki po naključju odkril grof Edward Charles Richard Taaffe (1898-1967), sicer draguljar iz Dublina, po katerem je kasneje mineral oz. skupina mineralov dobila svoje ime. Grof je pripadal družini Taaffe vikontskega porekla (»vikont« predstavlja angleško plemiško stopnjo med grofom »*ang. earl*« in baronom »*ang. baron*«). Grb družine je prikazan na sliki 19.



Slika 19: Grb oblasti družine Taaffe (Enciklopedija Britannica).

Grof Taaffe je bil ob razvrščanju primerkov različnih mineralov sprva prepričan, da ima opravka s spinelom, pri merjenju lastnosti enega od njih pa je postal pozoren, kajti kristal se je od spinela razlikoval po tem, da je bil izrazito dvolomen. Posvetoval se je z gemologom dr. Andersonom (Anderson, 1951; Anderson *in sod.*, 1951), ki je ugotovil, da primerek ni spinel, ampak nek drug mineral. Kasneje je Anderson opravil dodatne analize vzorca, izmeril je njegove optične lastnosti, gostoto in trdoto, opravil je strukturno analizo z rentgensko difrakcijo ter analizo kemijske sestave in izkazalo se je, da gre za nov, do takrat še nepoznan Be-Al-Mg oksid z nekaj železa, ter predlagal njegovo formulo $Be_4Mg_4Al_{16}O_{32}$.

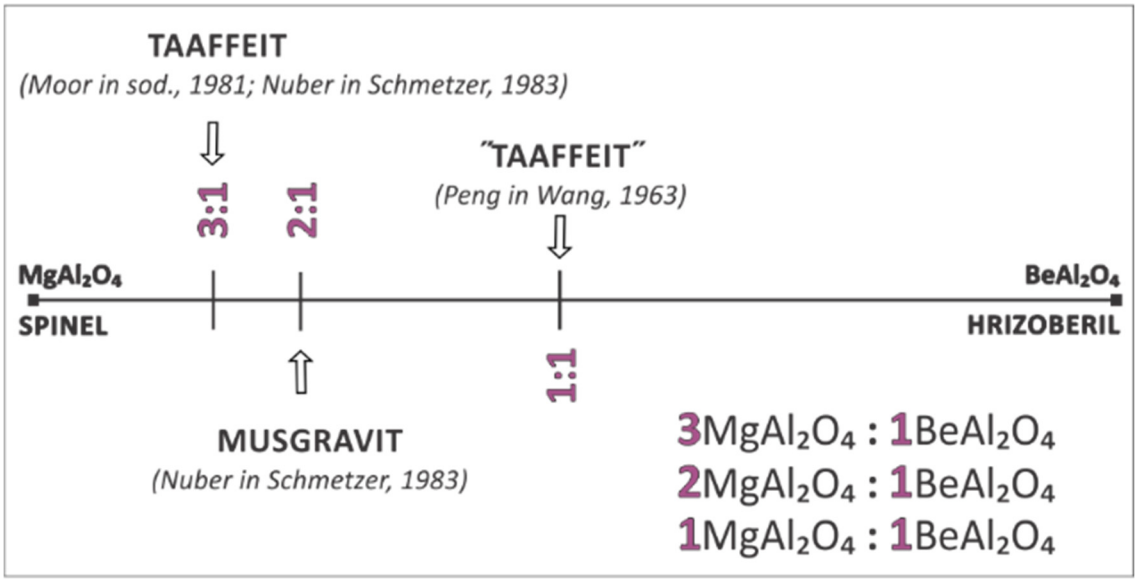
Večina taaffeitov izvira iz Šrilanke, kjer so bili najdeni v otočnih naplavinah. Podobno kot spinel se pojavljajo v metasomatskih in visoko metamorfoziranih kamninah skupaj s spinelom, hrizoberilom in safirjem. Lokacije nahajališč mineralov taaffeitne skupine so območje Ratnapura znotraj NiriellaVillage na Šrilanki (Anderson *in sod.*, 1951; Abduriyim *in sod.*, 2008), Hsianghualing na Kitajskem (Peng in Wang, 1963; Beus, 1966), Musgrave Ranges v Avstraliji (Hudson *in sod.*, 1967), vzhodna Sibirija, USSR (Kozhevnikov *in sod.*, 1975), Pitkäranta, Karelia, USSR (Nefedov *in sod.*, 1977) na delih gorske verige južne Avstralije (Teale, 1980), Casey Bay znotraj Enderby Land na Antarktiki (Grew, 1981; Schmetzer, 1983), v Kimito območju na Finskem (Burke in Lustenhouwer, 1981), na severovzhodu Grenlandije (Chadwick *in sod.*, 1993), Tunduru na Tajskem (Schmetzer *in sod.*, 2007) in v Stubenbergu na avstrijskem Štajerskem (Bernhard *in sod.*, 2008). Pojavljajo se kot produkt metasomatoze spinela v žilah in večkratno metamorfoziranih dolomitnih marmorjih (Bernhard *in sod.*, 2008). Taaffeiti se pojavljajo tudi epitaksialno na spinelu. Na lokaciji Korelia v Rusiji, so bila najdena epitaksialna preraščanja spinela in taaffeita (Schmetzer, 1983), podobne primere pa najdemo tudi na nahajališču Mogok v Mjanmaru.

V naravi so kristali mineralov iz skupine taaffeitov izjemno redki in zato zelo dragoceni. Njihova redkost in lepota predstavljata velik potencial v draguljarstvu (Slika 20). Do sedaj je bilo odkritih samo nekaj kristalov, kajti večina jih je bila prvotno zmotno identificiranih in zamenjanih s spinelom.



Slika 20: Kristal taaffeita heksagonalne oblike iz Šrilanke.

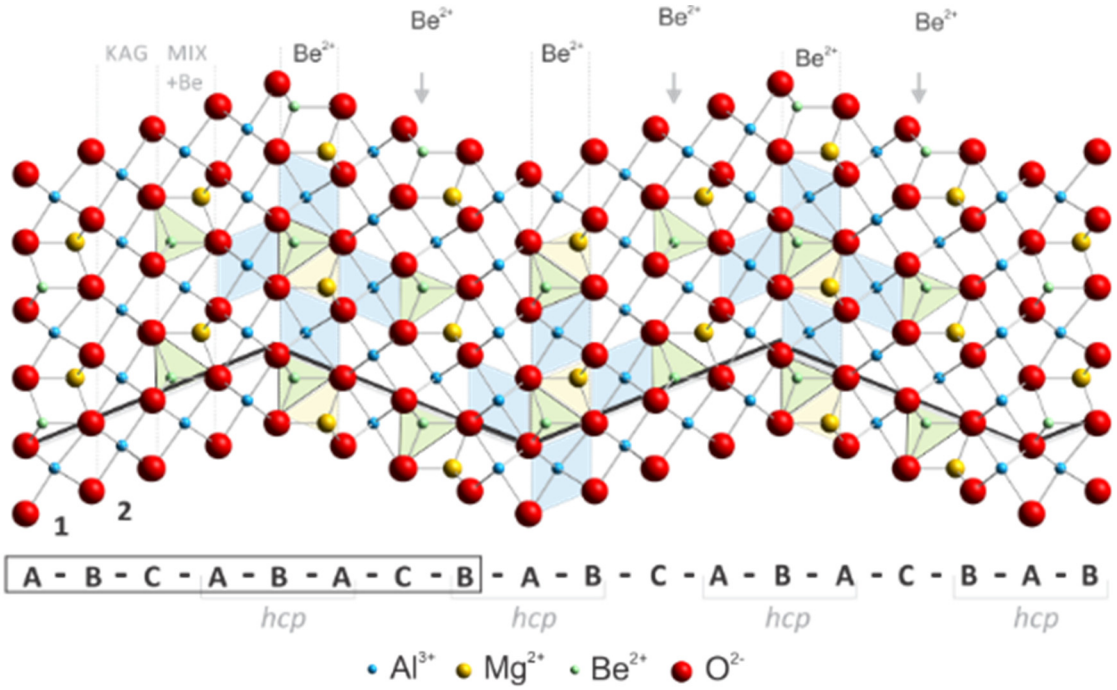
V skupini taaffeitov so raziskovalci do sedaj poročali o treh fazah: $BeMgAl_4O_8$, $BeMg_3Al_8O_{16}$ in $BeMg_2Al_6O_{12}$, ki vsebujejo elemente spinela (*ccp*) in hrizoberila (*hcp*) v različnih razmerjih (Slika 21). Prvi znan »taaffeit« po avtorjih Peng in Wangu (1963) vsebuje enako razmerje spinela in hrizoberila, zapisano kot $1MgAl_2O_4$:$1BeAl_2O_4$. V naslednjih dveh, musgravitu in taaffeitu avtorjev Nuberja in Schmetzerja (1983), ter Moora s sodelavci (1981), pa se razmerje poveča napram spinelu, kar v musgravitu zapišemo kot $2MgAl_2O_4$:$1BeAl_2O_4$ in v taaffeitu kot $3MgAl_2O_4$:$1BeAl_2O_4$.



Slika 21: Razmerje med spinelom ($MgAl_2O_4$) in hrizoberilom ($BeAl_2O_4$) v taaffeitu ($BeMg_3Al_8O_{16}$), musgravitu ($BeMg_2Al_6O_{12}$) in 'taaffeitu' ($BeMgAl_4O_8$).

1.2.1 $BeMgAl_4O_8$

Prva avtorja, ki sta raziskovala kristalno strukturo $BeMgAl_4O_8$ faze, sta bila Peng in Wang (1963). Mineralu sta določila heksagonalno prostorsko skupino $P6_3mc$ in kristalografske osi a = 5,72 Å in c = 18,38 Å. Struktura te faze naj bi bila vzdolž [001] smeri zgrajena iz dveh tipov plasti: prva (1) je plast z atomi aluminija na oktaedrskih mestih, ter z atomi magnezija in berilija na tetraedrskih mestih (mešana plast; Al_{okt}-Be_{tetI}-Mg_{tetII}), druga plast je klasična kagome plast (2), kot jo najdemo tudi v spinelu in vsebuje le atome aluminija, ki zasedajo oktaedrska mesta (kagome plast; Al_{okt}) v značilnem kagome vzorcu. Struktura s tema dvema strukturnima elementoma sledi zaporedju 1-2-1-2-1-2-1-2. Obe kationski plasti pa se izmenjujeta znotraj anionske podmreže kisikovih atomov, ki v tej fazi ustvarja ponavljajoče zaporedje osmih plasti (A-B-C-A-B-A-C-B) (Slika 22).



Slika 22: Strukturni model $BeMgAl_4O_8$ taaffeita po predlogu avtorjev Peng in Wang (1963). Poliedri ponazarjajo tetraedrska (Be^{2+}zelena in Mg^{2+} rumena) in oktaedrska (Al^{3+} modra) mesta preko *hcp* zloga. Be^{2+} ioni, v mešani plasti zasedajo tetraedrska mesta v *hcp* in *ccp* zlogu. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

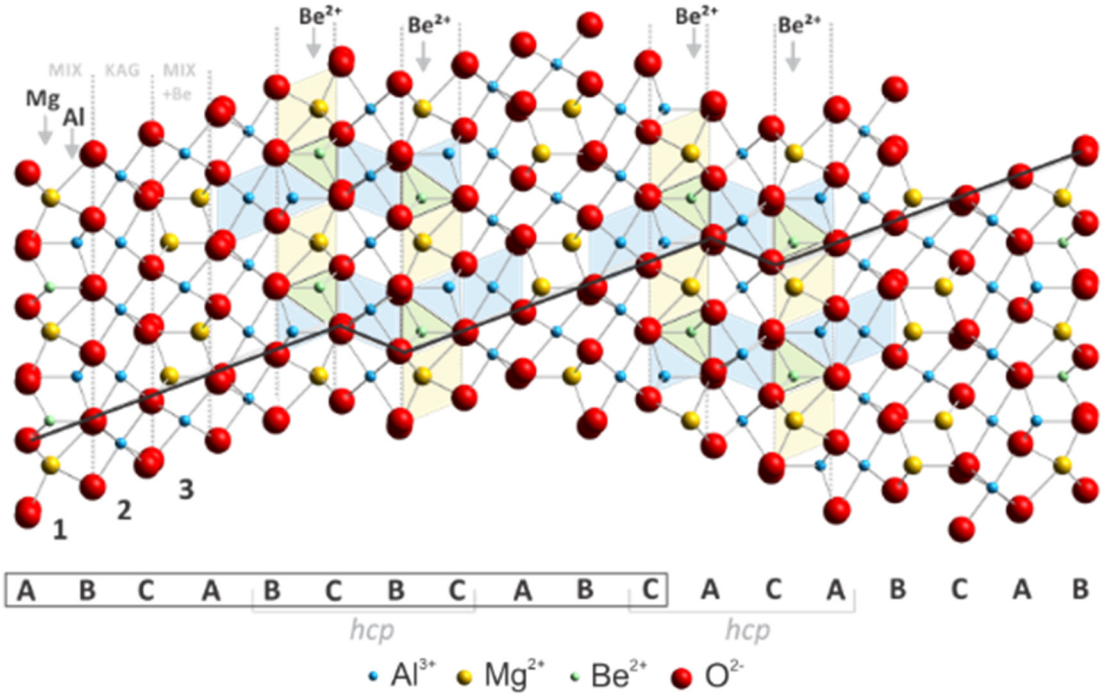
Na modelu lahko opazimo periodični heksagonalni zlog, ki se pojavi pred plastjo berilijevih atomov in je podoben načinu gradnje strukture (111) dvojčne meje v spinelu. Po drugi strani pa struktura taaffeita vsebuje tudi kubični zlog na naslednji plasti z berilijevimi atomi, kjer bi sicer logično pričakovali heksagonalni zlog, vendar sta avtorja Peng in Wang postavila Be tudi v kubični blok (Slika 22). Taaffeit $BeMgAl_4O_8$ so samo omenjali že nekateri drugi avtorji (Geller *in sod.*, 1946; Anderson *in sod.*, 1951).

1.2.2 Musgravit $BeMg_2Al_6O_{12}$

Zelo redek mineral iz skupine taaffeitov je musgravit, ki je bil odkrit leta 1967 vzdolž gorske verige Musgrave Range v južni Avstraliji (Hudson *in sod.*, 1967). Zaradi podobnosti s taaffeitom so po vsej verjetnosti še vedno številni poldragi kamni, ki so bili deklarirani kot taaffeit, verjetno musgraviti. Kot zanimivost naj omenim, da je bilo ugotovljeno, da je kar 10-15% taaffeitov iz območja Tunduru v Tanzaniji pravzaprav musgravitov (Burford, 1998).

Strukturo musgravita s formulo $BeMg_2Al_6O_{12}$, sta prva določila Nuber in Schmetzer (1983). Določila sta romboedrično prostorsko skupino $R\bar{3}m$ in kristalografske osi a = 5,68 Å in c = 41,1 Å.

Tudi strukturo musgravita lahko opišemo z izmenjavanjem *ccp* in *hcp* urejene kisikove podmreže, ter z izmenjavanjem kagome in mešanih plasti znotraj le-te. Zaporedje kisikove podmreže pri tej fazi je A-B-C-A-B-C-B-C-A-B-C, znotraj katere se plasti kationov izmenjujejo v tem značilnem zaporedju. Prva kationska plast (1) je podobna prejšnji strukturi (Slika 22), vendar v tem primeru atomi aluminija zasedajo tetraederska mesta skupaj z berilijevimi atomi, medtem ko magnezijevi atomi zasedajo oktaederska mesta (mešana plast; Mg_{okt}-Be_{tetI}-Al_{tetII}). Druga plast (2) je kagome aluminijeva plast (Al_{okt}) in tretja plast (3) je plast, kjer so atomi aluminija na oktaedrskih mestih in atomi magnezija na tetraedrskih mestih (mešana plast; Al_{okt}-Mg_{tetI}-Mg_{tetII}). Struktura z naštetimi strukturnimi elementi sledi zaporedju 1-2-3-2-1-2-1-2-3-2-1. Struktura $BeMg_2Al_6O_{12}$ je prikazana na sliki 23. Velja omeniti, da v tem predlaganem modelu Al in Mg kationi zasedajo tako oktaedrska kot tudi tetraedrska mesta, kar bo potrebno preveriti z dodatnimi raziskavami.

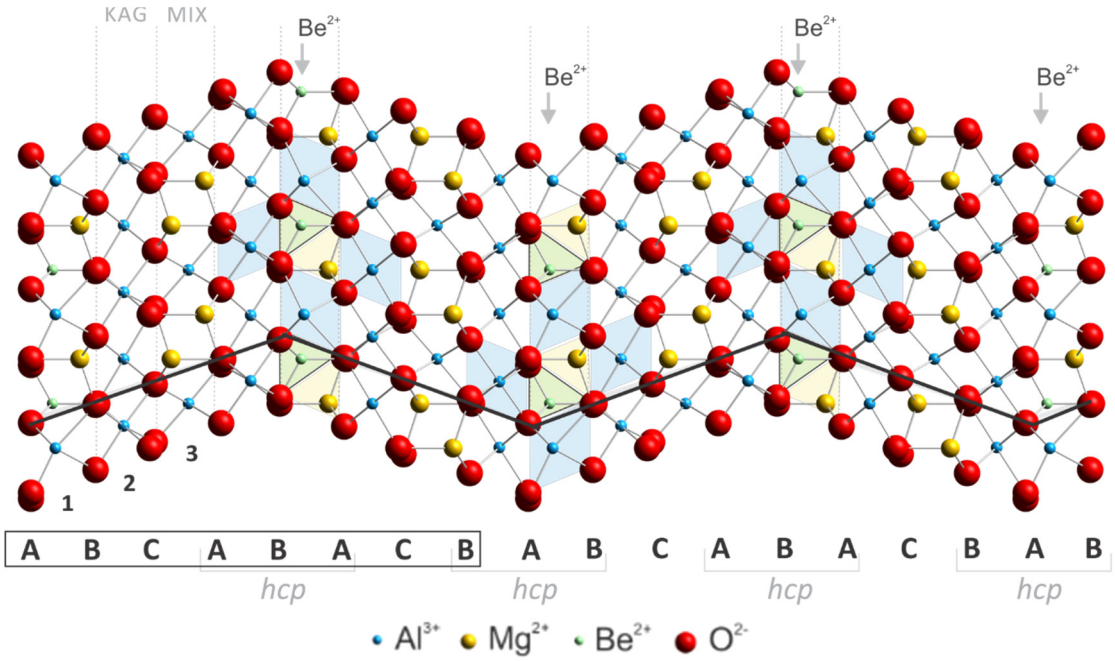


Slika 23: Strukturni model $BeMg_2Al_6O_{12}$ musgravita po predlogu avtorjev Nuber in Schmetzer (1983). Poliedri ponazarjajo tetraedrska ($Be^{2+}{}_{zelena}$ in $Al^{3+}{}_{modra}$) in oktaedrska ($Mg^{2+}{}_{rumena}$) mesta atomov. Be^{2+} ioni se pojavljajo znotraj mešane plasti kisikove podmreže, in sicer samo na mestih heksagonalnega *hcp* zloga, ker Mg^{2+} in Al^{3+} ioni zamenjajo mesta. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

1.2.3 Taaffeit $BeMg_3Al_8O_{16}$

Strukturo $BeMg_3Al_8O_{16}$ faze, ki so jo takrat poimenovali taprobanit so preučevali Moor *in sod.*, 1981. Določili so sestavo $BeMg_3Al_8O_{16}$, ter določili heksagonalno prostorsko skupino $P6_3mc$ s kristalografskimi osmi a = 5,684(1) Å in c = 18,332(7) Å.

Struktura taprobanita po Mooru *in sod.* (1981) je zgrajena iz treh tipov plasti. Prva (1) je plast z atomi aluminija na oktaedrskem mestu, ter atomi berilija in magnezija na tetraedrskih mestih (mešana plast; Al_{okt}-Be_{tetI}-Mg_{tetII}). Druga plast (2) je aluminijeva oktaedrska plast (kagome; Al_{okt}) in tretja (3) je plast z atomi aluminija na oktaedrskem mestu in atomi magnezija na tetraedrskih mestih (mešana plast; Al_{okt}-Mg_{tetI}-Mg_{tetII}), kakršno najdemo tudi v spinelu. Struktura sledi zaporedju 1-2-3-2-1-2-3-2. Anionska podmreža kisikovih atomov se ponavlja v zaporedju A-B-C-A-B-A-C-B, znotraj katere se izmenjujejo prva, druga, prva in tretja prej opisana kationska plast (Slika 24). Lokalni heksagonalni zlog se pojavi za vsako plastjo berilijevih atomov, v delu strukture, ki jo sestavlja Al_{okt}-Mg_{tetI}-Mg_{tetII} mešana plast pa se kubični zlog kisikove podmreže ohrani (kubični spinelni blok). Kar se tiče zloga na kisikovi podmreži je model Moora *in sod.* (1981) podoben modelu faze $BeMgAl_4O_8$ Peng in Wanga (1963), fazi se razlikujeta le po vsebnosti Be, po slednjih avtorjih je Be tudi v mešani plasti znotraj kubičnega bloka (na *ccp* zlogu).



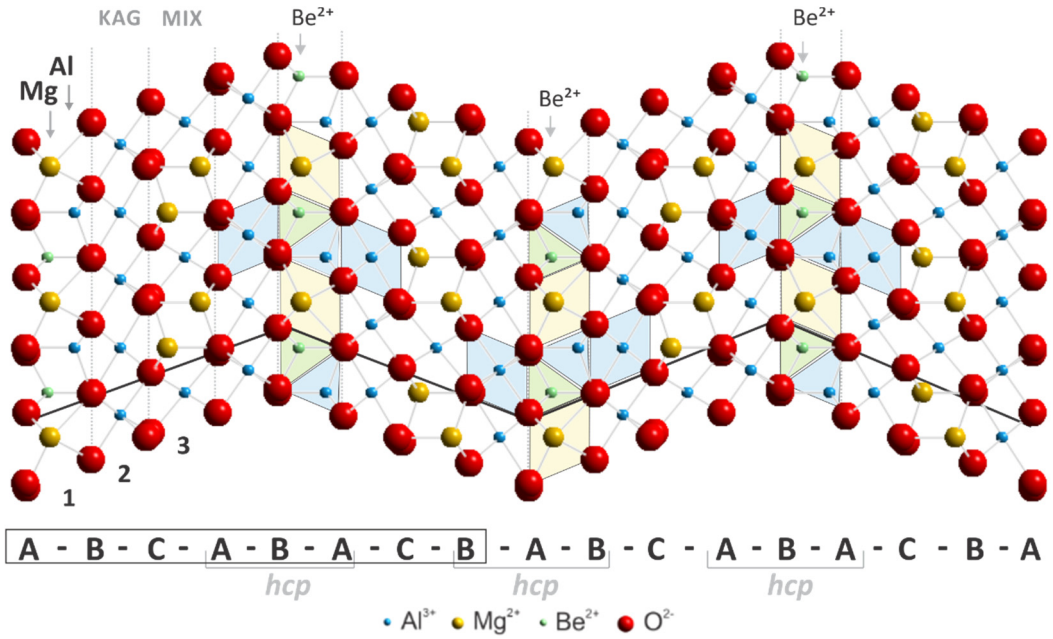
Slika 24: Strukturni model $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita po predlogu avtorjev Moor *in sod.*, (1981). Poliedri ponazarjajo tetraedrska (Be^{2+} zelena in Mg^{2+} rumena) in oktaedrska (Al^{3+} modra) mesta preko *hcp* zloga. Be^{2+} ioni v mešani plasti, zasedajo tetraedrska mesta samo na mestih *hcp* zloga. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

Nuber in Schmetzer sta z monokristalno difrakcijo določila strukturo $BeMg_3Al_8O_{16}$ faze na vzorcu iz Šrilanke. Struktura vsebuje enake elemente (Mg, Al, Be) kot po Moor *in sod.* (1981), vendar z drugačno zasedenostjo oktaedrskih in tetraedrskih mest. Struktura je zgrajena iz treh tipov plasti (Slika 25). Prva (1) je plast z atomi magnezija na oktaedrskih mestih, ter atomi berilija in aluminija na tetraedrskih mestih (mešana plast; Mg_{okt}-Be_{tetI}-Al_{tetII}). Sledi druga plast (2) z atomi aluminija, ki zasedajo oktaedrska mesta (kagome plast;

Al_{okt}) in tretja plast (3), ki ima atome aluminija na oktaedrskih mestih in atome magnezija na tetraedrskih mestih (mešana plast Al_{okt}-Mg_{tetI}-Mg_{tetII}). Struktura z naštetimi strukturnimi elementi sledi zaporedju 1-2-3-2-1-2-3-2.

V tem modelu, ki je prikazan na sliki 25 vidimo, da so Mg in Al atomi na neobičajnih mestih, aluminij in magnezij zasedata tako tetraedrske kot tudi oktaedrske lege, medtem ko je v spinelni in hrizoberilni strukturi aluminij izključno na oktaedrskih mestih, magnezij pa na tetraedrskih. Po Paulingovem principu elektronevtralnosti je naboj uravnan lokalno. Na tetraedrskih mestih naj bi bil tako naboj uravnotežen s kationi naboja 2+, medtem ko mora biti na oktaedrskih mestih kompenziran s 3+. V spinelni strukturi so tetraedrska mesta zasedena z Mg^{2+} ioni in oktaedrska mesta z Al^{3+} ioni, kar je skladno s Paulingovim principom o elektronevtralnosti. Model taaffeita po Nuberju in Schmetzerju (1983) ni skladen s Paulingovim principom, kajti nekatera tetraedrska mesta so zasedena z Al^{3+} ioni, nekatera oktaedrska mesta pa z Mg^{2+} ioni. Kljub tej očitni neskladnosti glede zasedenosti intersticij pa je model stehiometrično nevtralen.

Strukturo taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ avtorji omenjajo še v drugih študijah (Armbuster, 2002; Bernhard *in sod.*, 2008; Abduriyim *in sod.*, 2008).



Slika 25: Strukturni model $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita po predlogu avtorjev Nuber in Schmetzer (1983). Poliedri ponazarjajo tetraedrska (Be^{2+} zelena in Al^{3+} rumena) in oktaedrska (Mg^{2+}modra) mesta preko *hcp* zloga. Be^{2+} ioni v mešani plasti, zasedajo tetraedrska mesta samo na mestih *hcp* zloga, ker Mg^{2+} ioni zasedajo oktaederska in Al^{3+} ioni tetraederska mesta. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

1.2.4 Ostali taaffeiti

Zaradi redkosti taaffeitnih politipov in njihovega pogostega epitaksialnega pojavljanja s spinelom, so raziskave Be-Mg-Al oksidov dale različne in mnogokrat konfliktne informacije o njihovi strukturi in zasedenosti intersticij. Tako poleg $BeMgAl_4O_8$ taaffeita, $BeMg_2Al_6O_{12}$ musgravita in $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita v literaturi zasledimo na primer še $Be_3Mg_5Al_{16}O_{32}$ avtorjev Reeve *in sod.* (1969). Empirična formula je bila postavljena na podlagi rentgenske difrakcije sintetskih vzorcev. Tej strukturi ne pripisujejo kristalnega analoga iz narave.

Omenjanje drugih faz med Be-Mg-Al oksidi je lahko povezano z lokalno strukturno neurejenostjo. To so opisovali že Schmetzer *in sod.* (2005), kjer so izpostavili možne strukturne neurejenosti v BeO-Mg0-Al_2O_3 sistemu. V študiji musgravita iz Šrilanke je predpostavil verjetnost pojavljanja spinelnih lamel spinela v musgravitu pri povišanih temperaturah v okolju visoke metamorfoze, medtem ko pri padcu temperature spinelne faze ni več opaziti in ostane samo musgravit. Avtor zaključuje, da je območje nastanka musgravitov možno v različnih geoloških okoljih. Poleg omenjenih avtorjev pa strukturo in naravne primerke musgravita opisujejo še ostali (Chadwick *in sod.*, 1993; Schmetzer, 1983; Moor *in sod.*, 1981; Armbuster, 2002; Bernhard *in sod.*, 2008; Abduriyim *in sod.*, 2008).

1.2.5 Poimenovanje taaffeitov

Poimenovanje z imeni in po Peacor-ju (ponavljajoče politipne sekvence). Prvi primerek minerala iz skupine Be-Mg-Al oksidov je bil poimenovan taaffeit po odkritelju grofu Edwardu Charlesu Richardu Taaffe-ju in s tem imenom je bila najprej poimenovana faza s formulo $BeMgAl_4O_8$. Ko so odkrili naslednji politip iz te skupine $BeMg_2Al_6O_{12}$ (Hudson *in sod.*, 1967), so ga opisali kot 9-plastni politip taaffeita, kasneje je bilo za ta politip odobreno ime musgravit (musgravit-9R) (Schmetzer, 1983). Za taprobanit, o katerem so poročali Moor *in sod.* (1981), je bilo kasneje ugotovljeno, da je $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeit. Nuber in Schmetzer (1983) sta imena mineralov taaffeitne skupine zapisala po Peacor-ju (Peacor, 1967), ki kot enoto, ki se zaporedoma ponavlja, upošteva eno samo kisikovo plast (s pripadajočo plastjo kationov) debeline okoli 2,3 Å. Taaffeit $BeMgAl_4O_8$ je tako taaffeit-8H, $BeMg_2Al_6O_{12}$ musgravit pa je musgravit-18R.

Poimenovanje po IMA-CNMMN. Armbruster (2002) je predlagal poimenovanje taaffeitov po nomenklaturi, ki je sprejeta po IMA-CNMMN (International Mineralogical Association, Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification). Po tej klasifikaciji so minerali taaffeitne skupine mineralov sestavljeni iz spinelnih in nolanitnih modulov:

- spinelni modul, S: $Mg_2Al_4O_8$
- nekoliko deformiran nolanitni modul, N': $BeMgAl_4O_8$,

kjer je Mg na tetraedrskem mestu, Al pa na oktaedrskem mestu v strukturi.

Tako je musgravit $BeMg_2Al_6O_{12}$ poimenovan kot magnesiotaaffeite 6N'3S, $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeit pa kot magnesiotaaffeite 2N'2S.

Predlagani zapis zlogov v tem delu. Za zapis zlogov v mineralih taaffeitne skupine v svojem delu predlagam poenostavljen zapis, kjer je struktura politipa sestavljena iz *ccp* in *hcp* sekvenc:

- *ccp* sekvenca je eno zaporedje treh gosto pakiranih kisikovih plasti v kubičnem A-B-C zaporedju, pri taaffeitnih politipih takšna sekvenca po pravilu vsebuje Mg kationsko plast
- *hcp* sekvenca je eno zaporedje treh gosto pakiranih kisikovih plasti v heksagonalnem zaporedju, vsebuje plast Be atomov, ki sproži nastanek heksagonalnega zloga

Takšno poimenovanje je primernejše za zapis zaporedja zlogov, kot jih opazimo na visokoločljivostnih posnetkih struktur vzdolž ravnin gostega zloga.

Načini poimenovanja najbolj pogostih taaffeitnih politipov, o katerih so poročali različni avtorji, so zbrani v tabeli 2.

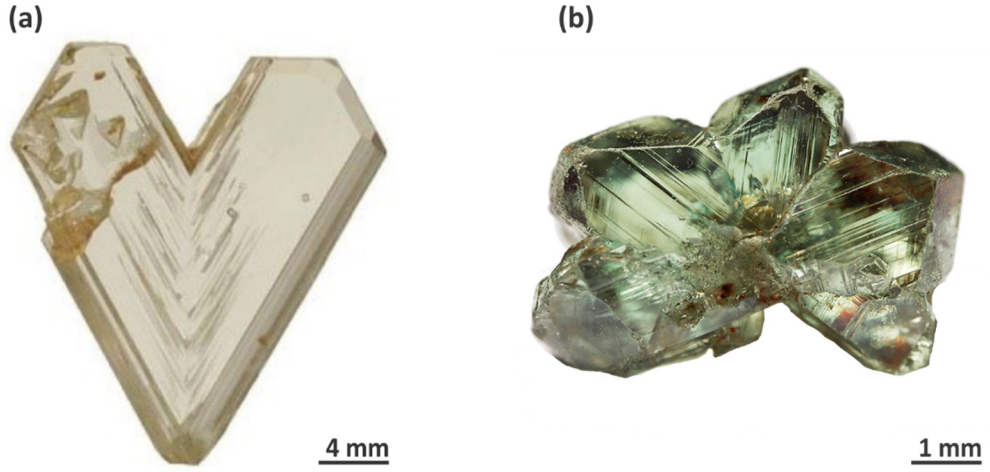
Tabela 2: Različni zapisi mineralov taaffeitne skupine

Empirična formula	**Ime minerala** po Peacor-ju	**Zapis po IMA** (Armbuster, 2002)	**Predlagani zapis**
$BeMgAl_4O_8$ (Peng in Wang, 1963)	taaffeit	ni omenjen	ne gre, ker je Be tudi na *ccp* zlogu
$BeMg_2Al_6O_{12}$ (Nuber in Schmetzer, 1983)	musgravit musgravit-18R	magnesiotaaffeite **6N'3S**	$[ccp_4hcp_2]_3$
$BeMg_3Al_8O_{16}$ (Moor *in sod*, 1981; Nuber in Schmetzer, 1983)	taprobanit = taaffeit taaffeit-8H	magnesiotaaffeite **2N'2S**	$[ccp_3hcp]$

1.3 Hrizoberil

Podobno kot spinel tudi hrizoberil zaradi svoje trdote spada v skupino poldragih kamnov. Kristali hrizoberila nastopajo v metamorfoziranih pegmatitih, granitih in silicijskih vulkanoklastičnih kamninah (Palache *in sod.*, 1944; Franz in Morteani, 1984, 2002; Černý, 2002).

Poleg enostavne oblike kristalov, ki so ploščati vzporedno z {0001} ploskvijo, so dokaj pogosti in med zbiralci tudi zelo iskani tudi dvojčki s kontaktnimi {130} dvojčnimi ravninam, ter ciklični dvojčki (Palache *in sod.*, 1944), primera sta prikazana na sliki 26. Najprepoznavnejša barva hrizoberila je rumena, ki je po vsej verjetnosti posledica primesi železa (Farrell *in sod.*, 1963).



Slika 26: Hrizoberilna dvojčka v obliki (a) kontaktnega V-dvojčka iz lokacije Rio das Pratinhas v Braziliji in (b) cikličnega dvojčka iz lokacije Padre Paraíso v Braziliji.

Največje in najbolj znano nahajališče hrizoberilnih kristalov je v Braziliji, in sicer v dolini Rio Gravatá, Serra do Urubu, Córrego das Neves, kjer v Minas Gerais poznamo naslednje lokacije: Padre Paraíso, Caraí, Teófilo Otoni, Mucuri, Paváo, Itabira, Malacacheta, Serro, Minas Novas, Araçuaí, Jequitinhonha in Itambacuri (Palache *in sod.*, 1944; Cornejo in Bartorelli, 2010). V Espírito Santu so znana nahajališča: Santa Tereza, Cachoeiro do Itapemirim, Colatina, Pancas, ter Itaguaçu, in nazadnje nam najbolj znano v državi Bahia, kjer so naslednja bogata nahajališča: Juerana, Teixeira de Freitas in Arataca (Rio das Pratinhas), kjer so znotraj izkopavanega območja Esmeralda našli tipične V-dvojčke hrizoberila (Palache *in sod.*, 1944; Dalton de Souza *in sod.*, 2003; Cornejo in Bartorelli, 2010; Schmetzer, 2010).

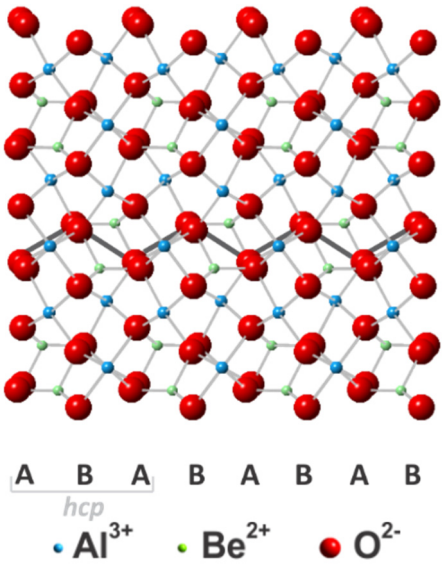
Hrizoberil kot drugi končni člen sistema $MgAl_2O_4$-$BeAl_2O_4$ je znan kot trden in gost poldragi kamen z lastnostmi, ki so lahko uporabne v optiki, kot na primer v laserjih. Poleg tega kaže značilni zeleni spekter na dnevni svetlobi in rdeči spekter pod UV svetlobo (Farrell in Fang, 1964). Ravno zaradi zanimivih lastnosti hrizoberila, ga pogosto pripravijo s sintezo v laboratoriju. Manjše kristale hrizoberila so uspeli pridobiti s tehniko rasti v fluksu (Farrell *in sod.*, 1963), za večje kristale pa je zelo razširjena tehnika rasti po Czochralskem (Bukin in Matrosov, 1981).

Hrizoberil kristalizira v olivinskem strukturnem tipu s heksagonalnim gostim zlogom (*hcp*) kisikove podmreže (Farell *in sod.*, 1963). Struktura z ortorombsko deformirano kisikovo podmrežo, ima ½ oktaedrskih mest zasedenih z Al^{3+} in ⅛ tetraedrskih mest z Be^{2+} ioni (Slika 27). Različni raziskovalci so za zapis strukture izbrali različne prostorske

skupine, kar pomeni, da je v teh sistemih različna orientacija osi osnovne celice. Temu sledi še vrsta možnih zapisov prostorske skupine.

Prva študija hrizoberilne strukture je iz leta 1926, ko sta Bragg in Brown (1926), strukturo primerjala s *hcp* wurtzitno ter korundno strukturo izhodiščnih oksidov, BeO in α-Al_2O_3, ter s *ccp* strukturo $MgAl_2O_4$ spinela. Na osnovi tega sta predlagala orientacijo kristalografskih osi, tako da je ortorombska c-os vzporedna narebrenosti na glavni pinakoidni ploskvi, medtem ko je a-os vzporedna psevdo-heksagonalni osi kristala (Rose, 1839). Takšna postavitev osi je opisana s prostorsko skupino V_h^{16} po Schoenfliesovem zapisu, kar po Hermann-Mauguinovem zapisu ustreza Pbnm (62). Kasneje je bila struktura optimizirana in zapisana kot Pnma (62) (Swanson *in sod.*, 1960; Farrell *in sod.*, 1963), zaradi drugačne postavitve kristalografskih osi (Schrauf, 1877). Pri teh postavitvah osi je ortorombska c-os vzporedna psevdo-heksagonalni osi kristala. Nadalje je bila struktura hrizoberila zapisana še s prostorsko skupino Pmnb (62), kjer so bile določene kristalografske osi a = 5,476 Å, b = 9,404 Å in c = 4,427 Å (Palache *in sod.*, 1944; Tabata *in sod.*, 1974), ter kasneje zopet kot prostorska skupina Pbnm (62) s kristalografskimi osmi a = 4,428 Å, b = 9,415 Å in c = 5,481 Å (Hazen, 1987).

Glede na različne postavitve kristalografskih osi lahko dvojčka hrizoberila V-oblike zapišemo kot (031), (310) ali (130) dvojčka. Poleg enostavnih kontaktnih dvojčkov so pogosti tudi ciklični dvojčki, ki nastanejo s ponavljajočim se dvojčenjem okoli psevdo-heksagonalne osi (Rose, 1839; Schmetzer, 2010).

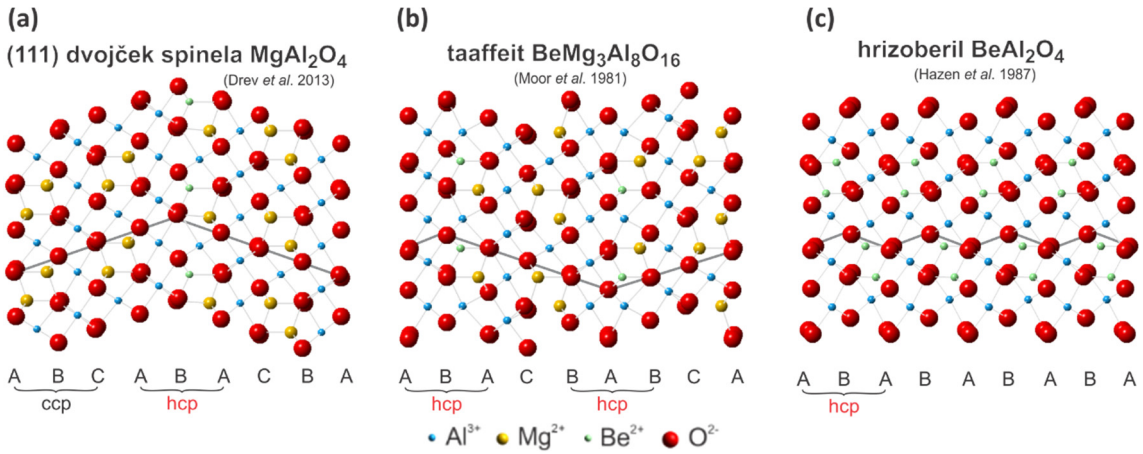


Slika 27: Struktura hrizoberila po avtorju Hazen, 1987. Tetraedrska mesta v strukturi zasedajo Be^{2+} ioni, medtem ko oktaedrska mesta Al^{3+} ioni. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

Po Daviesu in Akaogiju (1983) spada hrizoberil v spineloidno skupino mineralov. Vsi minerali te skupine so lahko izpeljani iz spineloidne strukture s periodičnim dvojčenjem, kar pa ustvari napake zloga v kisikovi podmreži in s tem nastanek različnih moduliranih struktur. Zlogovno prekinitev spremlja tudi lokalni odklon od kemijske sestave kristala. Ta princip najbolje prikažemo med spinelom ($MgAl_2O_4$) in hrizoberilom ($BeAl_2O_4$). V obeh sestavah kationi zasedajo ¼ vseh prostih mest, in sicer je ½ oktaedrskih mest zasedenih z Al^{3+} ioni in ⅛ tetraedrskih mest z Mg^{2+} ali Be^{2+} ioni. Znotraj gostega zloga kisikove podmreže obstajajo še trije tipi mest prostih za katione. Tetraedrskih tip-I, z lego ~⅓ razdalje znotraj dveh kisikovih podmrež, nato poznamo oktaederska mesta, ki so na ~½

razdalje in tetraedrskih tip-II na ~⅔ razdalje v kisikovi podmreži. Bistvena razlika med obema strukturama nastane z zlogom v kisikovi podmreži. V spinelu so ravnine gostega zloga kisikove podmreže zložene v kubičnem (*ccp*) zlogu (ABC) vzdolž ⟨111⟩ smeri v strukturi, medtem ko so v hrizoberilu kisikove gosto pakirane plasti zložene v heksagonalnem (*hcp*) zlogu (ABA) vzdolž psevdo-heksagonalne osi ⟨0001⟩.

Primerjava postane čedalje bolj zanimiva ko analiziramo lokalno strukturo dvojčka v spinelu. Kot sem že opisala, dvojčenje ustvari lokalni *hcp* zlog, podobno kot v hrizoberilu, v sicer perfektnemu *ccp* zlogu (Slika 28a). Hipoteza, ki še ni bila dokazana je, da dvojčenje v spinelu spremlja tudi nadomeščanje Mg^{2+} z Be^{2+} ioni na tetraedrskih mestih ob *hcp* ravninah kisikove podmreže (Daneu *in sod.*, 2007a), kar kaže, da je dvojčenje kemijsko inducirano (Takeuchi, 1997). To nam bistveno olajša razumevanje strukturnih razmerij med spinelom in hrizoberilom. Kot rezultat takšne strukturne (*ccp* → *hcp*) in kemijske (Mg^{2+} → Be^{2+}) modulacije ne nastane le dvojček v spinelu, ampak cel niz mineralov pripadajočih politipov taaffeitne serije, med spinelom in hrizoberilom: $Be_2Mg_2Al_8O_{16}$ (Anderson *in sod.*, 1951), $BeMg_3Al_8O_{16}$ (Moor *in sod.*, 1981), $BeMg_2Al_6O_{12}$ (Schmetzer, 1981) in $Be_{1.33}Mg_{2.67}Al_8O_{16}$ (Schmetzer, 1983) s splošno formulo $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ (Drev *in sod.*, 2013). V vseh treh sestavah je kristalografska c-os orientirana kot normala na gosto pakirane kisikove plasti (medplastna razdalja ~2,3 Å), njena dolžina pa je odvisna od ponovitve sekvenc *ccp* in *hcp* ravnin (Anderson *in sod.*, 1951), potrebnih, da dosežemo strukturno periodičnost. S sledenjem tej analogiji lahko hrizoberil razumemo kot končni člen te serije z najvišjo možno gostoto *hcp* zlogov, kjer so vsi Mg^{2+} zamenjani z Be^{2+} (Slika 28c). Če na osnovi strukturne relacije med fazami v sistemu $MgAl_2O_4$–$BeAl_2O_4$ postavimo c-os hrizoberila paralelno psevdoheksagonalni osi strukture, medtem ko a- in b-osi postavimo paralelno z $[1\bar{1}0]$ in $[11\bar{2}]$ osema v spinelu, postane struktura hrizoberila neposredno primerljiva s spinelnim in taaffeitnim delom serije (glej sliko 28).



Slika 28: Lokalen heksagonalni zlog (111) dvojčka v spinelu, taaffeitu in hrizoberilu. Vse tri strukture imajo v *hcp* zlogu na tetraedrskih mestih Be^{2+} ione. Črta za strukturo kaže zlog kisikove podmreže.

Pred začetkom mojih raziskav v okviru doktorske disertacije je bilo odprtih veliko vprašanj, prav tako je bilo tudi nekaj rešitev že zastavljenih. Že od samega začetka raziskav ter ob kar nekaj postavljenih izzivih tekom doktorata pa me je vodila močna želja in prepričanje, da bomo ob zadanih ciljih skupaj z mentorjema prišli do dejanske rešitve strukture dvojčkov v spinelu in hrizoberilu, njihovih vmesnih politipov ter tudi pojasnili vzroke nastanka le-teh z uporabo metod elektronske mikroskopije ali z načrtovanimi eksperimenti.

Poglavje 2

Hipoteza in cilji

2.1 Hipoteza

Doktorsko delo je bilo zasnovano na temelju predhodnih raziskav nastanka dvojčkov v naravnih kristalih spinela, kjer sta moja mentorja postavila hipotezo, da je prisotnost Be najverjetnejši vzrok za nastanek (111) dvojčkov v spinelu in tvorbo lokalnega *hcp* zloga (Daneu *in sod.*, 2007a). Po tej študiji je atomarna zgradba dvojčne meje sorodna zlogu heksagonalnega strukturnega analoga hrizoberila ($BeAl_2O_4$). V faznem diagramu spinel – hrizoberil ($MgAl_2O_4 - BeAl_2O_4$) je razvidno, da med obema končnima fazama obstaja cela serija prehodnih mineralov $Be_xMg_yAl_{2\cdot(x+y)}O_{4\cdot(x+y)}$, med katere spada tudi značilen predstavnik te serije mineral taaffeit ($BeMg_3Al_8O_{16}$). Obstoj politipnih serij, ter prisotnost Be na dvojčni meji v spinelu, bi kazala na verjetnost, da so dvojčki v spinelu pravzaprav začetna stopnja faznega prehoda iz spinela v hrizoberil.

Dvojčeni kristali spinela rastejo pretirano vzdolž dvojčne ravnine, kar se izrazito odraža s ploščato morfologijo dvojčkov. Zaradi hitre rasti dvojčka se v naravnih kristalih vzdolž meje vgrajuje precej več tujih elementov (Cr, Si, Ti, V) kot v zunanjih delih kristala. Ploščatost zdvojčenih kristalov odpira vprašanje o vplivu dvojčne meje na rast kristalov. Ob predpostavki, da dvojčki nastanejo kot posledica večje termodinamske stabilnosti te strukture v primerjavi s samim spinelom, bi to lahko pojasnilo tudi njihovo anizotropno rast vzdolž dvojčne meje. Glede na sorodne strukturne elemente kot jih opazimo na dvojčni meji, smo v raziskave vključili tudi študijo moduliranih struktur taaffeitne serije mineralov. Njihova atomarna zgradba do sedaj ni bila dovolj raziskana, kakor tudi ne možne strukturne modulacije politipnih sekvenc. V primeru politipnih mineralov imamo odvisno od kinetike kristalizacije opraviti tudi z relativno visoko stopnjo entropije in tako lahko pričakujemo bolj ali manj neurejene politipne sekvence, ki statistično sicer zadoščajo danemu stehiometričnemu kriteriju, dejansko pa je lahko slika na atomarnem nivoju povsem drugačna.

Na koncu sem se posvetila še dvojčenju v hrizoberilu, ki do danes strukturno še ni bilo pojasnjeno. Znano je, da se hrizoberil v naravi pojavlja v obliki tako kontaktnih kot tudi cikličnih dvojčkov v {130} ravninah. Ta ravnina nam strukturno sicer ne pove dosti, zato si je tudi zelo težko predstavljati, kaj bi bil lahko vzrok za dvojčenje v tako nenavadni konfiguraciji. Morda gre za topotaksialno rast v dvojčni orientaciji na neznanem prekurzorskem mineralu, ki determinira to za sam hrizoberil sicer neugodno konfiguracijo.

Materiali, spineloidne skupine, kot sta spinel in hrizoberil, imajo številne zanimive optične in mehanske lastnosti. Znano je na primer, da ima $MgAl_2O_4$ kombinacijo zanimivih lastnosti, kot so visoko tališče, trdota, kemijska odpornost in nizke električne izgube, ni pa

podatka, kako prisotnost transformacijskih napak (kot dvojčne meje) vpliva na fizikalne lastnosti teh materialov. Zato pričakujem, da bodo naše raziskave lahko služile kot dobro izhodišče za bodoče študije mehanskih in optičnih lastnosti teh materialov.

2.2 Cilji

Eden izmed temeljnih ciljev doktorskega dela je bil potrditi hipotezo, da so kemijsko inducirani rastni dvojčki v mineralih termodinamsko stabilnejši od osnovne kristalne faze, in da kot takšni vplivajo na anizotropno in pretirano rast kristalov. Na osnovi tega smo z mentorjema identificirali naslednje raziskovalne izzive:

- *Kateri element je vzrok za nastanek dvojčkov v $MgAl_2O_4$ spinelu?*
- *Kako dvojčne meje vplivajo na rast in druge fizikalne lastnosti kristalov?*
- *Katere so strukturne modulacije v taaffeitni $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ seriji mineralov?*

Na ta vprašanja sem poskušala odgovoriti s sintezo spinela, spinelnih dvojčkov in taaffeitnih faz v laboratoriju. Sinteza je potekala iz osnovnih oksidov. Eksperimenti so temeljili na osnovni predpostavki, da berilij vpliva na nastanek dvojčkov v spinelu, ter s tem na rast spinelnih kristalov in tvorbo taaffeitnih faz ob povišanem dodatku BeO. Vzorci so bili pripravljeni z različnimi metodami, kot na primer rast kristalov v fluksu ali reakcijsko sintranje izhodiščnih oksidov v prisotnosti tekoče faze. Sintetizirane vzorce sem analizirala z različnimi metodami za strukturno analizo mineralov, od teh so metode elektronske mikroskopije najpomembnejše metode, ki omogočajo neposreden vpogled v strukturo planarnih defektov in moduliranih faz na atomarnem nivoju. V povezavi s strukturno karakterizacijo vzorcev na atomarnem nivoju smo skušali odgovoriti na naslednja vprašanja:

- *Katera mesta zasedajo Be^{2+} ioni na dvojčnih mejah?*
- *Kakšna je dejanska strukturna modulacija moduliranih faz homologne serije taaffeita na atomarnem nivoju? Katera strukturna mesta zasedajo Be^{2+} ioni?*
- *Termodinamska stabilnost dvojčnih mej in politipnih struktur?*

Za identifikacijo berilija na dvojčni meji, ki vpliva na nastanek dvojčenja, je bilo potrebno razviti nove analitske pristope, občutljive za zaznavo nizkih vsebnosti elementov na atomarnem nivoju. Največji izziv je bilo spektroskopsko določevanje elementa Be, ki je bil predhodno posredno določen preko različnih analitičnih metod kot glavni kandidat za nastanek *hcp* zloga v spinelu. Raziskave smo razdelili v tri sklope:

- *Spektroskopska določitev Be na enojnih (111) dvojčnih mejah v spinelu.*
- *Določitev vsebnosti Be v sami spinelni strukturi.*
- *Identifikacija Be mest v moduliranih taaffeitnih fazah.*

Eden od pomembnih ciljev je bil razvoj metodologije za določitev ureditve Be ionov na atomarnem nivoju. To bi nam omogočalo postavitev strukturnih modelov (111) dvojčnih mej v spinelu in z njimi povezanih moduliranih struktur. Poleg tega osnovnega izziva smo v raziskave vključili še analize strukturnih modulacij pri taaffeitih in njihov strukturni odnos s spinelom in spinelnimi dvojčki.

Tretji sklop raziskav v okviru doktorskega dela je bil s področja določitve strukture in kemijske sestave (130) dvojčkov v heksagonalnem analogu spinela, v hrizoberilu, pri čemer je bilo poglavitno vprašanje:

- *Kaj je vzrok za enostavno kontaktno ali ciklično dvojčenje pri hrizoberilu?*

Za reševanje strukture in dvojčenja v hrizoberilu sem nameravala uporabiti Rietveldovo analizo za optimizacijo hrizoberilne strukture, ter DFT optimizacijo lokalne strukture dvojčka. Za raziskave naravnih vzorcev smo imeli na voljo enostavne kontaktne dvojčke in ciklične dvojčke hrizoberila iz Brazilije, ciklične dvojčke hrizoberila iz Rusije in druge. Z raziskavami istega tipa dvojčka z različnih lokacij smo skušali ugotoviti, ali je njihova lokalna struktura enaka oz. ali lahko različni dopanti povzročijo nastanek iste vrste defekta.

Doktorsko delo tako vsebuje sintezni del, katerega namen je bil reproducirati pogoje dvojčenja in nastanka moduliranih faz v sistemu BeO-MgO-Al_2O_4, obsežno karakterizacijo sintetiziranih (spinel-taaffeit) in naravnih vzorcev (hrizoberil) od makroskopskega (morfologija, fazna sestava) do atomarnega nivoja (struktura in spektroskopska določitev lokalne zgradbe dvojčnih mej in moduliranih faz v tem sistemu, karakterizacija precipitatov v hrizoberilu) z uporabo kombiniranih metod elektronske mikroskopije in teoretičnih izračunov.

S pravilno zastavljeno hipotezo dela, ter cilji raziskav doktorskega dela lahko dobljeni rezultati predstavljajo splošno pomemben prispevek k razumevanju nastanka dvojčenja v mineralih, ki so zanimivi tako za mineraloge kot tudi za raziskovalce, ki se ukvarjajo s kemijo trdnih snovi.

Poglavje 3

Materiali in metode

3.1 Sinteza spinela in taaffeitov

Ugotovitve, ki so nakazale, da je dvojčenje v naravnih kristalih $MgAl_2O_4$ spinela posledica prisotnosti berilija, so bile naš motiv za poskus reprodukcije dvojčkov v spinelu pod kontroliranimi laboratorijskimi pogoji. Za sintezo posamičnih in dvojčenih kristalov smo uporabili postopke rasti kristalov v fluksu, ter metode sintranja v prisotnosti tekoče faze, ki pospeši difuzijske procese in s tem rast kristalov. Poleg izhodiščnih oksidov za sintezo spinela (MgO in Al_2O_3) smo dodajali tudi BeO, za katerega smo domnevali, da bo sprožil nastanek dvojčkov. Tako smo skušali reproducirati pogoje za nukleacijo dvojčkov v umetno vzgojenih kristalih spinela. Umetno vzgojene kristale smo nato analizirali po enakih postopkih kot vzorce naravnih mineralov.

3.1.1 Rast kristalov v fluksu

Rast kristalov v talini (fluksu) oz. visoko-temperaturnih raztopinah je ena od številnih metod, ki se uporablja za sintezo oz. rast kristalov. Začetki tehnike rasti kristalov v fluksu segajo na začetek dvajsetega stoletja, ko se je zanimanje za rast kristalov povečalo najprej zaradi razcveta v draguljarstvu, kasneje pa so v umetno vzgojenih kristalih našli tudi številne aplikacije v industriji (laserji, materiali v optiki,...), zlasti v mikroelektroniki in v optoelektronskih napravah (Elwell in Scheel, 1975; Carvajal *in sod.*, 2010).

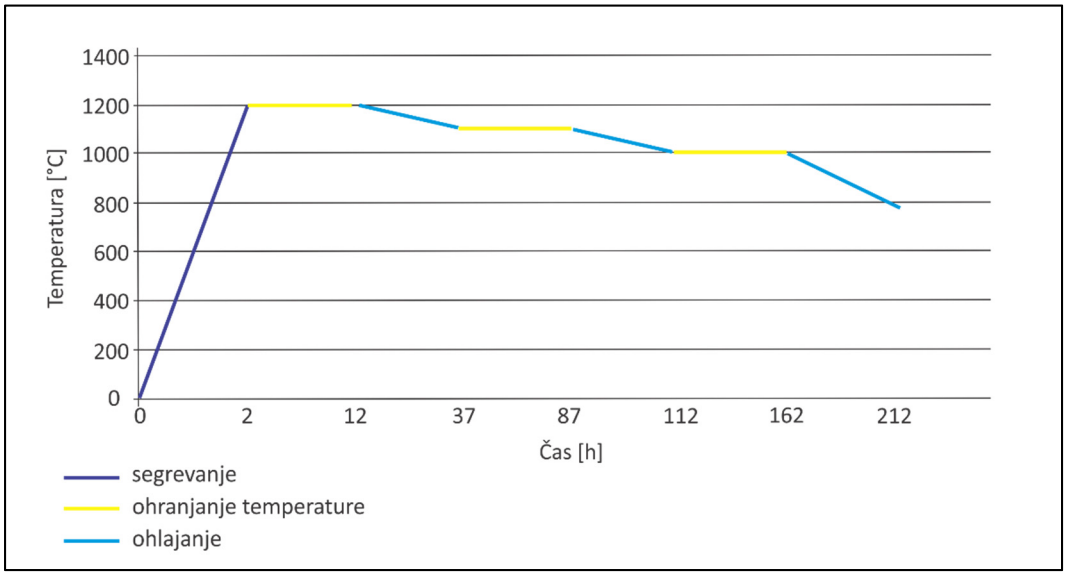
Glavna prednost te sintezne metode je, da rast poteka pri temperaturi, ki je precej nižja od temperature taljenja kristala. Tako zrastejo kristali z nižjo vsebnostjo defektov in večjo čistočo. Glavni izziv metode pa je izbira ustreznega fluksa, takšnega, ki ne reagira s komponentami za nastanek kristalov oz. s samim kristalom. Različne vrste fluksov za rast kristalov so prikazane na sliki 29.



Slika 29: Seznam različnih vrst fluksa (Bugaris in zur Loye, 2012).

Za odločitev, kateri fluks uporabiti in kateri je najprimernejši za dani sistem, je navadno potreben kompromis, ki je odvisen od tipa kristala (materiala), zahtevanih oblik in kvalitet kristala ter od tipa raziskav, za katere bo kristal namenjen.

Pri svojem eksperimentalnem delu sem se na osnovi literaturnih virov (Robertson in Taylor, 1968; Chase in Osmer, 1967; Van der Straten, 1978; Tabata in Isshi, 1980) odločila, da za rast spinelnih kristalov uporabim fluks na osnovi svinčevega(II) fluorida (PbF_2). Relativno visoka vsebnost fluksa (20%) je pogoj za razvoj večjih, milimetrskih kristalov z dobro izraženo morfologijo. Pri rasti kristalov iz fluksa sam proces poteka tako, da mešanico materiala za rast kristalov in fluksa najprej segrejemo na visoko temperaturo, pri čemer se vhodni material v talini čim bolje raztopi, nato pa mešanico zelo počasi, z enakomerno hitrostjo in dinamiko padanja temperature (1- 10°C/h) ohlajamo in med tem pride do rasti kristalov. Primer relativno enostavnega temperaturnega programa za rast kristalov iz fluksa, ki sem ga uporabila za rast spinela, je prikazan na sliki 30. Zaradi počasnega ohlajanja nastane manj nukleusov, ti pa se razvijejo v kristale večjih velikosti, pri ustreznih pogojih (čas, količina materiala za rast kristalov, ter njegovo razmerje proti fluksu) celo do kristalov centimetrskih velikosti (Elwell in Neate, 1971; Elwell in Scheel, 1975; Oishi, 2003; Carvajal *in sod.*, 2010).



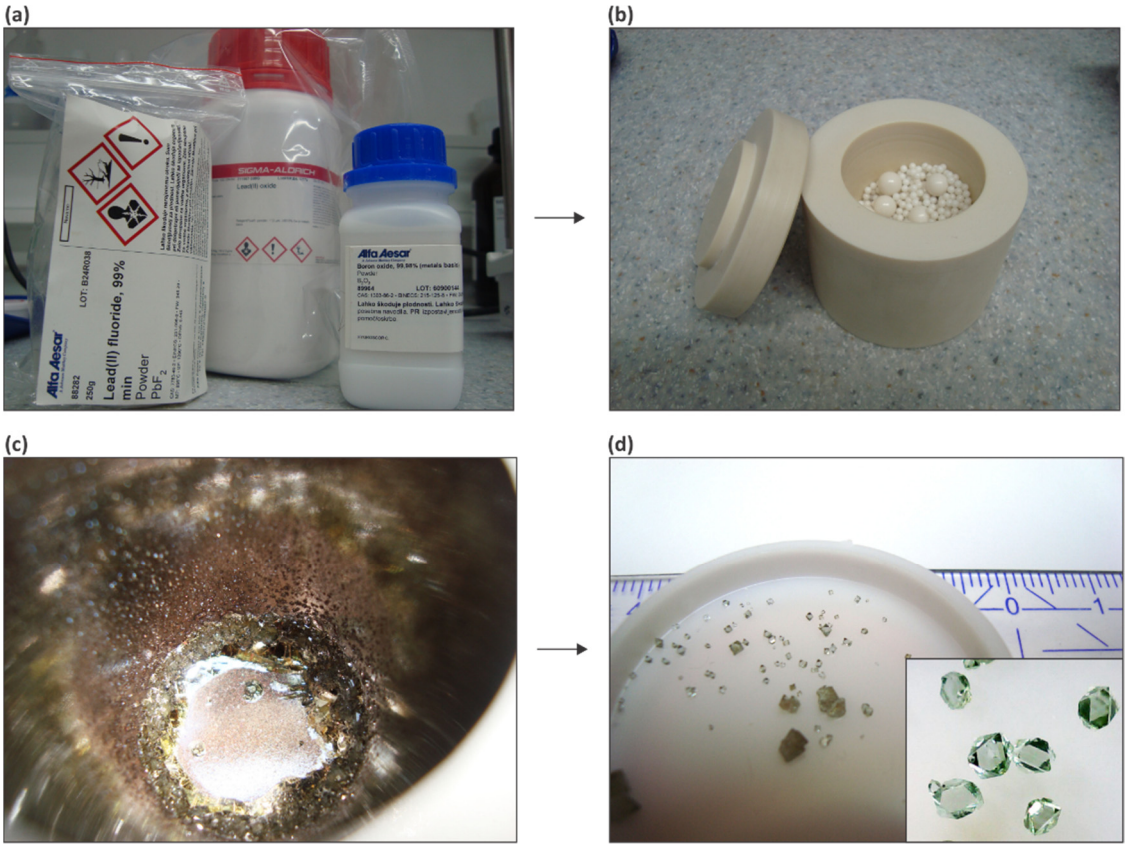
Slika 30: Prikaz temperaturnega programa za rast spinelnih kristalov v fluksu.

Za sintezo večjih spinelnih kristalov iz fluksa sem kot vhodni material uporabila mešanice vhodnih oksidov (MgO, Al_2O_3, BeO) v izbranih razmerjih (Tabela 3).

Tabela 3: Razmerja oksidov za sintezo spinelnih kristalov.

MgO (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	BeO (mol%)	PbF_2 (mol%)
20	20	/	60
19,95	19,95	0,1	60
19,5	19,5	1	60
15	15	10	60

Mešanice vhodnih prahov (Slika 31a) sem nasula v lonček za homogenizacijo (Slika 31b) in v planetarnem mlinu (Fritsch) homogenizirala 1 uro pri 200 obratih. Homogenizirano mešanico sem posušila in nasula v 20 ml platinasti lonček. Lonček sem pokrila, ter žgala v komorni peči (Nabertherm) po temperaturnem režimu, prikazanem na sliki 30. Vzorce sem segrevala do temperature 1200°C z 10K/minuto (2 uri), jih nato pustila na tej temperaturi 10 ur, in jih nato počasi ohlajala do 1100°C s stopnjo ohlajanja 4K/uro (25 ur). Po dosegu temperature 1100°C sem ohranjala to temperaturo 50 ur. Nato sem vzorec zopet ohlajala do 1000°C s stopnjo ohlajanja 4K/uro (25 ur). Pri temperaturi 1000°C sem vzorec ohranjala na tej temperaturi zopet 50 ur. Nato sem vzorec ohlajala do temperature 800°C s stopnjo ohlajanja 4K/uro (50 ur). Po dosegu temperature 800°C sem peč ugasnila. Po sintezi sem kristalčke spinela od preostalega strjenega fluksa ločila z raztapljanjem v dušikovi kislini (Slika 31c in d).



Slika 31: Postopek sinteze za rast spinelnih kristalov v fluksu.

3.1.2 Sintranje

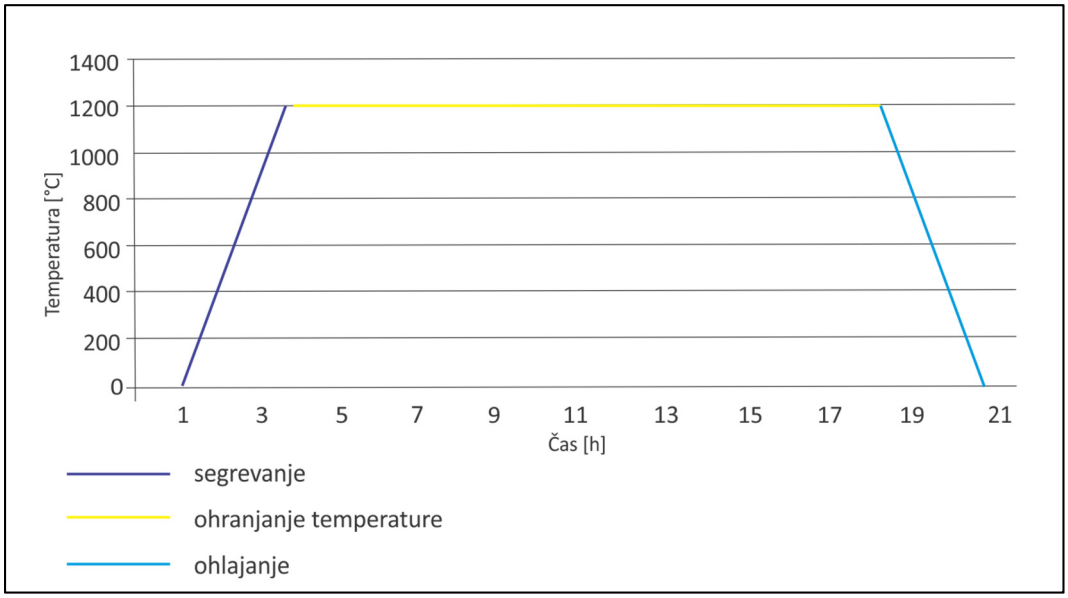
Poleg postopka sinteze kristalov v fluksu sem spinel in taaffeitne faze sintetizirala tudi po postopku sintranja v prisotnosti tekoče faze. Sam postopek je podoben kot pri rasti kristalov v fluksu, le da je pri tem postopku dodana manjša količina tekoče faze (PbF_2).

Za sintranje keramike spinelne (Sp), taaffeitne (T1-3) in hrizoberilne (Hr) sestave sem kot vhodni material uporabila mešanice oksidov (MgO, Al_2O_3, BeO) v izbranih razmerjih (Tabela 4).

Tabela 4: Razmerja oksidov za sintranje keramike.

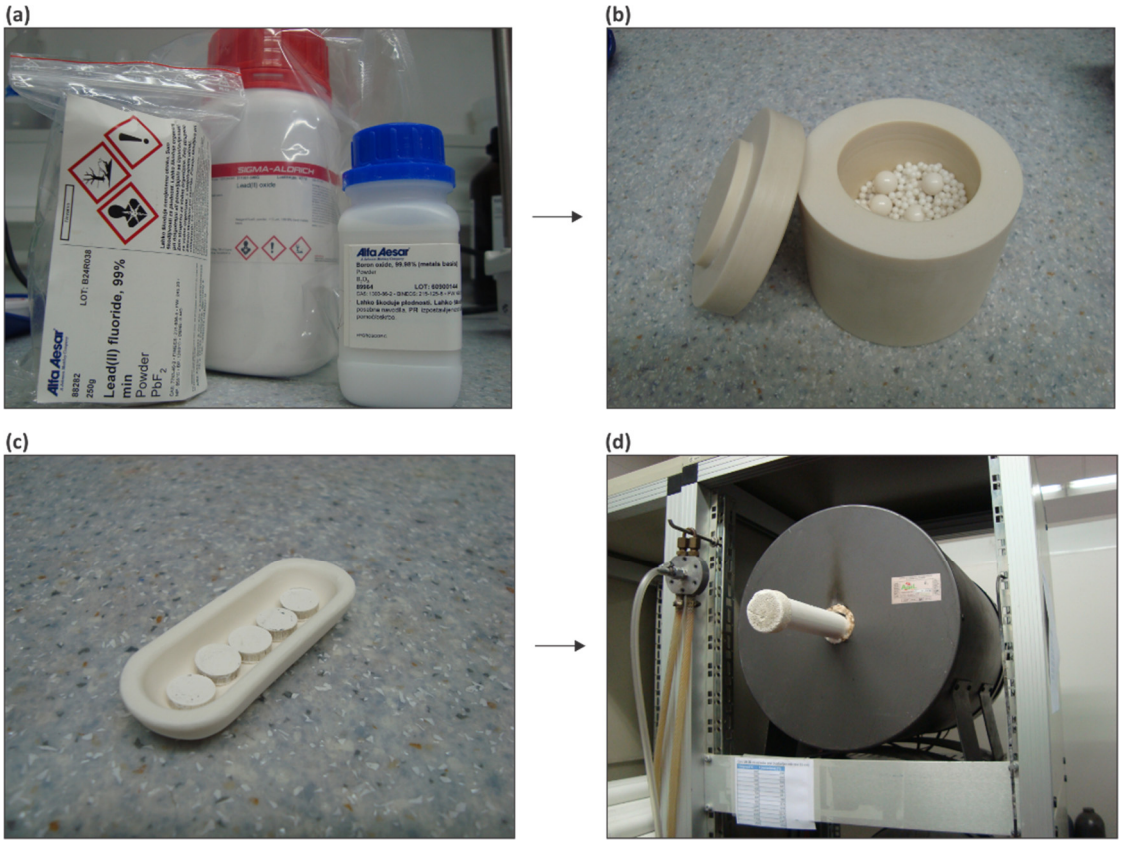
Vzorec	Tarčna faza	MgO (mol%)	Al_2O_3 (mol%)	BeO (mol%)	PbF_2 (mol%)
Sp	$MgAl_2O_4$	40	40	/	20
T3	$BeMg_3Al_8O_{16}$	30	40	10	20
T2	$BeMg_2Al_6O_{12}$	27	40	13	20
T1	$BeMgAl_4O_8$	20	40	20	20
Hr	$BeAl_2O_4$	/	40	40	20

Temperaturni program je bil enostaven, in sicer sem segrevala visokotemperaturno cevno peč z 10°C/min (2 h) do 1200°C, kjer sem ohranjala temperaturo 16 ur. Nato sem peč ohlajala z 10°C/min (2 h) do sobne temperature (Slika 32).



Slika 32: Prikaz temperaturnega programa za sintranje keramike.

Postopek sintranja je potekal tako, da sem mešanico vhodnih oksidov homogenizirala v planetarnem mlinu (Fritsch), nato sem jih z uporabo ročne hidravlične stiskalnice (Paul-Otto Weber) dvoosno stisnila v tabletke, ki sem jih sintrala v visokotemperaturni cevni peči (Heraeus) (Slika 33).



Slika 33: Postopek sintranja keramike.

3.2 Metodologija karakterizacije

Metodologija raziskav dvojčenja in politipizem v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3 sta temeljila na študiji naravnih mineralov, pri katerih opažamo to vrsto strukturnih posebnosti (top-down analiza) ter na osnovi teh ugotovitev reprodukcijo dvojčenja in politipov v kontroliranih laboratorijskih pogojih (bottom-up sinteza).

Pri procesu določanja strukture dvojčnih mej v mineralih smo uporabljali t. i. »top-down« pristop, pri katerem karakterizacijo pričnemo z metodami nižje ločljivosti, to so rentgenska difrakcija (XRD) in Rietveldova analiza za določitev kristalnih struktur mineralov, ki so izhodišče za določitev struktur in kemijske sestave transformacijskih napak v teh mineralih, ter optična mikroskopija in vrstična elektronska mikroskopija. Za vpogled v strukturo in kemijsko sestavo mineralov ter reševanje problema strukturnih transformacij na atomarnem nivoju pa so nam najbolje služile metode elektronske mikroskopije (presevna elektronska mikroskopija). Tako smo osnovne morfološke in kemijske značilnosti vzorcev nato analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), nadalje pa smo jih natančneje kemijsko in strukturno analizirali še s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM), ki nam omogoča določitev kristalografske translacije med kristalnimi domenami, vse do natančne strukturne in kemijske karakterizacije dvojčnih mej in drugih transformacijskih napak, ter epitaksialnih odnosov na atomarnem nivoju z uporabo visokoločljivostnih analitskih in slikovnih metod (CEP/EDS, HAADF-STEM, HRTEM). Za dodatne raziskave smo po potrebi uporabili tudi druge komplementarne metode za strukturno karakterizacijo mineralov, ki vključujejo teoretično modeliranje in numerične simulacije struktur.

3.2.1 Rentgenska analiza vzorca

3.2.1.1 Praškovna XRD analiza

Za strukturno karakterizacijo mineralov smo najprej uporabljali metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD- X-ray diffraction). Prisotnost spinelne, taaffeitne in hrizoberilne faze v vzorcih smo določili z rentgenskim praškovnim difraktometrom Siemens D5000 (Nemčija) s CuK_α virom rentgenske svetlobe ($\lambda = 1.5406$ Å) v 2θ kotnem območju 10- 60° in integracijskim časom 0.04°/1s.

Strukturno analizo naravnega hrizoberila smo opravili na fino zmletem vzorcu pri sobni temperaturi z uporabo visokoločljivostnega rentgenskega difraktometra PANalytical X'Pert PRO (Almelo, Nizozemska) z Bragg-Brentano Alfa1 konfiguracijo, $CuK_{\alpha 1}$ virom rentgenske svetlobe in uporabe popolnoma odprtega 100 kanalnega X'Celerator detektorja. Difraktogram je bil posnet v 2θ območju 15°- 90° in integracijskim časom 0.016°/300s.

3.2.1.2 Rietveldova analiza eksperimentalnih difraktogramov

Kristalno strukturo hrizoberila smo določili z Rietveldovo analizo s pomočjo visokoločljivostnih uklonskih podatkov dobljenih posnetih na PANalytical difraktometru. Rietveld analiza je bila opravljena z uporabo TOPAS- Academic V4 programskega paketa (Coelho Software, Brisbane, Avstralija). Po prilagoditvi celotnega profila uklonske slike z Le Bail fitom smo v Rietveldovo analizo vključili že znan strukturni model po predlogu avtorja Hazen (1987). Analiza je vključevala izboljšave parametrov osnovne celice, temperaturnih faktorjev, leg atomov in delnih zamenjav Al atomov z Fe atomi, na osnovi eksperimentalnih podatkov EDS elementne analize.

3.2.2 Elektronska mikroskopija

Za mikrostrukturo analizo sem vzorce predhodno pregledala na optičnem mikroskopu, nato pa sem za analize od mikrometrskega pa vse do atomarnega nivoja uporabljala metode elektronske mikroskopije. Analize z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) dajo vpogled v mikrostrukturne značilnosti vzorcev. SEM analize so podlaga za izbor vzorcev oz. najzanimivejših področij v vzorcih za analize s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM), ki pa dajo vpogled v atomarno strukturo in kemijsko sestavo vzorcev.

Za raziskave dvojčenja, tako v naravnih kot v sintetskih materialih, je glede na analitsko metodo potrebno prilagoditi pripravo vzorcev. Pogosto je bil velik izziv optimizirati proceduro priprave, da je majhna razpoložljiva količina vzorca zadoščala za več različnih analitskih metod. Priprava vzorcev je bila tako vedno skrbno načrtovana, pri čemer sem upoštevala, da rezultati predhodnih analiz lahko odločilno vplivajo na potek nadaljnjih postopkov karakterizacije.

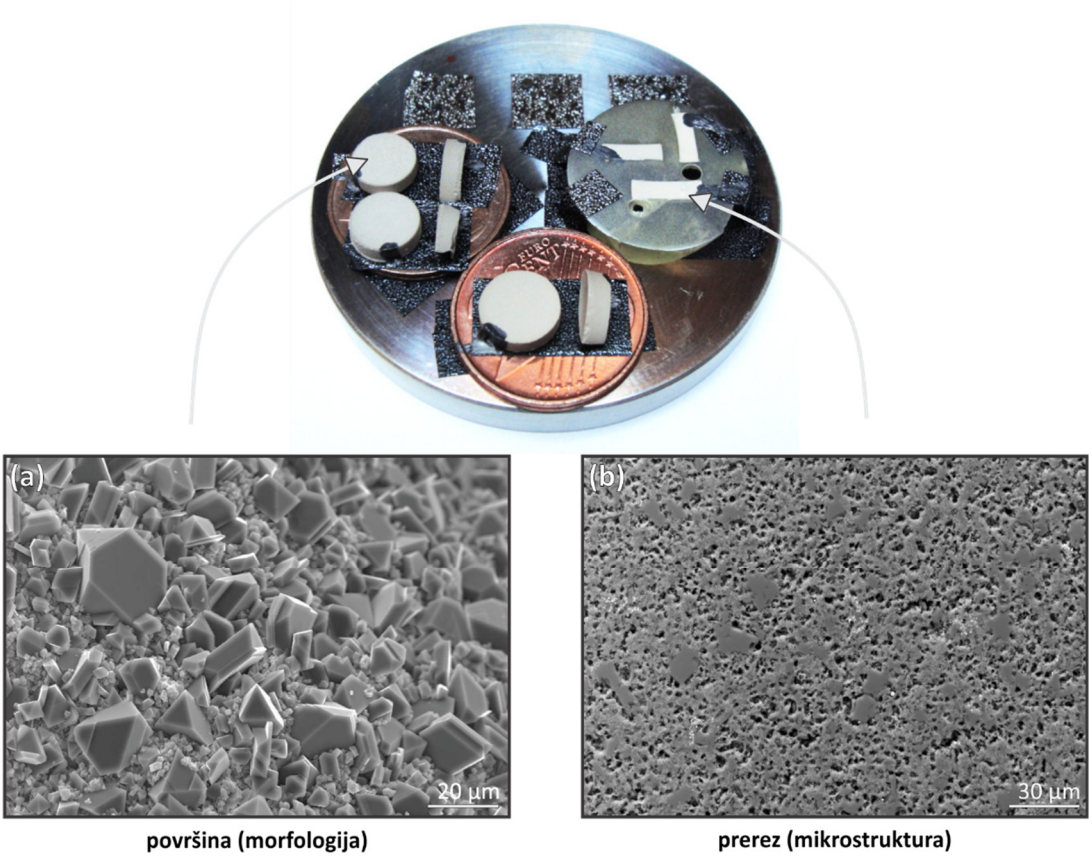
3.2.2.1 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in priprava vzorcev

Osnovne morfološke in kemijske značilnosti naravnih in sintetiziranih mineralov na mikrometrskem nivoju analiziramo z uporabo vrstične elektronske mikroskopije.

Vrstični elektronski mikroskopi so opremljeni z detektorji za sekundarne elektrone (SE), povratno sipane elektrone (BSE), ter energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS) in omogočajo opazovanje morfoloških značilnosti (topografije) vzorcev v povezavi s kemijsko analizo na mikrometrskem nivoju. Elektronski mikroskopi na poljsko emisijo (FEG-SEM) omogočajo študij preraščanja mineralov na submikrometrskem nivoju in so zato uporabni za opazovanje precipitatov, kemijsko moduliranih struktur in reakcijskih con med različnimi minerali.

Morfološke in mikrostrukturne raziskave spinelne in taaffeitne keramike sem izvajala na vrstičnem elektronskem mikroskopu JSM-5800 (Jeol, Japonska) z EDS spektrometrom Link ISIS 300 (Oxford Instruments, Velika Britanija), ter na vrstičnem elektronskem mikroskopu JSM-7600F (Jeol, Japonska) v Centru za elektronsko mikroskopijo in mikroanalizo (CEMM) na Institutu »Jožef Stefan«.

Površino keramičnih vzorcev z idiomorfno razvitimi kristali spinela in taaffeita sem opazovala pri pospeševalni napetosti 10 kV. Ker so spineli in taaffeiti neprevodni, sem vzorce pred analizami na SEMu napršila s tanko plastjo amorfnega ogljika ter nanesla prevodne kontakte do kovinskega nosilca za odvajanje elektronov s površine. Za študijo mikrostruktur sintranih vzorcev sem tabletke po sintranju prerezala v izbrani orientaciji z žično ali listno žago, jih zalila v epoksi smolo, ter izbrane površine nato zbrusila in spolirala. Tudi te vzorce sem pred analizo na SEMu napršila z ogljikom in nanesla prevodne kontakte. V primerih opazovanja dvojčne meje v spinelu, kjer smo želeli opazovati njeno rast, je poliranju sledilo še termično jedkanje. Primer vzorca pripravljenega za SEM analize je prikazan na sliki 34.



Slika 34: Primer vzorca, pripravljenega za SEM analizo. (a) Površina vzorca spinelne keramike za morfološko študijo in (b) prerez spinelne keramike za analizo mikrostrukture.

Za raziskave površine po termičnem jedkanju kristala naravnega spinela iz Mogoka in sintetičnega spinela sem uporabila vrstični elektronski mikroskop JSM 7600F (Jeol, Japonska). Na vzorcu nas je zanimala topografija na podmikrometrskem nivoju in zaradi tega smo se odločili za nanos tanke plasti platine, ki zagotavlja najbolj homogen nanos. Vzorec je bil napršen s plastjo platine debeline 4 nm v vakuumski komori PECS (1 minuto pod napetostjo 6- 7 Kv). Pogoji snemanja na mikroskopu so bili naslednji: uporabljen je bil LEI detektor z delovno razdaljo detektorja do vzorca 8,4 mm pri napetosti 5 kV.

3.2.2.2 Presevna elektronska mikroskopija (TEM) in priprava vzorcev

Metode presevne elektronske mikroskopije sem uporabila za določanje kristalografskih odnosov med domenami, kot je na primer karakterizacija dvojčnih mej, epitaksialnih mej med fazami (spinel-taaffeit), atomarne sestave planarnih defektov posameznih kristalnih domen in mej med njimi, torej za analize strukture in kemijske sestave vzorcev na atomarnem nivoju.

Za natančno kemijsko in strukturno karakterizacijo kristalov in ploskovnih napak do atomarnega nivoja uporabljamo kombinacijo uklonskih, slikovnih in analitskih metod v konvencionalnih ali specializiranih analitskih transmisijskih elektronskih mikroskopih. Strategija za določitev strukture in kemije ploskovnih napak, kot so tropokemijske dvojčne meje, modulirane sekvence ali precipitati strukturno koreliranih faz na atomarnem nivoju, vključuje uporabo elektronsko difrakcijskih tehnik za določitev splošnih kristalografskih odnosov med kristalnimi domenami, slikovne metode na osnovi amplitudnega in faznega kontrasta, ki omogočajo določitev translacijskih stanj in do določene mere tudi lokalne

strukture kristaliničnih mej, na primer dvojčne meje v kristalih, spektroskopskih metod za natančno določitev kemijske sestave mej in metode vrstične transmisijske elektronske mikroskopije (STEM), kot je Z-kontrast metoda, ki omogoča direktno opazovanje atomarnih struktur v odvisnosti od atomskega števila elementov, kar nam da poleg strukturne informacije tudi posreden vpogled v kemijsko sestavo vzorca.

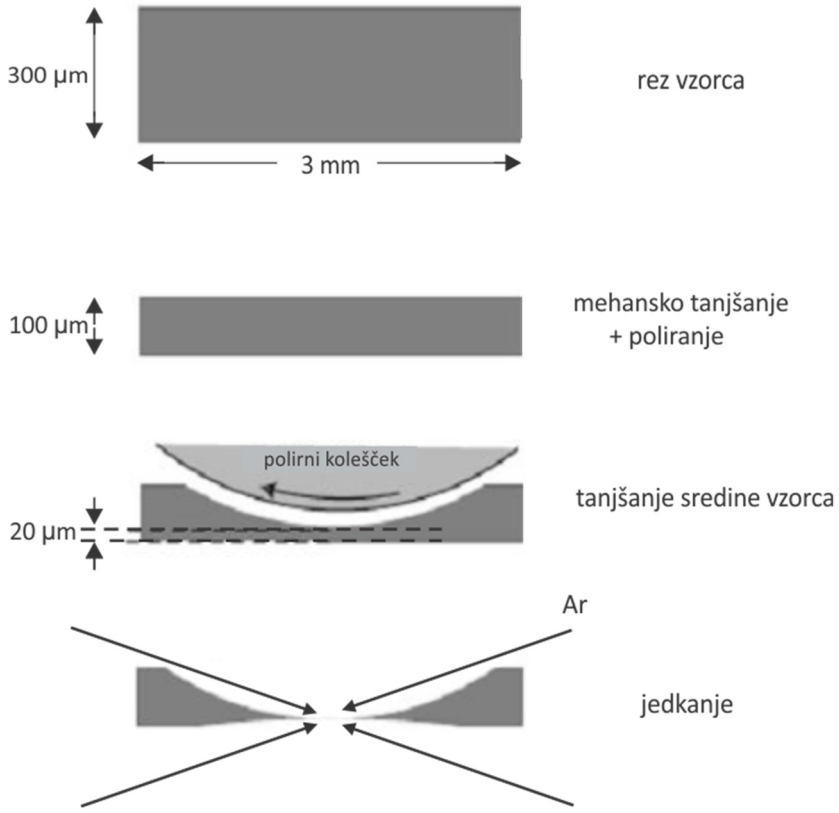
Elektronska difrakcija je primerna za pridobivanje točnih in zanesljivih informacij o kristalografskih zvezah v preiskovanih mineralih. Tehnike elektronske kristalografije so do neke mere podobne monokristalni XRD in omogočajo določitev kristalnega sistema. Tehnike elektronske difrakcije so nepogrešljive za analizo moduliranih struktur, kristalografskih odnosov med epitaksialno koreliranimi fazami ali precipitati, orientacij kristalnih domen, dvojčnih operacij in številnih drugih kristalografskih izzivov.

Za natančnejšo določitev translacijskih odnosov med kristalnimi domenami vse do atomarnega nivoja najpogosteje uporabljamo visokoločljivostno elektronsko mikroskopijo (HRTEM). HRTEM analiza omogoča reševanje različnih problemov povezanih z defekti v kristalih, kot so ploskovne napake, ter za reševanje kristalografskih odnosov med epitaksialnimi fazami. Zaradi kompliciranega nastanka slike v načinu faznega kontrasta, HRTEM slik ni mogoče intuitivno interpretirati, ampak zahtevajo analizo z uporabo simulacij. Poleg strukturne informacije lahko v transmisijskih elektronskih mikroskopih pridobimo zelo natančno informacijo o kemijski sestavi vse do posameznih atomov. Pri tem uporabljamo metode, kot so energijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDS) in spektroskopija izgube energije elektronov (EELS). Velik premik v raziskavah tropokemijskega dvojčenja je predstavljal razvoj metode koncentričnih elektronskih snopov (CEP), ki temelji na zajemanju serij EDS ali EELS spektrov s posebnih mej v TEM ali STEM načinu. Poleg tega je v transmisijskem elektronskem mikroskopu možno zajemanje kombinirane strukturne in kemijske informacije na atomarnem nivoju. To omogoča nova generacija analitskih elektronskih mikroskopov s korektorji aberacij, ki dosegajo ločljivosti pod 0,1 nm. Metoda temelji na zajemanju neelastično uklonjenih elektronov (termično difuzno sipanje, TDS) pri visokih kotih (HAADF) v vrstičnem TEM načinu (STEM), pri čemer zajemamo Z-kontrast slike pri atomarni ločljivosti, ki za razliko od HRTEMa omogočajo neposredno interpretacijo leg atomov, saj je slikovni kontrast neposredno odvisen od povprečnega atomskega števila. Ker HAADF-STEM metoda ni dovolj občutljiva za lahke elemente, če so ti v okolici elementov z višjim atomskim številom, se v zadnjem obdobju znanstveniki intenzivno ukvarjajo s teorijo formiranja slike v svetlem polju (ABF), kjer lahko z uporabo ABF-STEM detektorja zaznamo in določimo elemente z nizkim vrstnim številom (Z).

Za strukturno analizo vzorcev spinelne keramike sem uporabila transmisijski elektronski mikroskop JEM-2100 (Jeol Ltd., Japonska) na 200 kV Centra elektronske mikroskopije in mikroanalize (CEMM) na Institutu »Jožef Stefan«. Detajlne strukturne analize hrizoberilnega dvojčenja so bile narejene z uporabo istega konvencionalnega 200 kV presevnega elektronskega mikroskopa, JEM-2100 z dodatnim LaB_6 virom elektronov in ultra visoko ločljivi polovi čevlji objektne leče do ločljivosti 0,19 nm, potrebne za razrešitev mrežne slike hrizoberila vzdolž psevdo-heksagonalne osi cone. Kemična analiza je bila določena z uporabo Si(Li) detektorja in energijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS-energy-dispersive spectroscopy). Visokoločljivostne slike so bile posnete na CCD kamero z uporabo programa DigitalMicrograph™ (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornija, Združene države Amerike) kot vmesnika. Vzorec spinelne in tudi taaffeitne keramike pa smo pregledali še z uporabo presevnega elektronskega mikroskopa s korekcijo sferičnih aberacij (TITAN G2 60- 300 TEM) z odlično prostorsko in energijsko ločljivostjo na Tehnični univerzi v Gradcu (TU Gradec). Zadnje obsežnejše raziskave smo opravili v sodelovanju s Kemijskim inštitutom Ljubljana (Preglov raziskovalni center), kjer smo imeli možnost dela na novem presevnem elektronskem mikroskopu atomarne ločljivosti (ARM200F, Jeol). Za

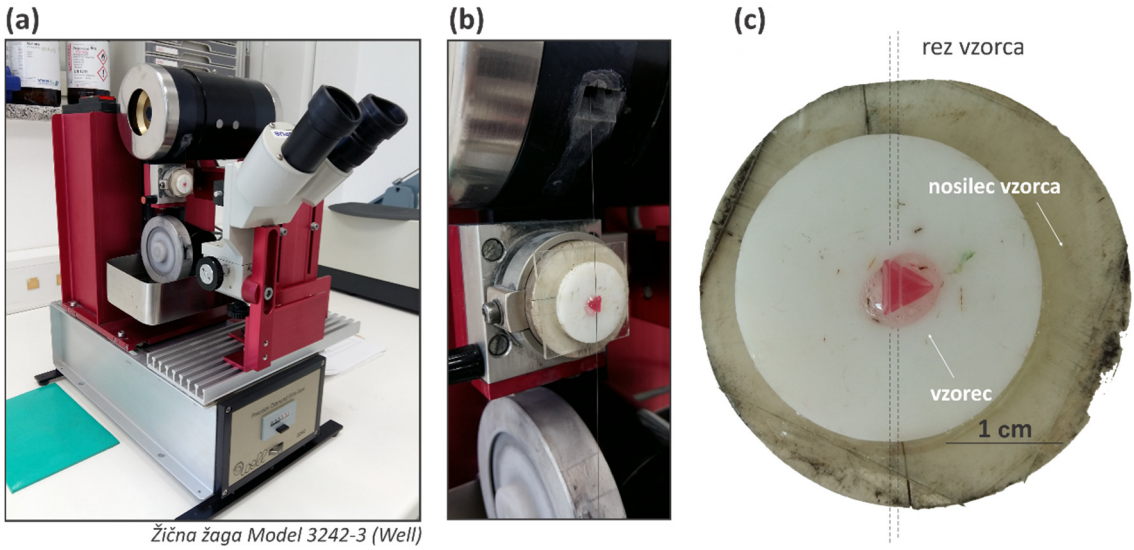
identifikacijo enojne atomarne plasti tako lahkega elementa kot je berilij, smo uporabili transmisijski elektronski mikroskop (ARM200F, Jeol; aberration-corrected STEM) Centra elektronske mikroskopije na Max Planck Institutu v Stuttgartu. Mikroskop ima visoko prostorsko resolucijo, ki dovoljuje ozka okna zajemanja spektrov širine pod 0,2 nm, kar ustreza širini enojne tetraedrske plasti v spinelni strukturi. S pomočjo izdelane simulacije visokoločljivostnih slik modela supercelice smo lahko primerjali HAADF-STEM in ABF-STEM (high-angle-annular-dark-field in anular-bright-field) slike situacij na vzorcu. Visokoločljivostne slike so bile posnete na CCD kamero z uporabo programa DigitalMicrograph™ (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornija, Združene države Amerike) kot vmesnika.

Osnovni namen priprave vzorcev za TEM analize je, da izbrano situacijo analiziramo v točno določeni orientaciji, kjer material tanjšamo do presevnosti za elektrone. Postopek priprave TEM vzorcev, ki sem ga uporabila, je prikazan na sliki 35. Ta priprava zahteva dobršno mero potrpežljivosti in predhodnega načrtovanja. Na začetku priprave vsak vzorec natančno pregledamo, naredimo skico situacije za nadaljnji potek obdelave. Nadaljnja obdelava materiala zavisi od vrste vzorca, in sicer, ali gre za monokristal ali keramiko.



Slika 35: Postopek priprave vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo.

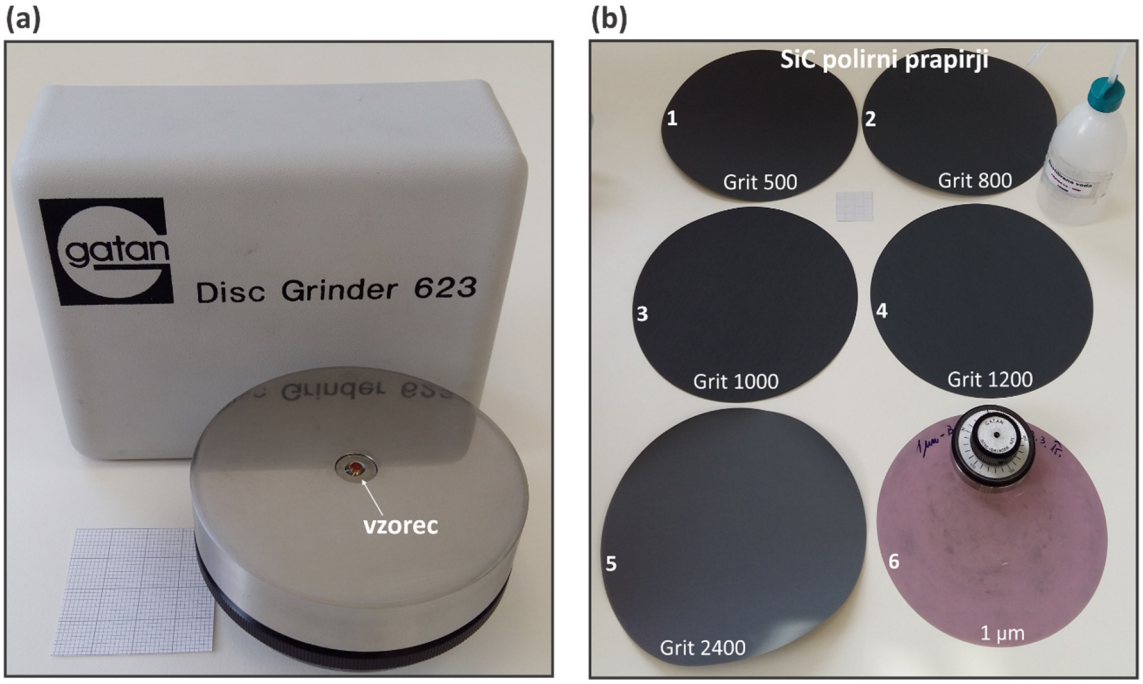
Monokristale zrežemo z žično žago v izbrani orientaciji (glej sliko 36), v kateri želimo kristal analizirati na TEMu. Pri tem si pomagamo z morfologijo kristala, iz katere določimo kristalografske smeri. Pri manipuliranju z izrezanim vzorcem moramo biti pazljivi, da ves čas vemo, kakšna je njegova orientacija. Tako izrežemo vzorec dimenzije 2,3 mm, ki ga vstavimo v 3 mm korundni ali medeninasti obroček, ki da vzorcu dodatno stabilnost. Izrezani kristal v nosilni obroč fiksiramo z dvokomponentno smolo (G1, epoksi smola in trdilec, Gatan).



Slika 36: Priprava TEM vzorca; rezanje vzorca na žični žagi. (a, b) Uporaba žične žage za izrez vzorca in (c) primer izrezanega vzorca spinelnega dvojčka iz Mogoka.

Keramične vzorce izrežemo v obliki valja z ultrazvočnim cilindričnim vrtalnikom SONICUT 380 (SBT), ki z ultrazvočnimi vibracijami iz vzorca izreže valjast vzorec premera $\phi 3$ mm. Vzorec med izrezovanjem močimo s suspenzijo destilirane vode, ki ji dodajamo abrazivni SiC prah. Tako se med vzorcem in svedrom ustvarja zadostno trenje za lažji izrez.

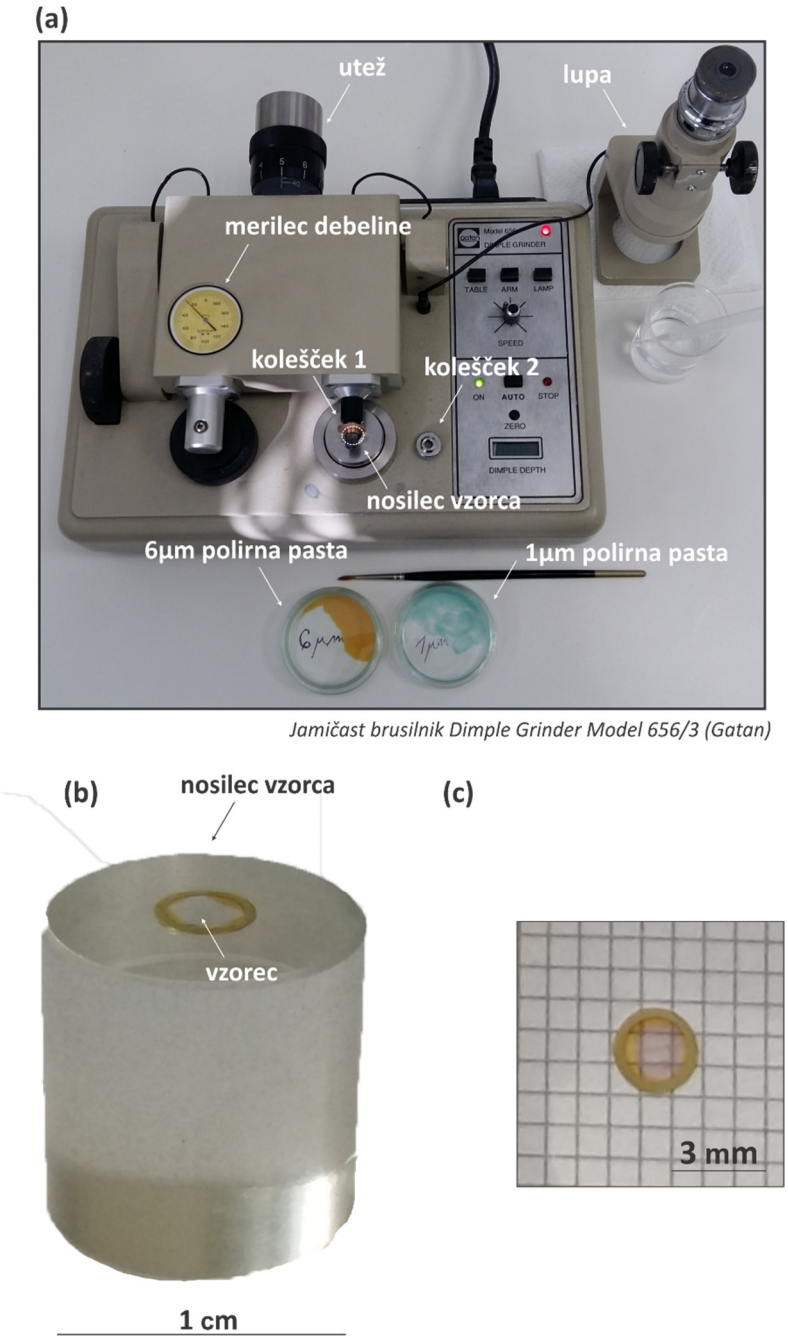
Tako pripravljen cilindrični vzorec nadalje brusimo s polirnimi papirji (SiC, FEPA) z uporabo ročnega nosilca disc-grinder (Disc grinder 623, Gatan). Brusiti začnemo z grobim polirnim papirjem Grit 500, nadaljujemo z Grit 800 in tako dalje (glej sliko 37b), kjer na koncu zaključimo z najfinejšim polirnim papirjem Grit 2400, dokler debelina vzorca ne doseže 80- 120 μm (optimalno 100 μm). Če je vzorec debelejši, ga pri ionskem jedkanju pod koti $<10°$ ne moremo ustrezno stanjšati do perforacije. Na koncu vzorec fino spoliramo še z diamantnim filmom (DLF 1 μm). Postopek mehanskega tanjšanja in poliranja je prikazan na sliki 37.



Diskasti brusilnik Disc Grinder Model 623 (Gatan)

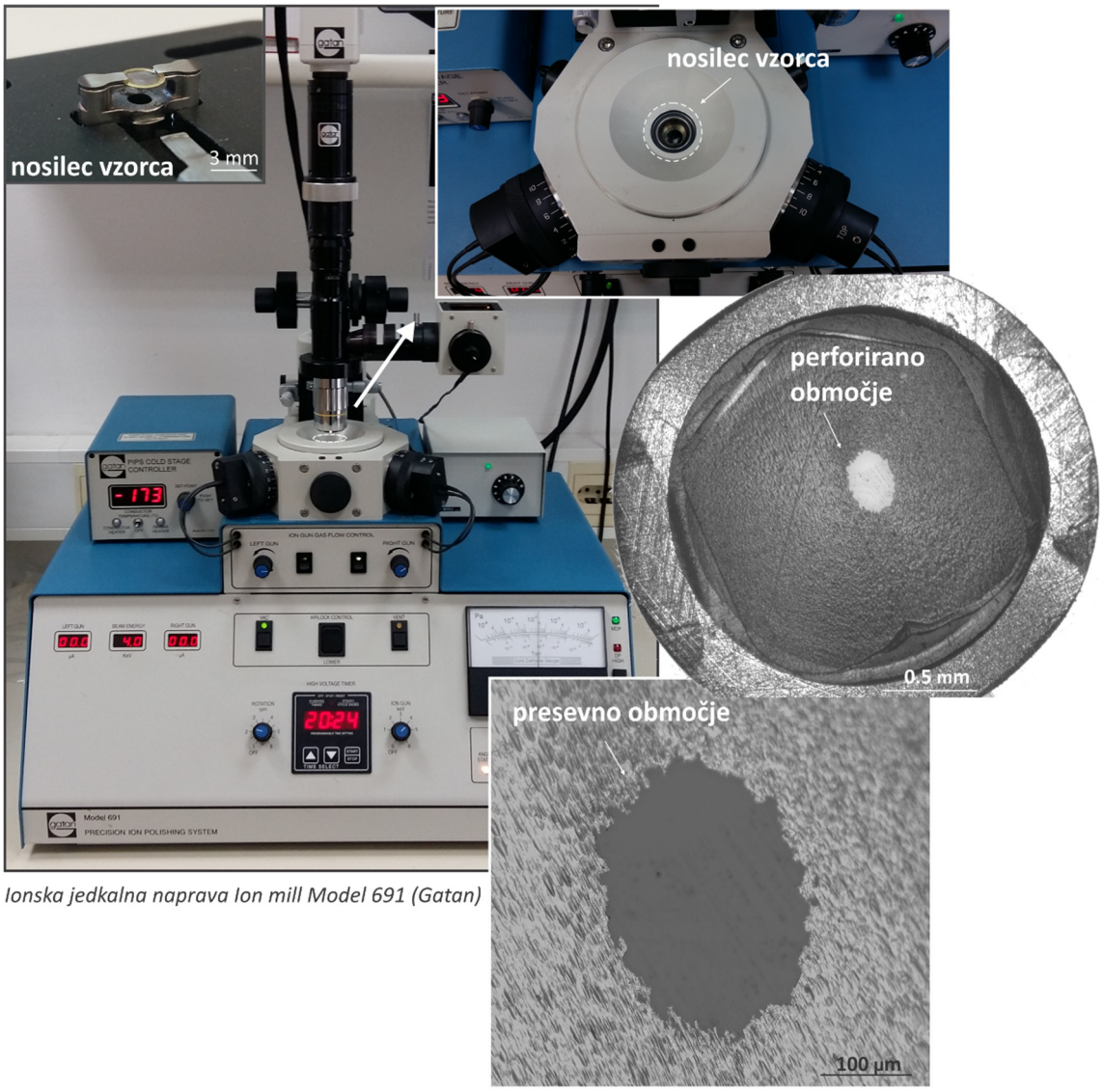
Slika 37: Priprava TEM vzorca; mehansko tanjšanje in poliranje. Vzorce tipično tanjšamo do 100 µm z uporabo (a) diskastega brusilnika za ročno tanjšanje vzorca na (b) SiC polirnih papirjih.

Ko vzorec stanjšamo ga previdno montiramo na nosilec za jamičasto brušenje (Dimple Grinder model 656/3, Gatan), kjer z različnimi obtežitvami (20- 25 g), koleščki (medenina ali kovina) in pastami (Metadi II 1 µm, 6 µm) tanjšamo center vzorca v obliko jamice, katere najtanjši del ne sme preluknjati vzorca, ker ta sicer ni primeren za nadaljnjo obdelavo (Slika 38). Tipična debelina vzorca na jamici je ~20 µm.



Slika 38: Priprava TEM vzorca; globinsko tanjšanje vzorca. (a) Tanjšanje sredine vzorca z rotirajočim koleščkom. (b) Primer stanjšanega vzorca na nosilcu in (c) primer vzorčka brez nosilca, pripravljenega za ionsko jedkanje.

Po uspešnem zaključku mehanskega dela sledi ionsko jedkanje, za kar sem uporabljala PIPS model 691 (Gatan, Kalifornija, Združene države Amerike). Odvisno od trdote vzorca uporabljamo različne pogoje ionskega jedkanja. Parametri za ionsko jedkanje spinela so bili naslednji: uporaba žarka Ar^+ ionov z močjo 3,5- 4 keV pod 8° vpadnim kotom (glej sliko 35 spodaj) z obeh strani vzorca. Vzorce jedkamo do perforacije in tako dobimo obsežna področja presevna za elektrone (optimalno <20 nm), ki so primerna za TEM analizo (Slika 39). Pred analizami na TEMu neprevodne vzorce, kot so spinel, taaffeiti in hrizoberil, napršimo še z nekaj nanometrov tanko plastjo amorfnega ogljika, tako da je prevoden za elektrone pri delu na presevnem elektronskem mikroskopu.



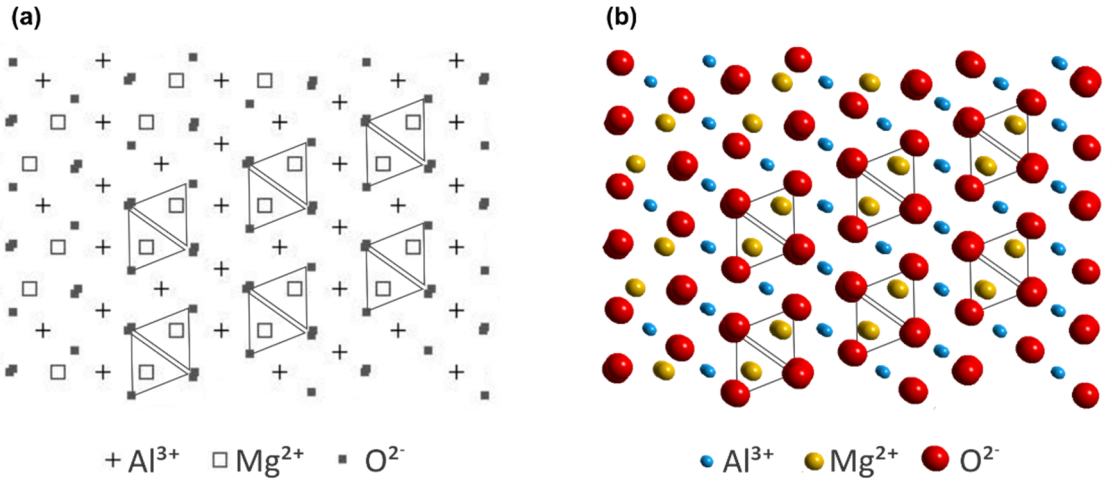
Ionska jedkalna naprava Ion mill Model 691 (Gatan)

Slika 39: Priprava TEM vzorca; ionsko jedkanje vzorca. Uporaba naprave za ionsko jedkanje sredine vzorca ter prikaz lege nosilca vzorca v napravi. Povečani sliki prikazujeta vzorec po ionskem jedkanju. Vzorec ima luknjo velikosti ~250 µm, podobno čipki, in široko območje perforacije.

3.2.3 Modeliranje struktur in slikovne simulacije

Pri raziskovanju atomarnih struktur ploskovnih defektov, moduliranih faz, precipitatov in podobnih fenomenov je cilj določitev atomarnega modela strukture. Še pred analizami pa na osnovi nekih predpostavk postavimo osnovni oz. prvi, idejni model, ki ga uporabljamo za izračune visokoločljivostnih posnetkov z elektronsko mikroskopijo in izračunane slike primerjamo z eksperimentalnimi. Na osnovi primerjav model tekom analiz popravljamo oz. relaksiramo.

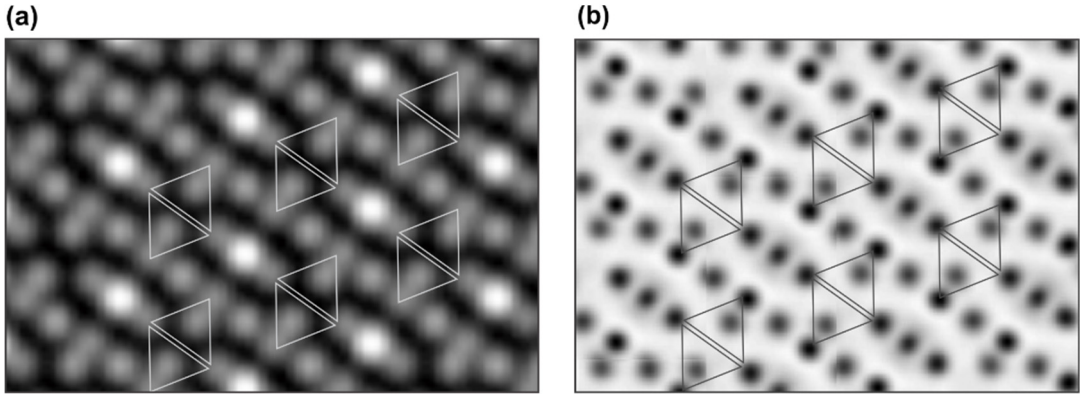
Modela super celic (111) dvojčka $MgAl_2O_4$ spinela, (130) dvojčka $BeAl_2O_4$ hrizoberila ter modeli strukturnih homolognih faz taaffeitnih politipov ($BeMgAl_4O_8$, $BeMg_3Al_8O_{16}$, $BeMg_2Al_6O_{12}$) sem naredila z uporabo EMS (P.A. Stadelmann, EPFL Lozana, Švica) in IDL (Research Systems Inc., Boulder, Kolorado, Zružene države Amerike) programskim paketom ter z uporabo grafičnega programa CrystalMaker (CrystalMaker Software LTD., Oxfordshire, Velika Britanija). EMS program poleg simulacij in analiz HRTEM slik omogoča analize difrakcij. Tako lahko operiramo s kristalografijo (to so celični parametri, kristalni sistem, prostorska skupina, velikost celice,...), simulacijami difrakcij, projekcijami, kalkulacijami kristalnih mrež neznanih struktur in podobno (Stadelman, 1987). IDL programski paket je uporaben za analize in ponazoritve podatkov. Združuje številne matematične operacije in tehnike za grafični prikaz. Omogoča dodajanje in spreminjanje matematičnih operacij, kar vpliva na lažjo uporabo. To pomeni, da je program IDL prilagodljiv in se ga lahko programira. Na primer, kadar želimo izvesti določeno operacijo (na primer 180° rotacijo modela okoli vertikalne osi, izbris atomov po horizontalni ali vertikalni osi in podobno), vnesemo v program določeno programsko operacijo in s pomočjo le-te oblikujemo model (Slika 40a). Z uporabo programa CrystalMaker pa izdelujemo modele kristalnih oz. molekulskih struktur. Program omogoča izdelavo 3D kristalnih struktur, kar omogoča bolj nazoren vpogled v strukturo kristalov oz. modelov drugih struktur (npr. dvojčne meje) kot tudi izračun uklonskih vzorcev za primerjavo z eksperimentalnimi vzorci (Slika 40b).



Slika 40: Modeliranje struktur z uporabo programa (a) IDL in (b) CrystalMaker.

Osnova slikovnim simulacijam so modeli struktur. Strukturne modele, ki sem jih naredila s programi EMS, IDL in CrystalMaker, sem nato simulirala in jih primerjala z eksperimentalnimi slikami. Za simulacijo sem uporabila program QSTEM avtorja Christopha Kocha (Koch, 2002), s katerim kvantificiramo HRTEM in HAADF-STEM simulacije. S programom QSTEM sem naredila simulacijo na dva načina, in sicer (hitro)

simulacijo, kjer sem uporabila Z kontrast (uporabimo jo samo za hitri predogled simulacije), in simulacijo, kjer sem upoštevala parametre elektronskega mikroskopa med zajemanjem želene eksperimentalne STEM slike (glej sliko 41). Slike sem simulirala z dvema detektorjema, in sicer HAADF in ABF detektorjem. HAADF detektor pokaže temno kontrastno sliko, medtem ko ABF formira sliko v svetlem polju. Dobljene simulacije sem nato primerjala z eksperimentalnimi STEM slikami.



Slika 41: Slikovna STEM simulacija strukturnega modela spinela $MgAl_2O_4$ z (a) HAADF-STEM in (b) ABF-STEM detektorjem.

3.2.4 Optimizacija strukturnih modelov

Za končno optimizacijo strukturnega modela (111) dvojčka v spinelu $MgAl_2O_4$ in (130) dvojčka v hrizoberilu $BeAl_2O_4$ smo uporabili teorijo gostotnih funkcionalov (DFT- density functional theory). S pomočjo te metode smo relaksirali lege atomov v strukturnih modelih, zgrajenih na osnovi eksperimentalnih podatkov na atomarnem nivoju. Izračun medatomskih sil in celotne energije smo v okviru DFT izvedli z uporabo programskega paketa QuantumEspresso (Giannozzi *in sod.*, 2009). Za opis izmenjalno-korelacijskih pojavov med elektroni smo uporabili posplošen gradientni približek (GGA – generalized gradient approximation: Perdew in Zunger, 1981). Interakcije med valenčnimi elektroni in jedri so bile upoštevane s pomočjo psevdopotencialov tipa projiciranih zlepljenih valov (PAW – projector augmented wave). Razvoj ravnih valov pri zapisu valovnih funkcij in gostote naboja je bil omejen z energijami 204 eV oziroma 1642 eV. Zaradi razsežnosti sistema je bila pri iteraciji po prvi Brillounevi coni uporabljena in upoštevana le točka gamma. Kriterij za samousklajenost je razlika v celotni energiji med dvema zaporednima interakcijama manj kot 10^{-7} Ry (Ry- Rydbergova konstanta). Pri relaksaciji koordinat atomov je bil uporabljen standardni Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algoritem. Z relaksacijo smo vsoto absolutnih vrednosti sil med atomi zmanjšali na 0,03 % vrednosti začetne, nerelaksirane strukture.

Poglavje 4

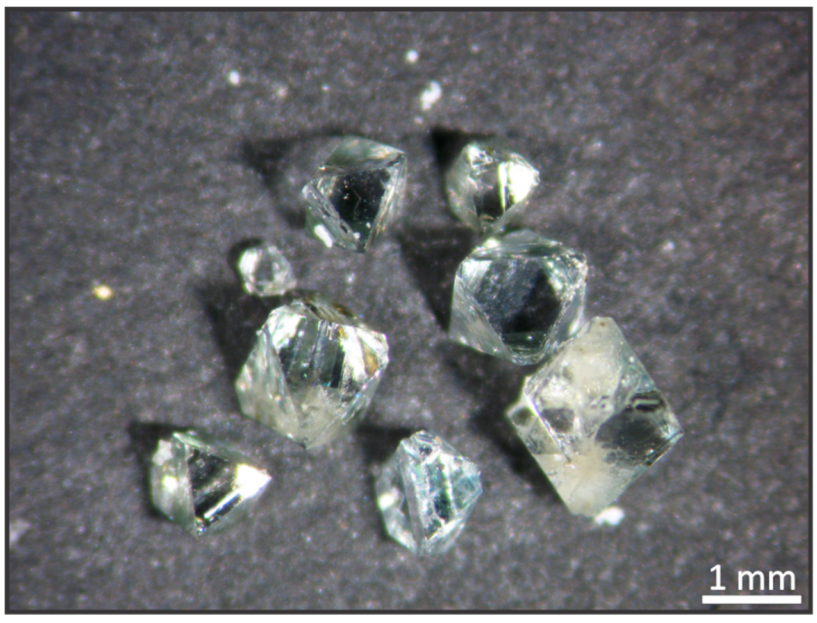
Rezultati in diskusija

Rezultati mojega znanstveno-raziskovalnega doktorskega dela temeljijo na sistemskem eksperimentalnem delu, kjer sem si za cilj postavila sintezo targetiranih faz, kot so to spinelni dvojčki in taaffeiti različnih stehiometrij. Pri rezultatih sem upoštevala princip dela, ki temelji na sintezi targetirane faze in njeni karakterizaciji. Pri karakterizaciji sem sledila osnovnemu principu dela, kjer sem na osnovi HRTEM eksperimentalnih slik izdelala strukturne modele. Po postavitvi modelov sem lahko izdelala HRTEM simulacije, ki so se morale ujemati s HRTEM eksperimentalnimi slikami. Za potrditev pravilnega modela, sem postavljene strukturne modele še optimizirala z DFT izračuni.

4.1 Sinteza faz v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3

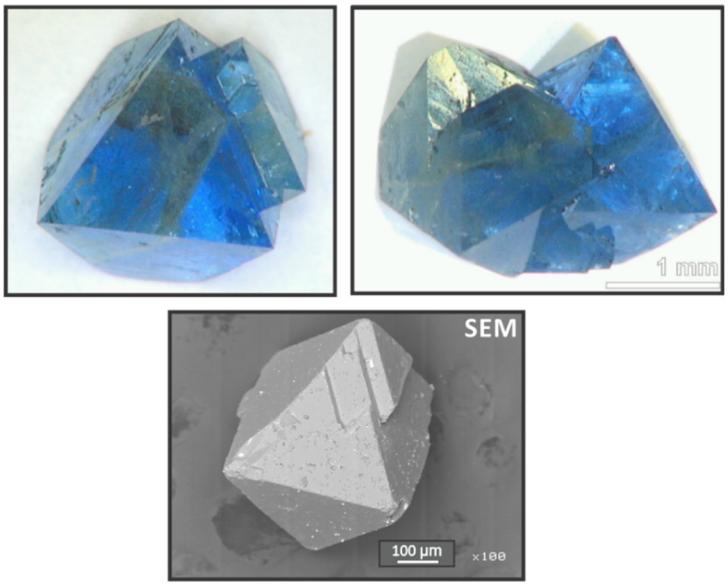
4.1.1 Rast kristalov v fluksu PbF_2

Z metodo sinteze spinela in spinelnih dvojčkov z dodatkom fluksa PbF_2, smo sintetizirali kristalčke velikosti do 2 mm. Na sliki 42 so prikazani kristali idiomorfnega spinela. Sinteza stehiometričnega razmerja za spinel ($1MgO:1Al_2O_3$) je pokazala spinelne $MgAl_2O_4$ kristale s tipično morfologijo oktaedra.



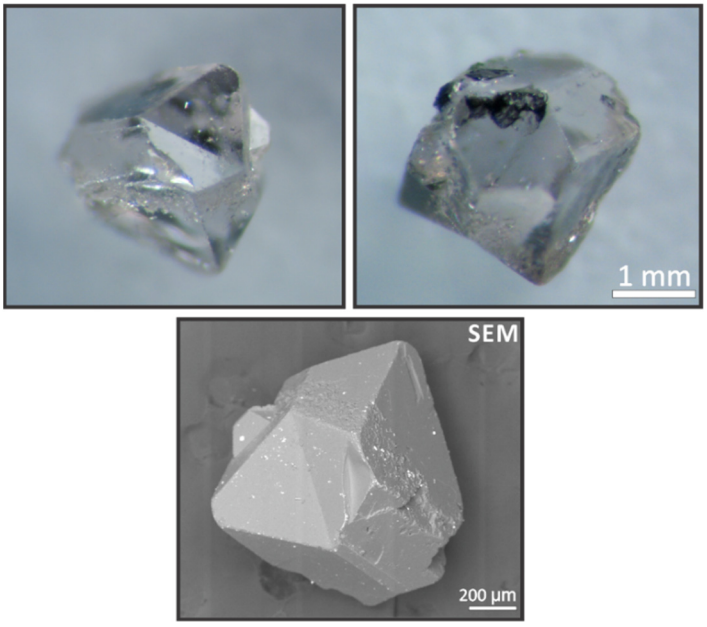
Slika 42: Sintetizirani spinelni $MgAl_2O_4$ kristali, dimenzije do 2 mm.

Zaradi razmeroma velike vsebnosti PbF_2 za povečanje rasti kristala ter poudarka kristalne morfologije se pri sintezah spinela z dodatkom nizke vsebnosti BeO (0,1 in 1,0 mol%) kristali niso zdvojčili (Slika 43). Razlog je lahko raztapljanje nizkih količin BeO v fluksu.



Slika 43: Sintetizirani spinelni $MgAl_2O_4$ kristali z dodanim 0,1 mol% BeO. Obarvanost lahko predstavlja vsebnost berilija. (spodaj) SEM slika enega od kristalov spinela z lepo vidnimi ploskvami oktaedra.

Po drugi strani pa je večja količina dodatka BeO v mešanico začetnih oksidov drastično vplivala na rast kristalov, saj je pri dodatku 10 mol% BeO prišlo do tvorbe dvojčnih kristalov spinela (Slika 44).



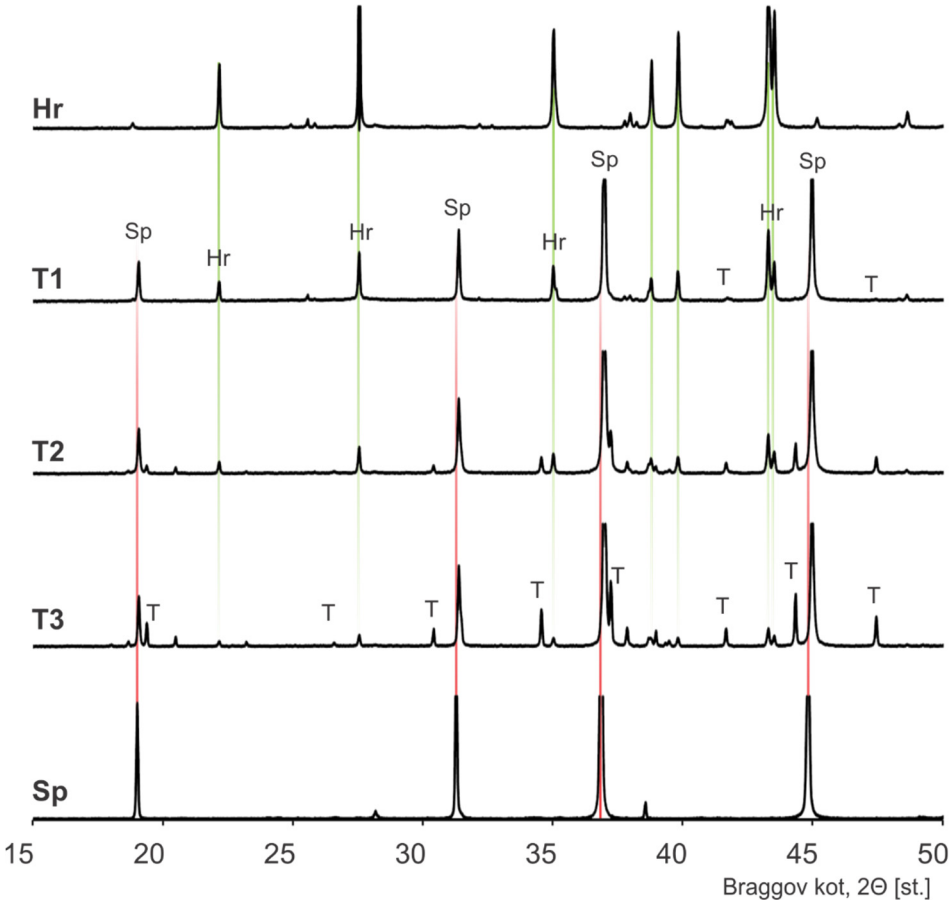
Slika 44: Sintetizirani (111) dvojčki spinela $MgAl_2O_4$ z dodanim 10 mol% BeO. Kristali kažejo razločno izbočene kote, značilne za spinelno dvojčenje. (spodaj) SEM slika enega od dvojčkov spinela.

Poleg temeljnih konceptov je za sam rezultat sintez pomembna tudi rast zrn in z njo povezani defekti (dvojčki), ki igrajo pomembno vlogo pri razvoju mikrostrukture (Hillert, 1965). Vplivajo na nenadno prekinitev strukturne in kemijske anizotropije, kar se odraža v pretirani rasti zrn. Ta pojav se lahko izkoristi za mikrostrukturno inženirstvo in izboljšavo fizikalnih lastnosti materialov v katerem koli sistemu, ki je nagnjen k tvorbi takšnih politipnih defektov (Rečnik *in sod.*, 2011).

Pri postopku rasti kristalov v fluksu nismo dobili taaffeitov. Kristali spinela in spinelnih dvojčkov so bili manjših dimenzij (največji so bili veliki 2 mm) in TEM vzorce smo težko pripravili iz milimetrskih kristalov, zato smo se odločili za pripravo vzorcev keramike.

4.1.2 Sintranje v prisotnosti tekoče faze

Nastanek faz v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3 smo študirali s sintranjem vhodnih oksidov (BeO, MgO in Al_2O_3) v razmerjih ustreznih za nastanek spinela, treh taaffeitnih politipov, ter hrizoberila (Tabela 4; str: 36) 16 ur pri 1200°C. Sintranje je potekalo v prisotnosti tekoče faze (PbF_2). V vzorcu, kjer sta MgO in Al_2O_3 v stehiometričnem razmerju za $MgAl_2O_4$ spinel (Sp), so v difraktogramu prisotni samo vrhovi spinelne faze (Slika 45). Podobno je v vzorcu, kjer je začetno razmerje Al_2O_3 in BeO ustrezalo $BeAl_2O_4$ hrizoberilu (Hr), nastala le tarčna faza. V obeh končnih vzorcih ni zaslediti vrhov začetnih oksidov, kar dokazuje, da je reakcija potekla v celoti.



Slika 45: Difraktogram vzorcev s sestavami, navedenimi v tabeli 4. XRD difraktogram vzorcev spinela, taaffeitnih faz in hrizoberila, kjer zelena linija ponazarja lego osnovnih vrhov hrizoberila (Hr), medtem ko rdeče črte ponazarjajo lego vrhov spinela (Sp).

V vzorcih, v katerih so bili MgO, Al_2O_3 in BeO zamešani v razmerjih, ki so ustrezala vmesnim politipnim taaffeitnim fazam (T1–T3), pričakovani produkti pri danih pogojih sinteze niso nastali. V vseh treh sestavah je nastala le taaffeitna $BeMg_3Al_8O_{16}$ faza (T3), poleg nje so v vseh treh difraktogramih prisotni vrhovi spinela in hrizoberila. Intenziteta vrhov taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ postopno upada od vzorca T3 s stehiometrijo za $BeMg_3Al_8O_{16}$ do vzorca T1 s sestavo za nastanek $BeMgAl_4O_8$. Ostali vrhovi v taaffeitnih vzorcih pripadajo spinelu ali hrizoberilu. Relativna intenziteta spinelne faze (Sp) je v vseh treh vzorcih podobna, medtem ko intenziteta vrhov hrizoberila (Hr) narašča od vzorca T3 do T1 (glej sliko 45). Z upoštevanjem relativne intenzitete vrhov od vseh treh različnih produktov v XRD spektrih (Slika 45) pri sestavah T1-T3 lahko reakcije zapišemo kot:

$$\text{T1: } 12MgO + 12BeO + 24Al_20_3 \rightarrow$$
$$1\ BeMg_3Al_8O_{16} + 11BeAl_2O_4 + 9MgAl_2O_4 \quad (1)$$

$$\text{T2: } 16MgO + 8BeO + 24Al_20_3 \rightarrow$$
$$2\ BeMg_3Al_8O_{16} + 6BeAl_2O_4 + 10MgAl_2O_4 \quad (2)$$

$$\text{T3: } 18MgO + 6BeO + 24Al_20_3 \rightarrow$$
$$3\ BeMg_3Al_8O_{16} + 3BeAl_2O_4 + 9MgAl_2O_4 \quad (3)$$

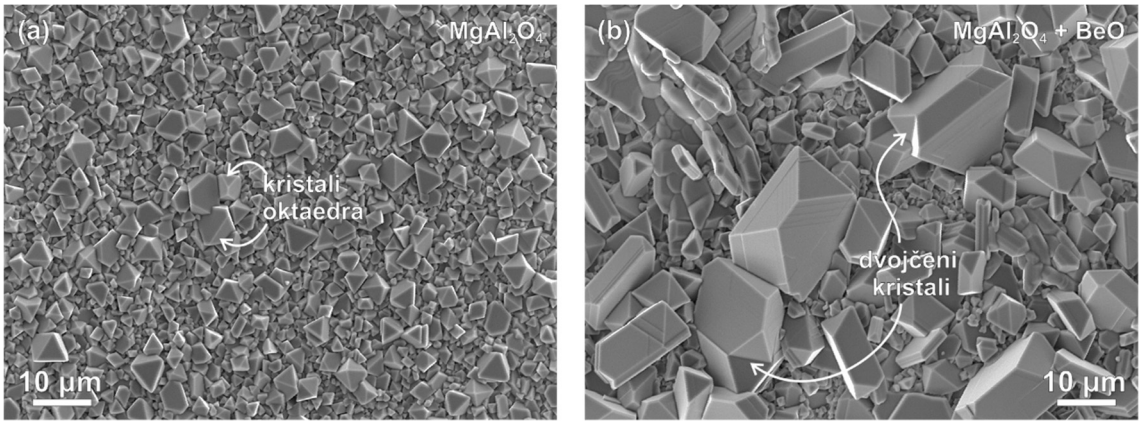
Poleg zanimivih opažanj v zvezi z dinamiko nastajanja faz v vzorcih T1-T3, smo v teh treh vzorcih opazili še en zanimiv pojav, in sicer so vrhovi $MgAl_2O_4$ spinelne faze v teh treh sestavah rahlo zamaknjeni v smeri večjih Braggovih kotov glede na nedopiran spinelni vzorec (Sp). Zamik ni konstanten, ampak narašča z vsebnostjo BeO (glej sliko 45). Izračun celične konstante na osnovi tega zamika k večjim kotom kaže, da ima spinel v vzorcih T1-T3 nekoliko manjšo osnovno celico (a = 8,060 Å) kot nedopiran spinel (a = 8,086 Å). Možni razlogi za zmanjšanje osnovne celice bi lahko bili nestehiometrija spinelne faze, kot na primer neurejena razporeditev kationov, prisotnost nečistoč, točkovnih defektov in podobno (Sickafus *in sod.*; 1999; Ball *in sod.*, 2005). Pri merjenju EDS spektra na spinelnem delu taaffeitnega vzorca smo opazili drugačno razmerje magnezija in aluminija, kot je to pri nedopiranem spinelu. Vsebnost magnezija se je zmanjšala, kar bi lahko pomenilo, da pri sintranju v prisotnosti BeO pride do vgrajevanja Be v strukturo spinela in s tem posledično do zmanjšanja osnovne celice spinela.

Prisotnost samo $BeMg_3Al_8O_{16}$ faze, ter poleg le-te še spinela in hrizoberila v vzorcih s sestavami T1-T3 kaže, da ostali politipi pri izbranih pogojih sintranja (temperatura, tlak) niso termodinamsko stabilni. Za identifikacijo taaffeitne sestave smo merili razmerje Mg:Al. Vsebnost $BeMg_3Al_8O_{16}$ faze je najvišja v vzorcu T3 in najnižja v vzorcu T1.

4.2 Dvojčenje in rast dvojčenih kristalov $MgAl_2O_4$ spinela

Eden od osnovnih namenov naših eksperimentov je bil reproducirati dvojčenje v $MgAl_2O_4$ spinelu z dodatkom berilijevega oksida. PbF_2 smo dodali kot tekočo fazo, ki pospeši difuzijo in omogoči reakcije med oksidi pri nižjih temperaturah. Po sintranju smo na SEMu pregledali tako polirane prereze tabletk kot tudi površine vzorcev. Izkazalo se je, da so se na površini vzorcev razvili lepi idiomorfni kristali, ki so razkrili zanimiva in pomembna dejstva na podlagi katerih smo nato predlagali mehanizem rasti nedvojčenih in dvojčenih kristalov spinela.

Na površini vzorca, ki je vseboval le MgO in Al_2O_3 v razmerju za nastanek spinela, so se razvili do 5 μm veliki izometrični spinelni kristali z enostavno oktaedrsko morfologijo (Slika 46a). Pri nizkih dodatkih BeO nismo opazili bistvene spremembe velikosti zrn, oziroma njihove morfologije. Šele pri dodatku 10 mol% BeO pa so se na površini vzorca razvili nekajkrat večji spineli in velika večina jih je bila dvojčena (Slika 46b). Dvojčeni kristali spinela imajo značilno ploščasto trigonalno obliko z vpadnimi koti, ki so značilni za dvojčke. Oktaedrska ploskev, ki je vzporedna dvojčni meji, je daljša, medtem ko ostale ploskve tvorijo ozke izbočene robove okoli (111) ravnine kristala. Premer dvojčenih zrn zlahka presega 20 μm, kar je nekajkrat več, kot je velikost normalnih oktaedrskih spinelov v nedopiranem vzorcu, kar kaže, da dvojčeni kristali rastejo bistveno hitreje kot nedvojčeni.

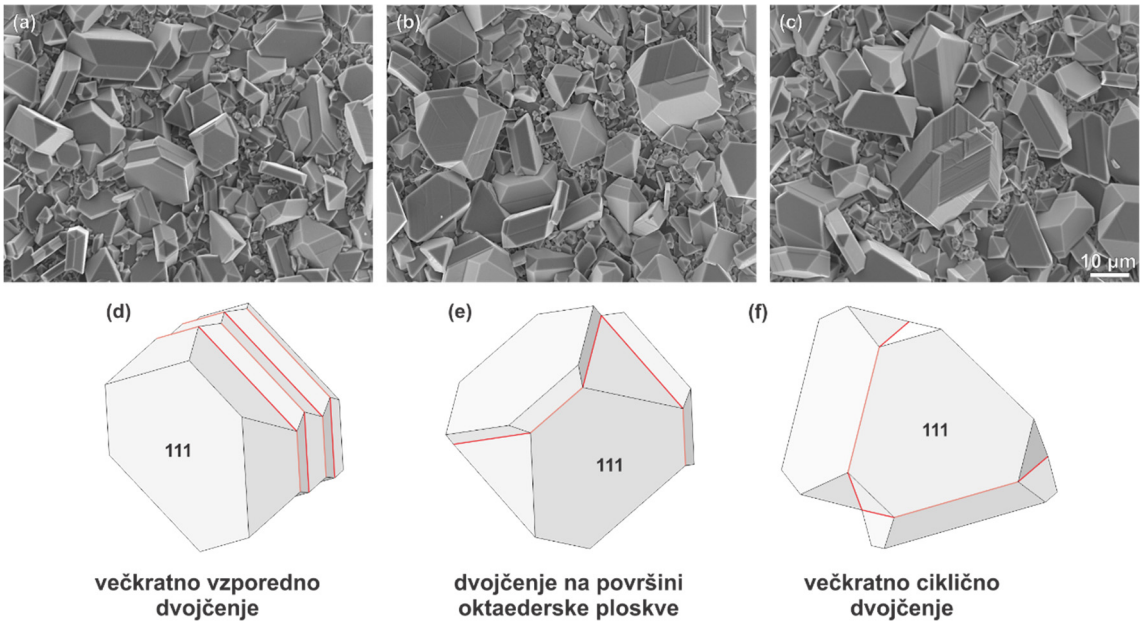


Slika 46: SEM sliki sintetičnega spinela. (a) Vzorec čistega spinela (Sp) sestoji iz majhnih oktaedrskih kristalov in (b) vzorec spinela, dopiranega z 10 mol% BeO. Dodatek BeO vpliva na velikost. Dvojčeni kristali kažejo značilne izbočene robove. Dva dvojčena kristala sta označena s puščico (Drev *in sod.*, 2013).

Dvojčne meje lahko nastajajo hkrati na več oktaedrskih ploskvah in na koncu ustvarijo kompleksne kombinacije dvojčkov, najbolj značilne so prikazane na sliki 47. Pri nastanku kompleksnih dvojčkov lahko gre za zaporedno dvojčenje vzdolž iste (111) ravnine dvojčenja, kadar pa dvojček nukleira na sosednjih {111} ravninah oktaedrskega kristala, dobimo ciklične dvojčke. Razdalja med vzporednimi dvojčnimi mejami je odvisna od trajanja procesa rasti spinelnih plasti pred nastankom nove dvojčne meje. Celo kadar je tvorba dvojčne meje na sosednjih oktaedrskih ravninah, kot v primeru cikličnih dvojčkov, sledi takšen kristal popolnoma enakim principom rasti kot enostaven kontaktni dvojček, torej raste pretirano vzdolž vseh dvojčnih mej in razvije kompleksno morfologijo, kar se kaže kot podolgovat centralni kristal, preraščen s tankimi ploščatimi kristalnimi področji na obeh straneh dvojčnih mej (Slika 47c in f). V času rasti lahko v katerikoli fazi na površini

obstoječih dvojčkov nukleirajo dodatni {111} dvojčki, kar vodi do nastanka kompleksnih skupkov kristalnih domen, vse dokler je na voljo dovolj BeO za nukleacijo dvojčnih ravnin.

Dvojčne meje lahko nastajajo hkrati na več oktaedrskih ploskvah in na koncu ustvarijo kompleksne kombinacije dvojčkov, kakršne opazimo tudi v naravi (glej sliko 47 in 48).



Slika 47: Kompleksne kombinacije (111) dvojčenja spinelnih kristalov. (a) Ploščate, lamelne dvojčke tvorijo številni vzporedni dvojčni dogodki v začetni stopnji rasti, prikazani na SEM sliki. Večkratni vzporedni dvojček z večjo razdaljo med dvojčnimi mejami in ciklični dvojček v njegovi začetni fazi rasti (glej center slike). (b) Ciklični dvojčki, sestavljeni iz treh spinelnih kristalov. Takšnen tip dvojčka se tvori v začetni stopnji rasti s sočasno nukleacijo dveh sosednjih (111) dvojčnih mej skupnega začetnega kristala oktaedra. V tem primeru anizotropna rast zavzame prostor vzdolž dveh smeri, kar se kaže v hitri rasti centralnega kristala. (c) Kompleksni ciklično-vzporedni dvojček. Za razumevanje posameznih kompleksnih kombinacij dvojčkov so priložene skice le-teh, (d) večkratni vzporedni dvojček, (e) ciklični dvojček v začetni stopnji in (f) ciklični dvojček v prehodni stopnji (Drev *in sod.*, 2013).

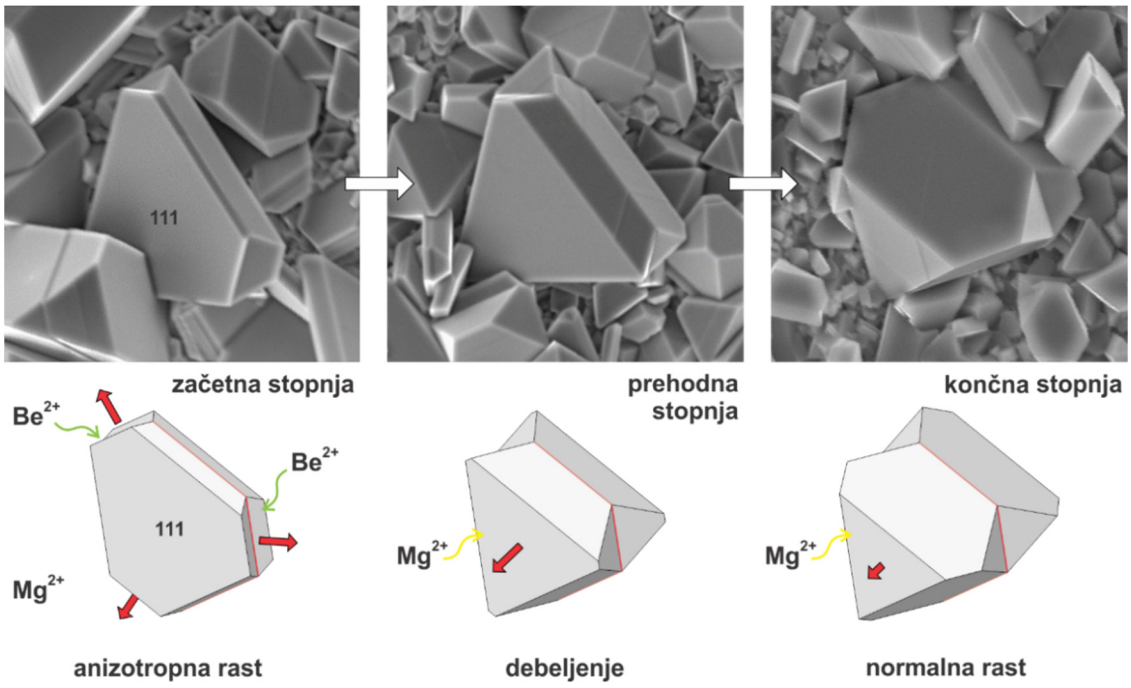
Pri sintezi dvojčkov spinela smo dobili kristale, ki so morfološko zelo podobni naravnim primerkom, kot jih najdemo na primer na najbolj znani lokaciji Mogok (Mjanmar) ali na Šrilanki in so prikazani na sliki 48 (Fregola *in sod.*, 2005; Fregola in Scandale, 2007; Daneu *in sod.*, 2007a).



Slika 48: Spinelni kristali iz Mogoka. (a) Paralelno dvojčen kristal iz stranskega pogleda, (b) paralelno dvojčen kristal v [111] projekciji kot vzorec Davidove zvezde in (c) ciklično dvojčen kristal.

Iz teh eksperimentov je jasno, da prisotnost ustrezne količine berilija povzroči nastanek dvojčkov v spinelu. Kot je znano že iz literature, je (111) dvojčna meja v spinelu *hcp* motnja znotraj kubičnega *ccp* zloga. V vzorcu z dodatkom BeO smo opazili dvojčke v različnih fazah rasti, od tankih ploščatih kristalov, razpotegnjenih vzporedno z dvojčno mejo, do odebeljenih kristalov v zadnji fazi rasti (Slika 49). Na podlagi teh opažanj smo lahko predlagali mehanizem rasti dvojčenih kristalov.

Prisotnost berilija med rastjo $MgAl_2O_4$ spinela sproži nastanek *hcp* zloga, najverjetneje šele, ko je njegova trdna topnost v samem spinelu presežena. Takšen kemijsko stabiliziran *hcp* zlog oz. dvojčna meja se hitro razvija in raste, vse dokler so v okolici na voljo berilijevi atomi za njeno rast. Proces se prekine, ko v okolici zmanjka Be za tvorbo *hcp* zloga. Takšna tvorba *hcp* zloga poteka hitro in sproži anizotropno rast vzdolž dvojčne meje v začetni stopnji rasti dvojčenega kristala. Ko v okolici zmanjka BeO, se rast dvojčne meje zaustavi in kristal se začne debeliti. V prehodni stopnji kristal razvije tipično morfologijo z vpadnimi koti, ki je značilna za dvojčke. Tej stopnji sledi še normalen proces rasti, to je debeljenje spinelnih kristalnih domen na obeh straneh dvojčne meje, ki razvijeta običajno oktaedrsko morfologijo. Kristali v treh različnih stopnjah razvoja so prikazani na sliki 49.

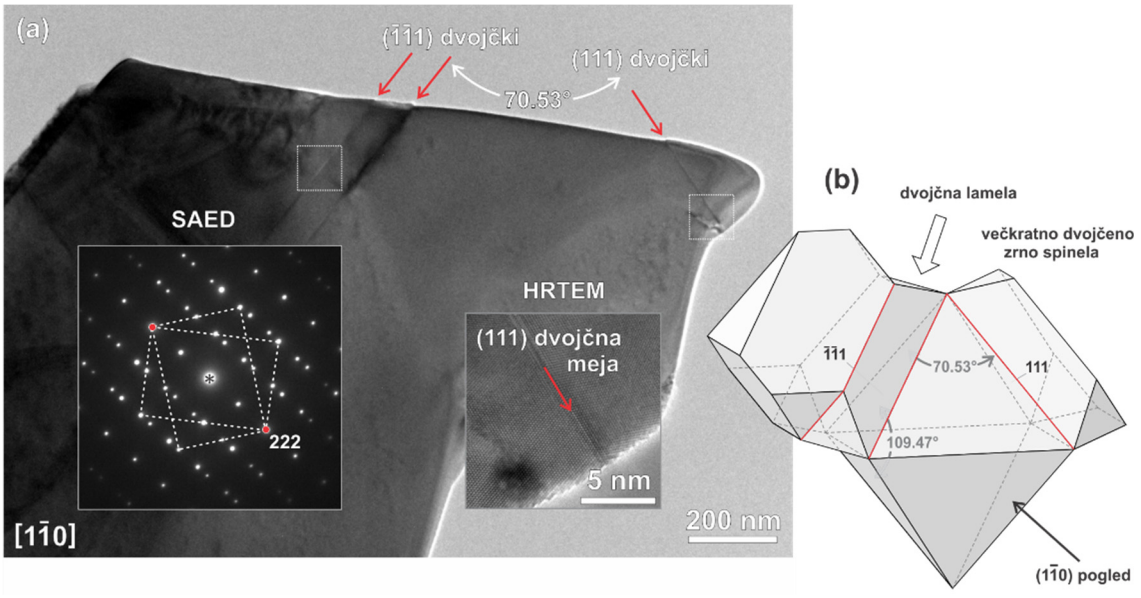


Slika 49: Razvoj (111) dvojčka v spinelu. Be v začetni stopnji nukleacije tvori (111) dvojčno mejo. V zgodnji fazi raste kristal vzdolž dvojčne meje (rdeča črta), kar se odraža v ploščati morfologiji kristala. V odsotnosti BeO oziroma ko se pogoji rasti spremenijo do tolikšne mere, da se Be ne vgrajuje v dvojčno mejo, pa se kristal začne debeliti. V stopnji prehodnega dela rasti izoblikuje kristal tipično morfologijo dvojčka. Tej stopnji sledi t.i. normalna rast dveh kristalnih domen. Velikost kristalov je ~20 μm. Ilustracije prikazujejo tri stopnje razvoja spinelnih dvojčkov (Drev *in sod.*, 2013).

Opisani eksperimenti so potrdili našo hipotezo, da prisotnost Be sproži dvojčenje v spinelu, kar smo predvidevali na osnovi atomarne študije naravnih spinelnih dvojčkov (Daneu *in sod.*, 2007a), kjer je bilo z uporabo metod elektronske mikroskopije v kombinaciji z različnimi strukturnimi namigi posredno nakazano, da je na dvojčni meji prisoten berilij. Pri analizah sintranih vzorcev se je izkazalo, da se pod izbranimi pogoji {111} dvojčki v spinelu tvorijo v različnih stopnjah rasti. Na podlagi dejstva, da v vzorcu z dodatkom BeO

najdemo tako večkratno (zaporedno in ciklično) dvojčene kristale, lokalno povečane koncentracije dvojčkov, ter tudi posamezne običajne nedvojčene kristale spinela, lahko sklepamo na nehomogenost porazdelitve Be. Kot kaže, dvojčne meje nukleirajo na katerikoli od prostih {111} površin spinelnega kristala in odvisno od lokalne razpoložljivosti BeO, se nukleacija dvojčnih mej začne kadarkoli med samo rastjo kristala in tako tvori kompleksne kombinacije dvojčkov. Glede na rezultate XRD analiz, ki so pokazale zmanjšano osnovno celico spinela pri dodatku BeO, tudi sklepamo, da mora biti za nastanek dvojčka presežena določena kritična koncentracija tega dopanta.

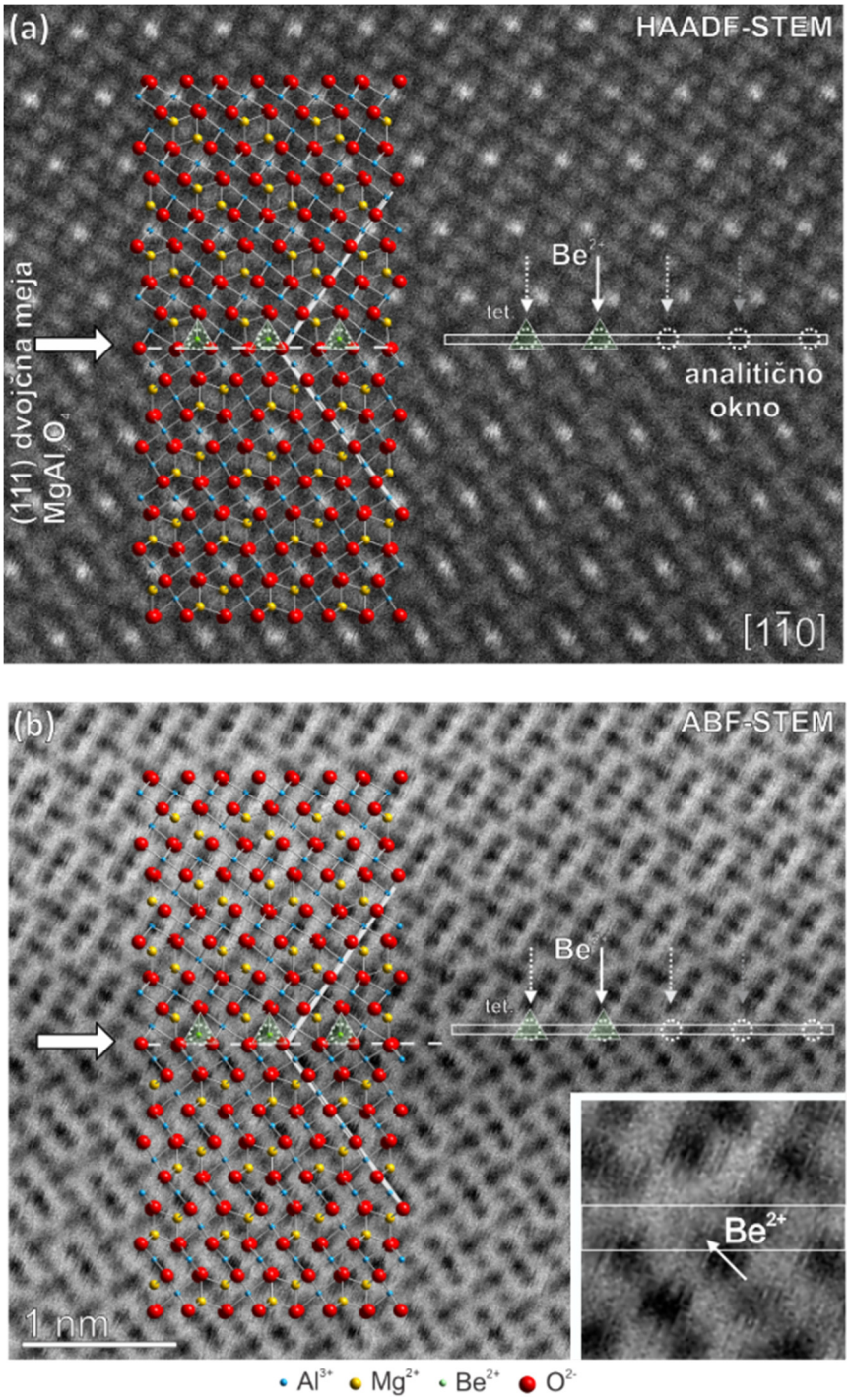
Sintetizirane vzorce spinelnih dvojčkov smo nadalje analizirali s presevno elektronsko mikroskopijo. Vzorce za TEM sem pripravila iz notranjosti sintranih tabletk. Opazili smo, da so spinelna zrna v notranjosti tabletk manjša, vendar vsako spinelno zrno vsebuje vsaj po eno (111) dvojčno mejo. Dokaj pogoste pa so situacije, kjer spinelna zrna vsebujejo več dvojčnih mej v različnih {111} smereh, izmed katerih so najpogostejši pari vzporednih, topih (vpadni kot 109,47°) in ostrih (vpadni kot 70,53°) kombinacij dvojčnih mej. Ti koti ustrezajo različicam {111} kotov osnovnega oktaedra, kadar je ta orientiran vzdolž $[1\bar{1}0]$ osi. Eden takšnih kompleksnih dvojčnih skupkov spinela je prikazan na sliki 50b. Širina dvojčnih lamel je od 50 do 200 nm. Tipične opažene širine lamel v tem vzorcu so posledica frekvence nastajanja *hcp* zloga med samo rastjo kristala. Dvojčne meje na atomarni ravni dosledno sledijo (111) ravninam spinelne strukture in le redko preskočijo na vzporedne ravnine. Slika 50a prikazuje eno od dvojčnih mej vzdolž $[1\bar{1}0]$ projekcije, kjer je bila posneta tudi elektronska difrakcija z izbranim območjem zajemanja (v nadaljevanju, SAED-selected area electron diffraction). Uklonski vzorec je najbolj neposreden dokaz, da gre za (111) dvojčenje, saj je uklon od te ravnine skupen obema domenama in je na istem mestu, ostali piki pa so podvojeni. Ilustracija na sliki 50b prikazuje večkratno dvojčeno zrno, kakršno v prerezu gledamo na sliki 50a. Primer podobno kompleksno zdvojčenih spinelnih skupkov je prikazan na sliki 47.



Slika 50: TEM analiza spinelnega dvojčka v MgO-Al_2O_3 keramiki. (a) BF slika $MgAl_2O_4$ spinelnega zrna v $[1\bar{1}0]$ orientaciji. Zrno vsebuje večkratne dvojčne meje vzdolž različnih {111} ravnin. HRTEM slika prikazuje eno (111) dvojčno mejo spinelnega dela. SAED spekter preko dvojčne meje kaže vzorec, značilen za dvojčene kristale, kjer črtkana kvadrata prikazujeta set uklonov iz ene in druge domene, ki si delita skupni 222 uklon, označen z rdečo piko. (b) Ilustracija večkratno dvojčenega spinela. Po geometriji idealnega oktaedra lahko dvojčna meja oklepa kote 70,53°, 109,47° in 180° (vzporedno).

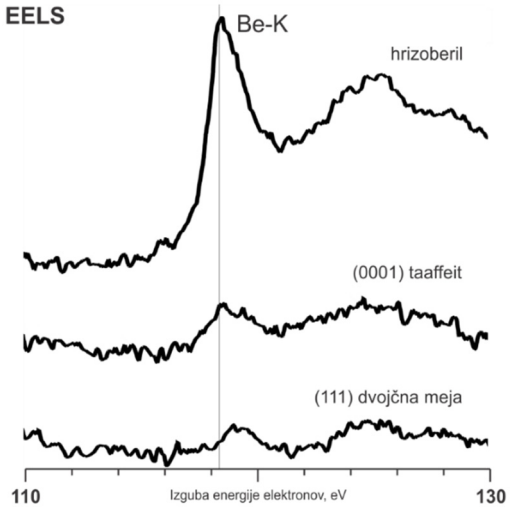
Da bi potrdili prisotnost Be na dvojčni meji v spinelu, smo naše vzorce dalje analizirali na analitskem elektronskem mikroskopu z atomarno ločljivostjo Jeol ARM200F na Preglovem raziskovalnem centru, Kemijski inštitut, Ljubljana. Ker je predvidena vsebnost Be na sami dvojčni meji izjemno nizka (ena tetraedrska plast) in ker je berilij element z nizkim atomskim številom (Z), je bila ta naloga zelo zahtevna. EDS metoda ni primerna za detekcijo lahkih elementov, zato smo uporabili metodo EELS. Za določitev Be smo uporabili poseben eksperimentalni pristop.

Ker je spinel dokaj občutljiv na obsevanje z visokoenergijskimi elektroni, za detekcijo Be na dvojčni meji nismo mogli uporabiti metode ESI- spektralno slikanje (ESI- electron spectroscopic imaging). Za analizo smo tako uporabili pristop s snemanjem EELS spektra iz ozkega analitičnega okna s kratkim časom snemanja. Najprej smo posneli spekter EELS na vzorcu hrizoberila, ki vsebuje najvišjo količino berilija med fazami v našem sistemu (glej sliko 52). Spekter s hrizoberila je dal jasen rob berilija pri 118 eV. Nato smo tehniko uporabili na taaffeitnem zrnu, ki ga lahko obravnavamo kot gosto dvojčen spinel in kjer imamo veliko podobnih situacij kot na spinelnem dvojčku (Be v *hcp* plasti). Intenziteta Be roba v tem vzorcu je precej nižja (glej sliko 52). Na koncu smo na ta način posneli še EELS spekter na spinelnem dvojčku. Širina analitičnega okna je bila omejena z okolnimi kagome plastmi, bogatimi z Al, ki lahko povzročijo prekrivanje Be-K roba (118 eV) z delom Al-$L_{2,3}$ roba (79 eV) in jih v analizi ne smemo zajeti. S tem je bila omejena širina analitičnega okna na 0,2 nm (glej sliko 51). Da bi se izognili še širjenju snopa zaradi dinamičnega sipanja in zbiranju izgube energije iz okolice atomske ravnine, smo spektre zajemali iz tankih delov kristala, kjer velja kinematični režim uklanjanja.



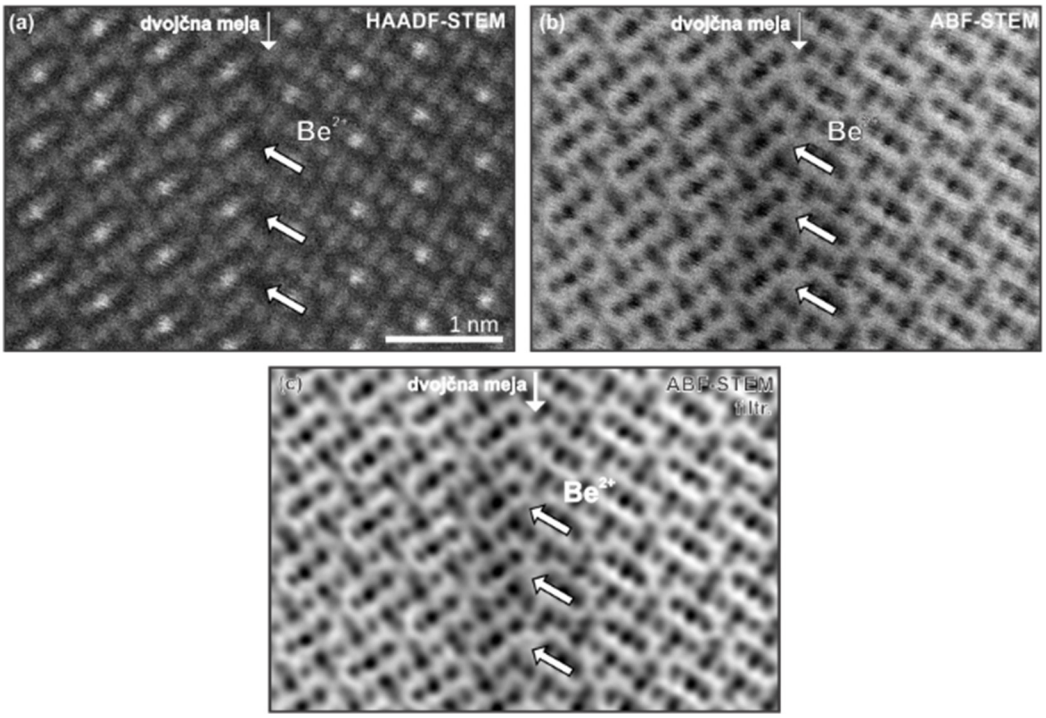
Slika 51: HAADF-STEM in ABF-STEM sliki spinela. Prikaz analitične strategije za natančno merjenje Be na dvojčni meji. (a) HAADF-STEM in (b) ABF-STEM sliki prikazujeta območje zajemanja signala preko tetraedrsko koordiniranih atomov berilija. Na sliki je prikazana še struktura (111) dvojčne meje spinela z legami Be atomov. Povečana slika kaže temen kontrast na mestu lege berilija. Tetraedrska berilijeva mesta so označena z zelenim tetraedrom.

EELS spekter, posnet z dvojčka spinela, je prikazan na sliki 52. Spekter vsebuje rob berilija in predstavlja prvi neposreden spektroskopski dokaz za prisotnost berilija na dvojčni meji. S tem smo uspešno dokazali našo hipotezo, da berilij dejansko povzroča dvojčenje v spinelu.



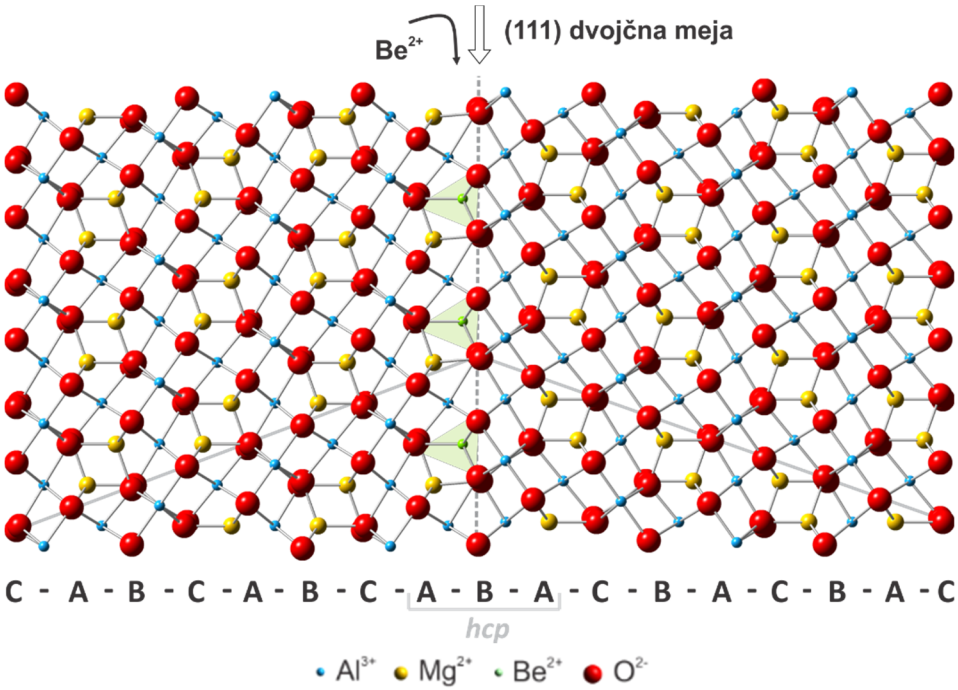
Slika 52: EELS spekter določitve Be v vzorcu hrizoberila, taaffeita in dvojčne meje v spinelu. Karakteristični vrhovi za element Be so pri ~118 eV.

Rezultat je bil izhodišče za postavitev prave strukture modela (111) dvojčne meje v spinelu. Za to smo posneli eksperimentalni HAADF-STEM in ABF-STEM sliki z atomarno ločljivostjo, kjer vzdolž dvojčne meje opazimo temnejši kontrast, ki ga zdaj zanesljivo pripišemo beriliju (Slika 53).



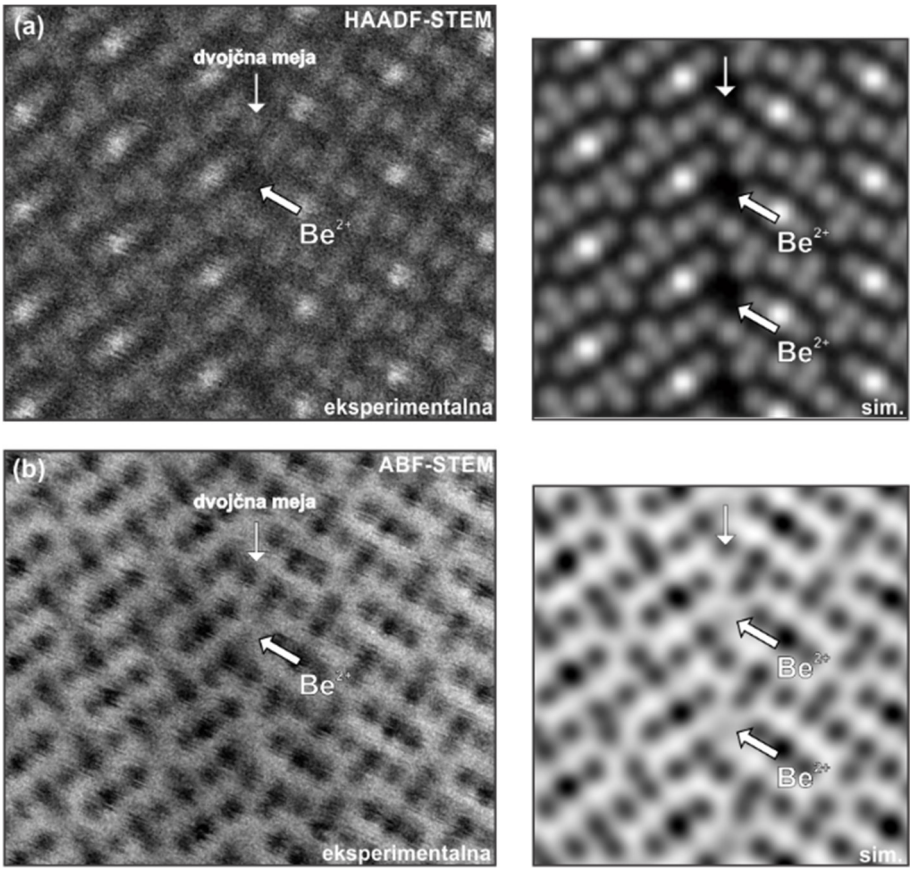
Slika 53: (a) Eksperimentalna HAADF-STEM in (b) ABF-STEM slika z dodano (c) filtrirano ABF-STEM sliko dvojčne meje spinela. S puščico označena mesta kažejo kontrast Be atomov vzdolž dvojčne meje.

S potrditvijo berilija na tetraedrskih mestih heksagonalnega zloga kisikove podmreže smo nato izdelali model (111) dvojčka v spinelu (Slika 54). Na mestih, kjer smo pričakovali berilijeve atome oziroma *hcp* zlog, smo *ccp* strukturo spinela zarotirali za 180° tako, da je dvojčna os normala na (111) ravnino. Tako smo ustvarili *hcp* zlog, vzdolž katerega smo Mg^{2+} ione zamenjali z Be^{2+} ioni. Struktura (111) dvojčka je bila osnova za nadaljnje študije: analizo energetske učinkovitosti dvojčenja v spinelu, ter analizo strukture homologne serije politipov taaffeitnega tipa, ki se pojavljajo v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3.



Slika 54: Strukturni model (111) dvojčka v spinelu. Tetraedrska mesta vzdolž *hcp* zloga (dvojčni meji) zasedajo Be^{2+} ioni (označeno z zelenim tetraedrom). Siva črta za strukturo ponazarja *hcp* zlog kisikove podmreže.

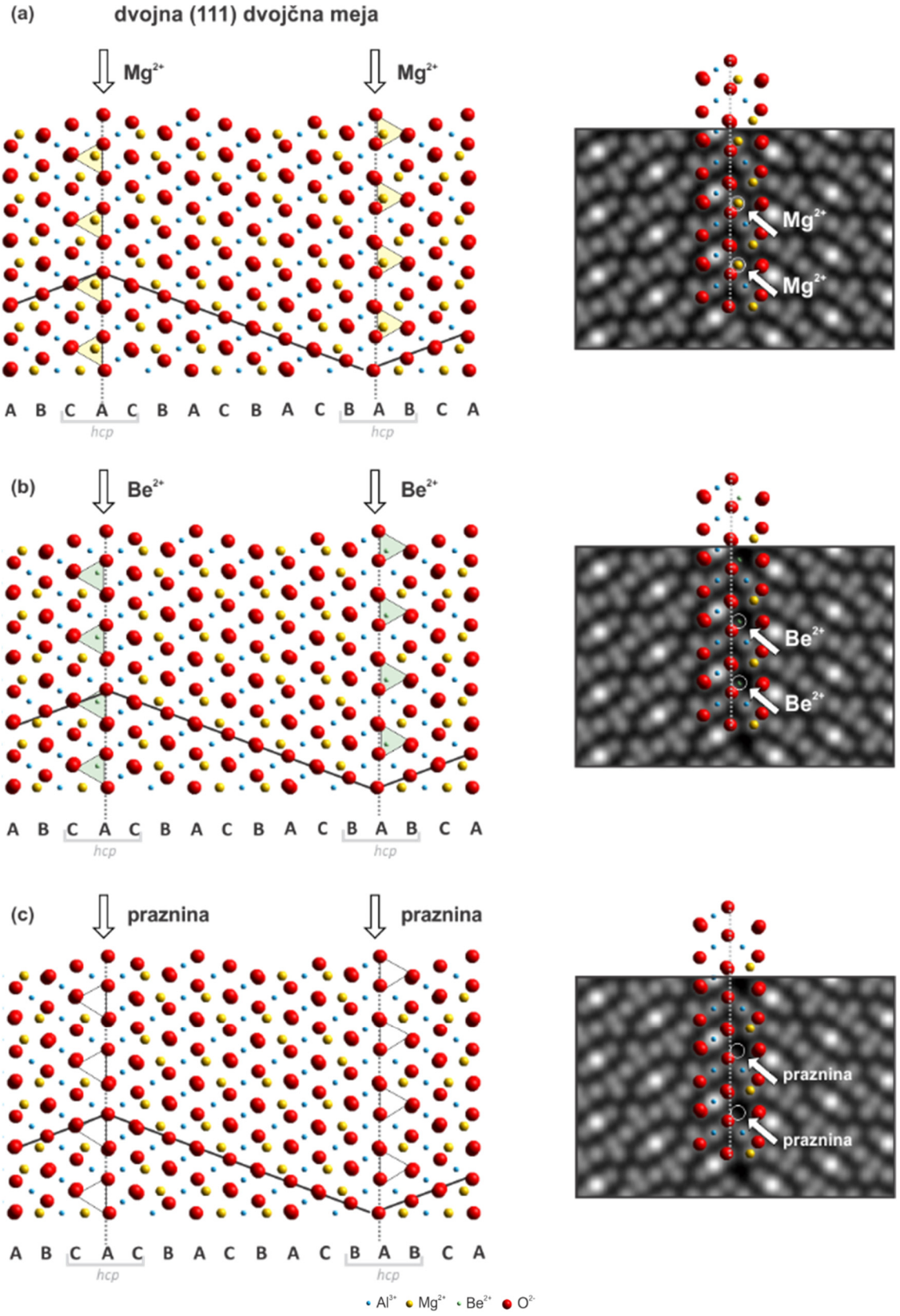
Model (111) dvojčka v spinelu smo uporabili za izračun simulacij HAADF-STEM in ABF-STEM slik s programom QSTEM. Pri simulacijah smo upoštevali pogoje mikroskopa za ustrezno relevantnost rezultata (ADF detektor, kondenzorska zaslonka, fokus, astigmatizem, sferičen odklon, razširjenost defokusa in podobno). Na HAADF-STEM simulaciji je dobro reproduciran temnejši kontrast na Be mestih ob meji, kar se lepo ujema s HAADF-STEM eksperimentalno sliko (Slika 55a). Na simulaciji ABF slike vzdolž dvojčne meje (na mestih Be) tudi sledimo spremembi kontrasta, ki je v skladu z eksperimentalno ABF-STEM sliko (Slika 55b). Rezultati simulacij se dobro ujemajo z rezultati eksperimentalnih slik, kar potrjuje pravilnost strukturnega modela (111) dvojčne meje.



Slika 55: Analiza kontrasta HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalne slike dvojčne meje v spinelu. (a) HAADF-STEM eksperimentalna slika s HAADF-STEM simulacijo in nakazanimi mesti Be atomov in (b) ABF-STEM eksperimentalna slika z ABF-STEM simulacijo in s kontrasti na mestih Be atomov.

Strukturni model dvojčne meje v spinelu smo nadalje uporabili za izračun energije dvojčne meje na osnovi teorije gostotnih funkcionalov (DFT). Le-to smo primerjali z energijo, izračunano za spinel, ki ne vsebuje dvojčka. Namen izračunov je bil pokazati, da takšna kemijsko inducirana napaka kot je z Be bogata dvojčna meja v spinelu pomeni znižanje energije sistema in da zaradi tega znižanja energije dvojček pretirano in anizotropno raste, in raste hitreje kot sam spinel.

Za pripravo izračuna z DFT metodo potrebujemo natančno definiran model. Izdelali smo tri modele za (111) dvojčno mejo v spinelu, in sicer enega z Be^{2+} ioni na tetraedrskih mestih, model z Mg^{2+}ioni vzdolž dvojčne meje ter model, kjer je vzdolž dvojčne meje, na mestih Mg ali Be atomov, praznina (Slika 56). Periodičnosti supercelice, smo zagotovili tako, da so modeli vsebovali dvojni dvojček, sicer bi bila energija zaradi neravnotežne umetne meje med posameznimi supercelicami prevelika. Poleg tega pa so modeli v vse smeri morali vsebovati kar najmanjše število atomov, kar pa vpliva na čas računanja. Supercelica je bila skonstruirana tako, da je [111] os supercelice vzporedna z a osjo. Dimenzije supercelice so bile x = 55,945 Å, y = 9,890 Å in z = 5,710 Å, s 336 atomi. Energijske vrednosti meje so pokazale zmanjšanje energije tvorbe dvojčka v prisotnosti berilija za 0,245 Ry (3,34 eV). S tem smo demonstrirali, da je energija za tvorbo dvojčne meje z Be nižja od energije, če mesta zaseda Mg ali so prazne.



Slika 56: Modeli (111) dvojčnih mej spinela z (a) Mg^{2+}, (b) Be^{2+} in (c) praznino vzdolž meje za DFT optimizacijo s pripadajočimi HAADF-STEM simulacijami modelov.

Nadalje smo primerjali še energije modelov z enakim številom atomov brez dvojčnega zloga ter energije modelov z dvojno (111) dvojčno mejo v spinelu (Slika 57). Modelom spinela brez dvojčnega zloga smo naredili strukturo s *ccp* zlogom, kjer smo tetraedrska mesta podobno kot v modelih dvojčne meje zamenjali dve ravnini Mg^{2+} ionov (model a) v mešani plasti z ustreznim številom Be^{2+} ionov (model c) in z ustreznim številom praznin (model e). Modeli dvojne (111) dvojčne meje spinela pa prikazujejo modele struktur, kjer se vzdolž tetraedrskih mest, kjer je bila menjava atomov, pojavi *hcp* zlog. Tako smo naredili modele dvojne (111) dvojčne meje z Mg^{2+} vzdolž *hcp* zloga (model b), z Be^{2+} vzdolž *hcp* zloga (model d) in model s praznino vzdolž *hcp* zloga (model f). Tako postavljene modele smo zaradi enakega števila istih vrst atomov (na primer Mg, Be in praznin) med sabo lahko primerjali. Primerjava energij za tvorbo dvojčne meje modelov a in b je pokazala, da ima spinel brez dvojčnega zloga (Mg^{2+}samo na tetraedrskih mestih) nižjo energijo kot (111) dvojček spinela z Mg na *hcp* zlogu. Obratno pa smo zasledili pri modelih c in d (Be^{2+}) ter e in f (praznina), kjer pa so energijske vrednosti pri modelih z dvojno (111) dvojčno mejo spinela bile nižje. Iz celičnih parametrov definirane supercelice in iz spremembe energij za tvorbo dvojčne meje smo lahko izračunali energijo meje, in sicer po enačbi:

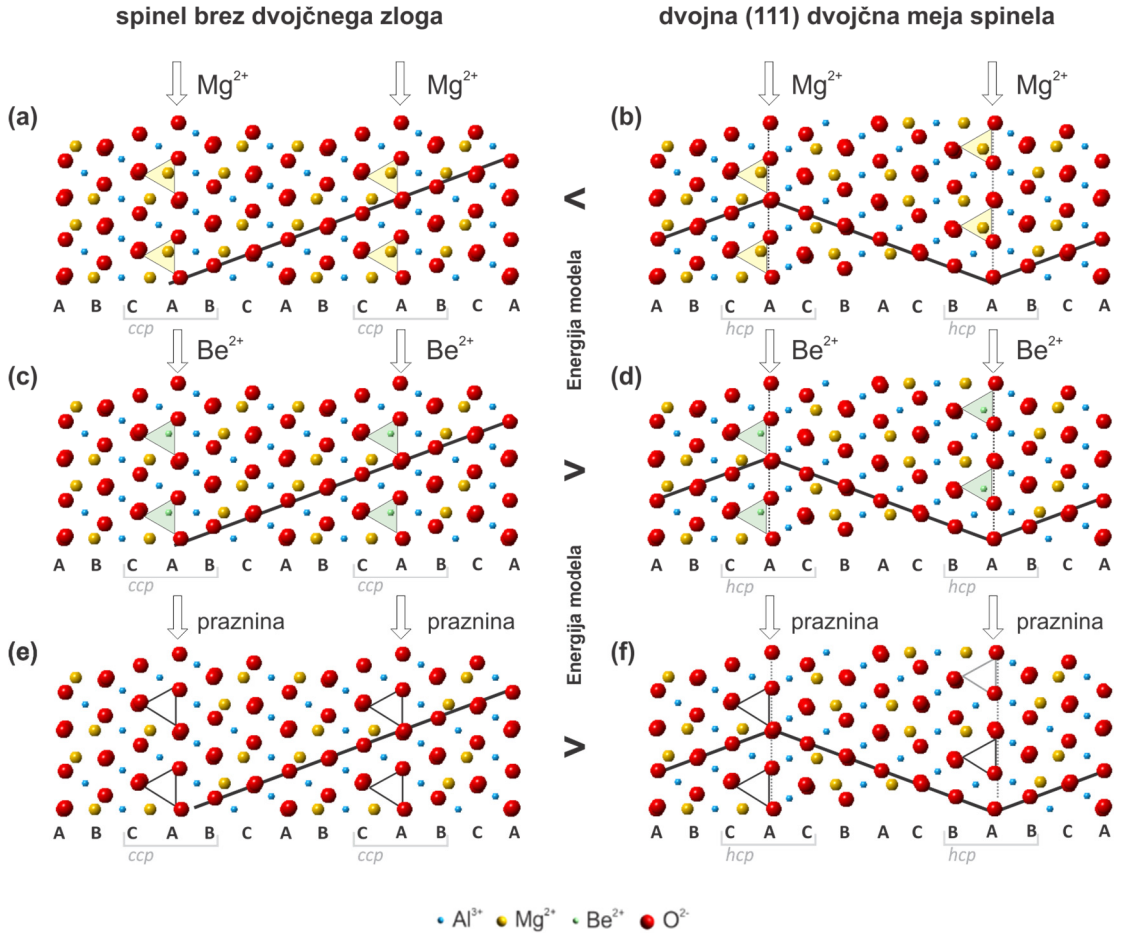
$$E\ [eV/nm^2] = \Delta E\ [eV] \ /\ y{\cdot}z\ [nm^2], \qquad (4)$$

kjer smo izračunali, da je površina ravnine supercelice $y{\cdot}z = 0{,}5647\ nm^2$. Ostale izračunane vrednosti so prikazane v tabeli 5.

Tabela 5: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modele na sliki 57.

Energija modela brez dvojčne meje	Energija modela z dvojčno mejo	Sprememba energije za tvorbo dvojčne meje	Energija meje
$E_{(model\ a)}$= -407,7323 keV	$E_{(model\ b)}$= -407,7261 keV	$\Delta E_{(a\text{-}b)}$: -6,20 eV	E=-10,98 eV/nm^2
$E_{(model\ c)}$= -400,4175 keV	$E_{(model\ d)}$= -400,4180 keV	$\Delta E_{(c\text{-}d)}$: 0,50 eV	E=0,89 eV/nm^2
$E_{(model\ e)}$= -400,0151 keV	$E_{(model\ f)}$= -400,0180 keV	$\Delta E_{(e\text{-}f)}$: 2,90 eV	E=5,14 eV/nm^2

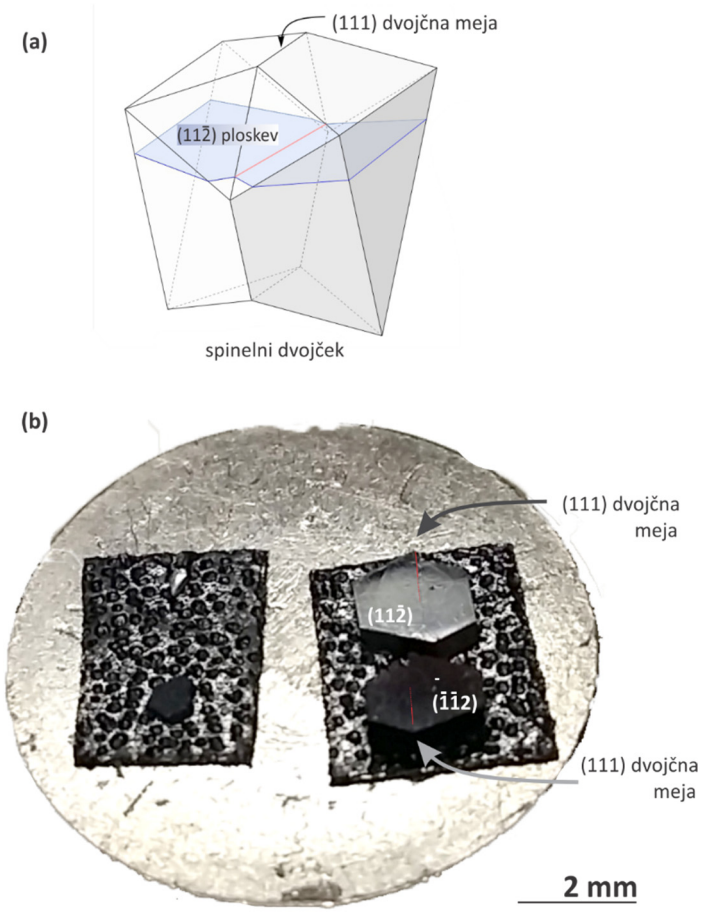
Izračunane energije so pokazale, da je energija dvojčne meje ugodnejša v primeru, ko je meja zasedena z berilijem ali pa da je vzdolž meje praznina. Primerjava energij dvojčne meje in energije nedvojčenega spinela kaže, da je dvojčenje energetsko bolj ugodno kot kubična struktura brez *hcp* defektov. Glede na to, da teoretski izračuni energij kažejo, da je energija dvojčne meje nižja, če je na *hcp* zlogu vgrajen Be^{2+} namesto Mg^{2+}, lahko sklepamo, da je *hcp* zlog stabiliziran z Be^{2+}, z Mg^{2+} pa nestabilen. To pojasni anizotropno pretirano rast dvojčkov v začetni fazi rasti, ko je na voljo še dovolj Be^{2+} za gradnjo *hcp* zloga in prekinitev rasti dvojčka, ko je na razpolago samo Mg^{2+} in posledično rast spinela.



Slika 57: Primerjava modelov za izračun energij mej v spinelu. (a) Model spinela brez dvojčnega zloga, kjer vsa tetraedrska mesta zasedajo Mg $^{2+}$ atomi. (b) Model dvojne (111) dvojčne meje v spinelu, kjer tetraedrska mesta vzdolž dvojčne meje zasedajo Mg $^{2+}$ atomi. (c) Model spinela, kjer tetraedrska mesta vzdolž dveh (111) ravnin zasedajo Be $^{2+}$ atomi. (d) Model dvojne (111) dvojčne meje spinela, kjer tetraedrska mesta vzdolž dvojčne meje zasedajo Be $^{2+}$ atomi. (e) Model spinela, kjer tetraedrska mesta vzdolž dveh (111) ravnin ostajajo prazna. (f) Model dvojne (111) dvojčne meje spinela, kjer so tetraedrska mesta vzdolž dvojčne meje prazna. Spremenjena tetraedrska mesta so označena s puščico. Črta v ozadju modelov predstavlja zlog kisikove podmreže.

Na podlagi izračunov smo zastavili naslednji set eksperimentov, da bi dvojčenje v spinelu bolje razumeli s termodinamskega vidika. Naredili smo poizkus s termičnim jedkanjem naravnega (111) dvojčka spinela iz Burme, ki naj bi pokazal, katero obliko bi kristal dobil po neskončno dolgem času termičnega jedkanja ECS (equilibrium crystal shape). Leta 1987 je bila narejena študija dvojčne meje v hematitu, kjer so opisovali efekt vpadnih kotov zaradi nečistoč (Sunagawa in Taijing, 1987). Kristal hematita so odrezali v $[11\bar{2}0]$ in [0001] orientaciji in ga jedkali z 12 NHCl do 10 dni na sobni temperaturi in do 14 minut na 57°C. Po jedkanju so vzdolž dvojčne meje opazili dvignjen rob in ne žlebiča. Ta pojav so pripisovali vgradnji Mn-Ti faze na dvojčni meji, ki je stabilnejša od hematita. V primeru dvojčenja v spinelu bi efekt lahko povzročilo vgrajevanje berilija vzdolž dvojčne meje. V primeru nastanka dvignjenega robu, bi predvidevali, da je z Be bogata meja stabilnejša od samega spinela (energetsko bolj ugodna) in se zato preferenčno jedka spinel, v primeru nastanka žlebiča pa bi sklepali, da je meja z Be manj stabilna od spinela in bi se pojedkala meja. Če velja, kar smo ugotovili z DFT izračuni, namreč da je meja z Be energetsko

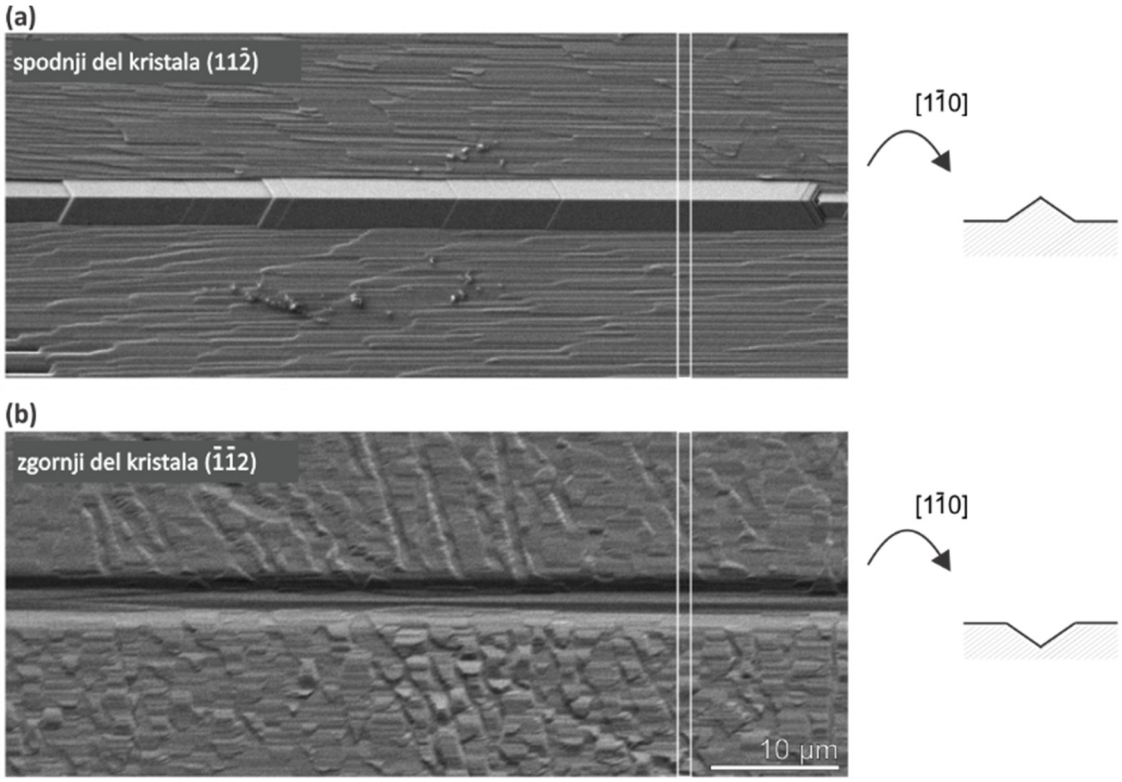
ugodnejša od spinela, bi pričakovali dvignjeni rob na meji. Za poskus termičnega jedkanja sem naraven kristal (111) dvojčka spinela orientirala pravokotno na smer (111) dvojčne meje, ga odrezala in tako dobila $(11\bar{2})$ ploskev (Slika 58a). Razvoj termičnega jedkanja sem opazovala na obeh polovicah kristala, saj moramo pri interpretaciji upoštevati tudi termodinamsko ravnotežno obliko kristala (ECS). Pred termično obdelavo sem ploskvi $(11\bar{2})$ in $(\bar{1}\bar{1}2)$ fino spolirala, ju v ustrezni orientaciji postavila na platinast podstavek, ter ju zaradi morebitnih nečistoč okolice pokrila še s platinastim lončkom. Vse skupaj sem postavila v grafitni lonček in postavila v visokotemperaturno peč (Astro Division). Vzorec sem termično jedkala 4 ure pri 1600°C v inertni (Ar) atmosferi. Kristale sem nato montirala na ogljikov trak in jih naprašila z nekaj nanometri platine za dosego električne prevodnosti (Slika 58b). Način razreza spinelnega kristala za termično jedkanje in prikaz montiranja vzorca na nosilec za SEM analizo sta prikazana na sliki 58.



Slika 58: Priprava (111) dvojčka spinela iz Mogoka za termično jedkanje. (a) Ilustracija prikazuje razrez po $(11\bar{2})$ ploskvi pravokotno na (111) dvojčno mejo. Območje reza je označeno. (b) Spolirani polovički dvojčnega spinela s ploskvama $(11\bar{2})$ in $(\bar{1}\bar{1}2)$.

Rezultati termičnega jedkanja (111) dvojčkov iz Mogoka so pokazali, da na površini $(11\bar{2})$ ploskve nastane dvignjen rob (Slika 59a). Meja dvojčka je ostala stabilna, okolica meje pa se je začela jedkati, kar lepo prikazuje pripadajoča skica situacije. Vzdolž dvojčne meje se tekom jedkanja ustvarjajo območja različnih stopenj rasti, ki pa so lahko posledica prekinitve vsebnosti Be na sami meji. Zgornji del kristala v $(\bar{1}\bar{1}2)$ orientaciji pa prikazuje žlebič, znotraj katerega je nastal dvignjeni rob, ki ni v skladu z ECS in kaže na večjo

stabilnost meje (Slika 59b). Po daljšem času jedkanja zgornjega dela kristala bi nastala podobna situacija kot na sliki 59a, torej nastal bi jasen dvignjen rob.



Slika 59: Termično jedkanje (111) dvojčne meje v spinelu iz Mogoka. (a) SEM slika (111) dvojčne meje v (11$\bar{2}$) orientaciji, ki prikazuje spodnji del kristala in kaže nastanek dvignjenega roba, kjer je meja z Be^{2+} ioni stabilnejša. Stopničke vzdolž dvojčne meje ponazarjajo verjetne prekinitve vgradnje Be atomov. (b) SEM slika (111) dvojčne meje v ($\bar{1}\bar{1}$2) orientaciji s prikazom zgornjega dela kristala z vidnim žlebičem, znotraj katerega nastaja dvignjeni rob (dvojčna meja). Skici ob SEM slikah prikazujeta prerez dane situacije nastanka tako dvignjenega robu kot žlebiča v [1$\bar{1}$0] orientaciji. Vertikalne bele črte na SEM slikah kažejo območje prereza.

V obeh primerih termičnega jedkanja, tako spodnjega kot zgornjega dela kristala, opazimo, da se meja z berilijem ne jedka in je stabilnejša, medtem ko se del okoli meje umika, jedka. Eksperiment termičnega jedkanja je še dodatno potrdil, da je meja z berilijem energetsko stabilnejša (nižja energija). S termodinamskega vidika bi lahko zapisali rezultat eksperimenta s površinko energijo meje (γ_{meja}) in površinsko energijo okolice (γ_{okolica}). Tako lahko povzamemo, da za primer kadar nastane dvignjeni rob je površinska energija meje nižja od površinske energije okolice (enačba 5), v primeru kadar sta površinski energiji izenačeni, je kristal v ravnovesju (enačba 6), in kadar je površinska energija meje večja kot površinska energija okolice, pa nastane žlebič (enačba 7).

$$\gamma_{\text{meja}} < \gamma_{\text{okolica}}: \quad \text{kristal} + \mathbf{\Delta h}_{\text{(rob)}} \tag{5}$$

$$\gamma_{\text{meja}} = \gamma_{\text{okolica}}: \quad \text{Kristal} \tag{6}$$

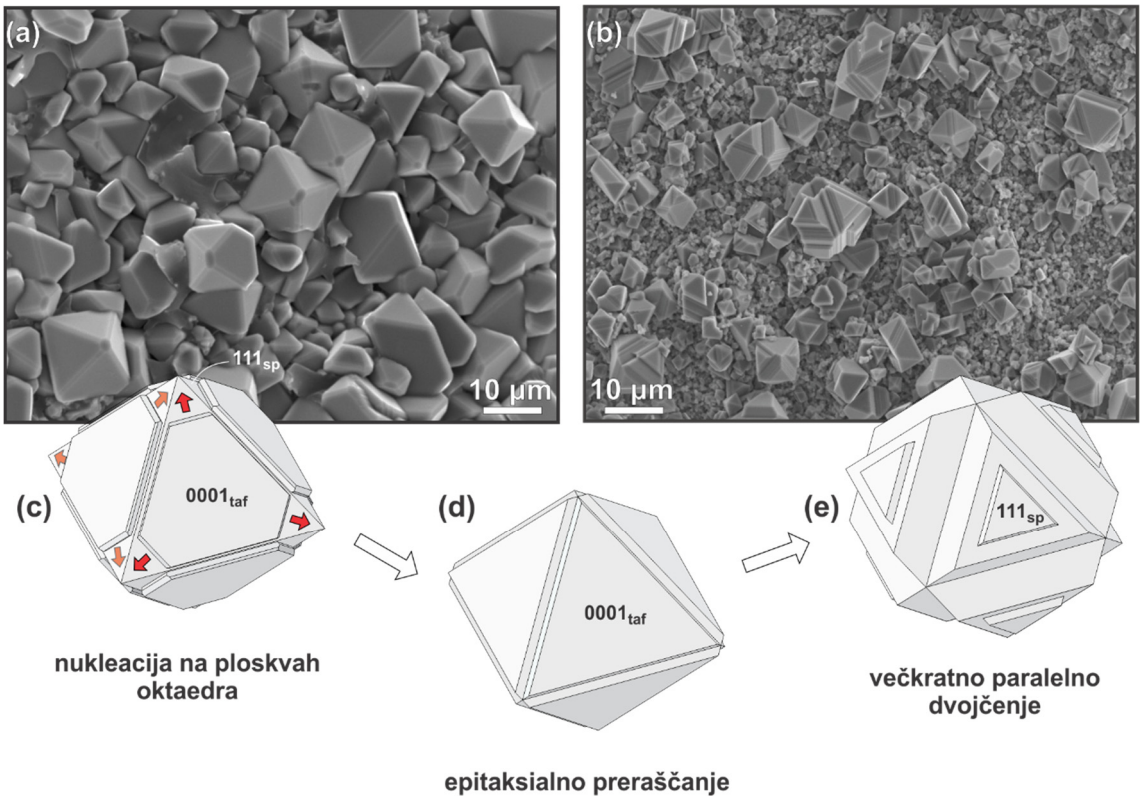
$$\gamma_{\text{meja}} > \gamma_{\text{okolica}}: \quad \text{kristal} - \mathbf{\Delta h}_{\text{(žlebič)}} \tag{7}$$

4.3 Epitaksija taaffeita na spinelu

Glede na literaturne podatke, ki smo jih zbrali pred začetkom dela, obstaja med spinelom in hrizoberilom serija politipnih taaffeitnih faz (Geller *in sod.*, 1946; Anderson *in sod.*, 1951; Peng in Wang, 1963; Reeve *in sod.*, 1969; Moor *in sod.*, 1981; Schmetzer, 1983; Nuber in Schmetzer, 1983; Chadwick *in sod.*, 1993; Armbuster, 2002; Bernhard *in sod.*, 2008; Abduriyim *in sod.*, 2008), ki so zgrajene iz kubičnih spinelnih modulov, ki vsebujejo magnezij in heksagonalnih modulov, ki vsebujejo berilij. Taaffeite lahko zapišemo s splošno formulo $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$. Zaporedja mešanih in kagome plasti vzdolž [111] smeri se znotraj teh struktur izmenjujejo tako kot v spinelu. Vsebnost Be na dvojčni meji v politipih je večja, zaradi večjega deleža dvojčnega *hcp* zloga, ki vsebuje Be atome na prileţnih tetraederskih mestih.

Pri sintezi taaffeitov iz vhodnih oksidov (vzorci T1-T3) je v vzorcih z različnim razmerjem oksidov nastala le ena taaffeitna faza, to je $BeMg_3Al_8O_{16}$ faza, kot smo pokazali z XRD analizo teh treh vzorcev (glej sliko 45, str. 51).

SEM analiza sintranih vzorcev je pri večjih dodatkih BeO razkrila zanimivo morfologijo kristalov na površini. Poleg kompleksnih dvojčnih kristalov spinela smo opazili razvoj zanimivih epitaksialnih struktur na {111} ploskvah spinelnih kristalov (Slika 60). Izkazalo se je, da gre za epitaksialno rast $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeita po spinelu. V vzorcu z dodatkom 10 mol% BeO smo opazili le tanke lamele taaffeita (Slika 60a), medtem ko so v vzorcih z dodatkom več kot 12,5 mol% BeO nastale debelejše lamele. Zanimivo je, da smo v vzorcih z višjim dodatkom BeO, takšnim, ki je zadoščal za nastanek taaffeitnih lamel, izmerili nižje Mg:Al razmerje, in sicer 0,76(±0,014):2,00(±0,026). Razlog za to bi lahko bila vgradnja Be na mesta Mg v spinelni strukturi in kaže, da taaffeitna faza nastane šele pri preseţeni kritični koncentraciji Be v sistemu. TEM/EDS rezultati so v skladu z izmerjenim zmanjšanjem spinelne osnovne celice v vzorcih T1-T3 z XRD analizami (glej sliko 45, str. 51). Slika 60 prikazuje površino sintrane tablete z dveh različnih področij. Na obodu sintrane tablete (Slika 60a) prevladujejo majhni kristali oktaedrske oblike, podobno kot v vzorcu z vhodno sestavo za spinel. Velikost kristalov komaj presega velikosti kristalov v nedopiranem vzorcu s spinelno sestavo (glej sliko 46a, str. 53). Na površini oktaedrskih kristalov v tem vzorcu opazimo prirezane kote oktaedrov in skrajšane stranice oktaedrov po ploskvah kocke {100} in {110} ploskvah rombičnega dodekaedra, kar kaže na preraščanje s tankim slojem taaffeitne faze. Na srednjem delu površine sintrane tabletke pa smo našli nekoliko večje (~10 μm) kristale in na njihovih oktaedrskih ploskvah smo opazili nenavadne večkratne zaporedne plasti taaffeita (Slika 60b). Takšna nenavadna rast kristalov lahko nastane zaradi večkratnega paralelnega dvojčenja (taaffeit je zaporedno zdvojčen spinel) na vsaki ploskvi začetnega oktaedra kristala spinela. Pretirana rast vzdolž vseh ravnin primarnega spinelnega oktaedra je kmalu samozaključena, zaradi česar anizotropna pretirana rast v katerikoli smeri ne pride do izraza. Edine možne smeri rasti so smeri z normalo na dvojčne ravnine, tako imenovane primarne oktaedrske ploskve. Zaradi velike koncentracije BeO v vzorcu, se formirajo vsakih nekaj plasti spinela nove plasti, ki so zrasle na površini druge dvojčne meje, in občasno nastanejo še topoaksialne plasti bolj ali manj urejenega taaffeita. Epitaksialno preraščanje začetnega spinelnega kristala je ilustrirano na sliki 60c-e.

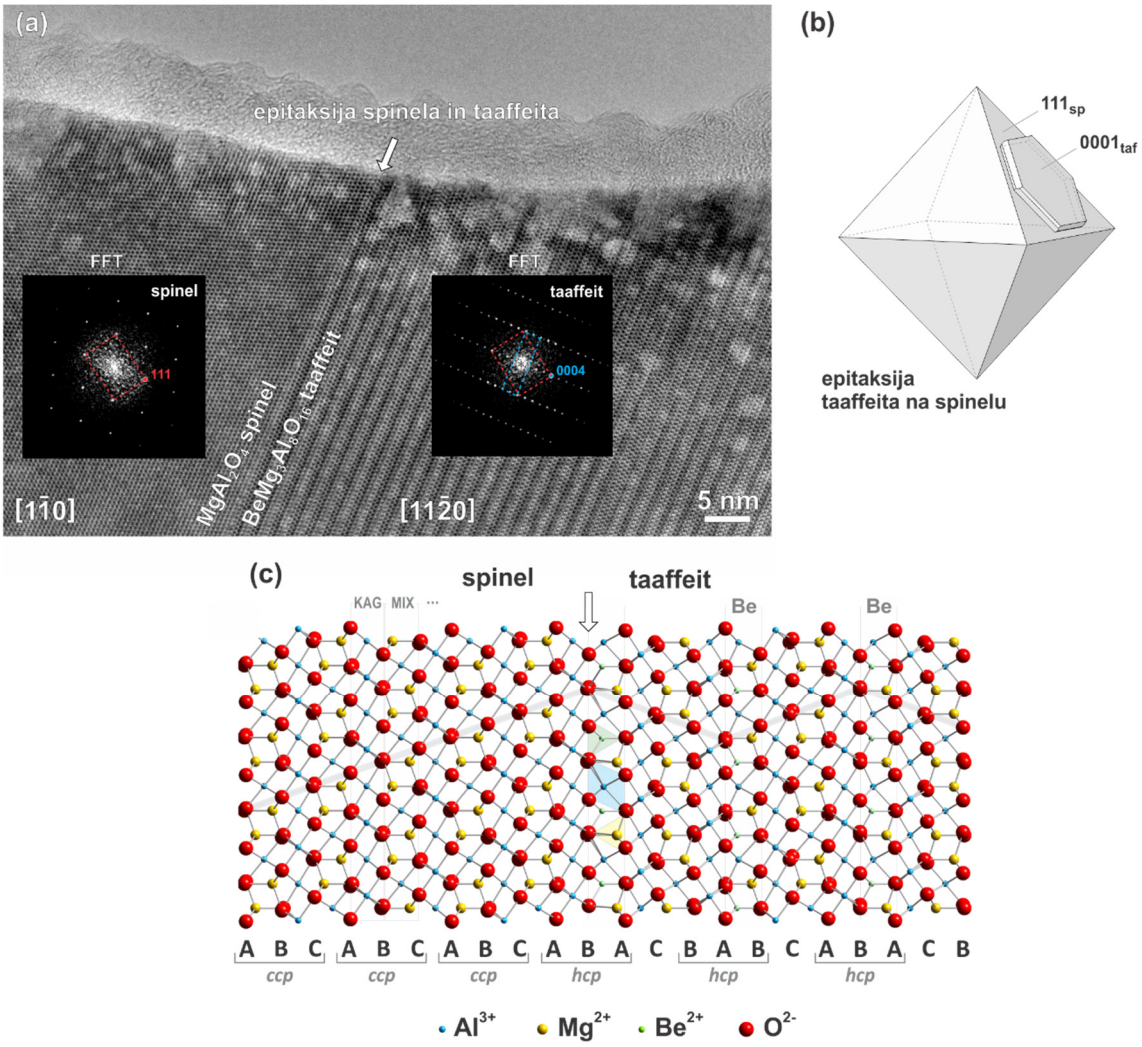


Slika 60: SEM slika epitaksialne rasti taaffeita na {111} ploskvah spinela v sredini sintrane tablete. (a) Skladna rast $BeMg_3Al_8O_{16}$ preko glavnega spinelnega kristala oktaedra. Epitaksialne plasti bi lahko bile zapisane kot nenavadne {100} in {110} stranice oktaedra, ki niso tipične za spinel. (b) Lamelno epitaksialno preraščanje $BeMg_3Al_8O_{16}$ vrinjenim med pogoste tvorbe spinelnih dvojčenj. Tri stopnje epitaksialnega preraščanja: (c) tvorba dvojčne meje ali nadaljevanje taaffeitne plasti na vseh osmih oktaedrskih stranicah, (d) zaključeno preraščanje oktaedrskih stranic in (e) večkratno vzporedno dvojčenje spinela z epitaksijo taaffeita (Drev *in sod.*, 2013).

Vzorce, v katerih smo opazili epitaksialno preraščanje taaffeita po spinelu smo analizirali s presevno elektronsko mikroskopijo. Slika tipičnega epitaksialnega kontakta spinel-taaffeit je prikazana na sliki 61. Debelina taaffeitne lamele je v območju nekaj atomarnih plasti pa do nekaj sto nanometrov. Kristalografsko orientacijo med spinelom in taaffeitom (enačba 8) lahko zapišemo kot:

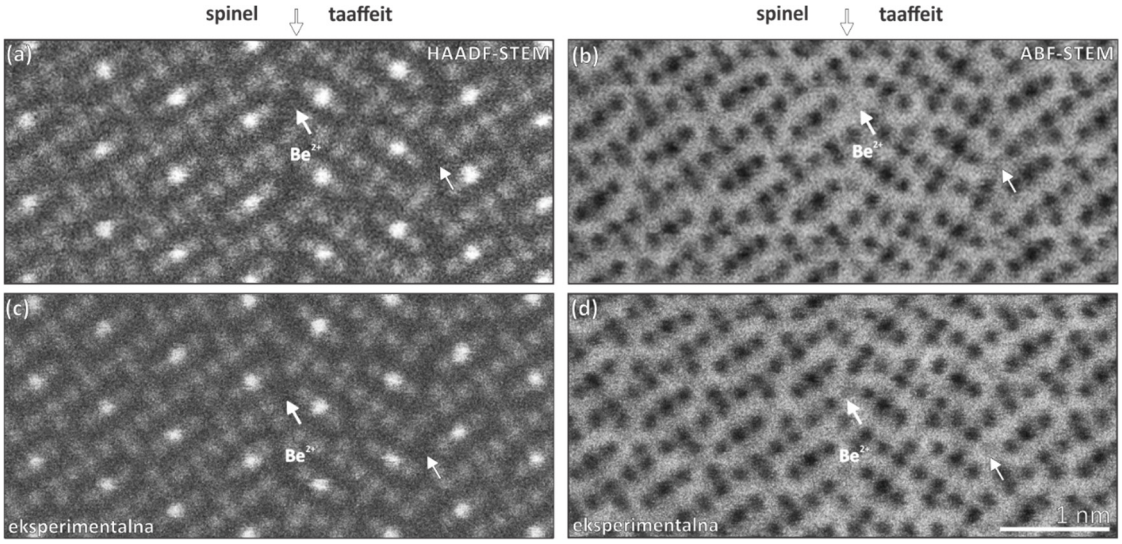
$$[1\bar{1}0]\cdot\{111\}_{sp}\|[11\bar{2}0]\cdot\{0001\}_{taf.} \quad (8)$$

Periodičnost taaffeita ustreza fazi $BeMg_3Al_8O_{16}$, kot je pokazala že XRD analiza. Fourierjeva transformacija mrežne slike s področij spinela in taaffeita (Slika 61a) razkriva perfektno strukturno ujemanje, kar je prvi pogoj za takšno perfektno epitaksialno preraščanje dveh različnih faz. Na osnovi eksperimentalnih HRTEM slik (Slika 61a) je bil postavljen hipotetični strukturni model epitaksialnega kontakta spinela-taaffeita (Slika 61b). Obe strukturi imata skupno kisikovo podmrežo, pri čemer *ccp* zlog spinela na fazni meji preide v periodično moduliran zlog taaffeita s *hcp* sekvencami.



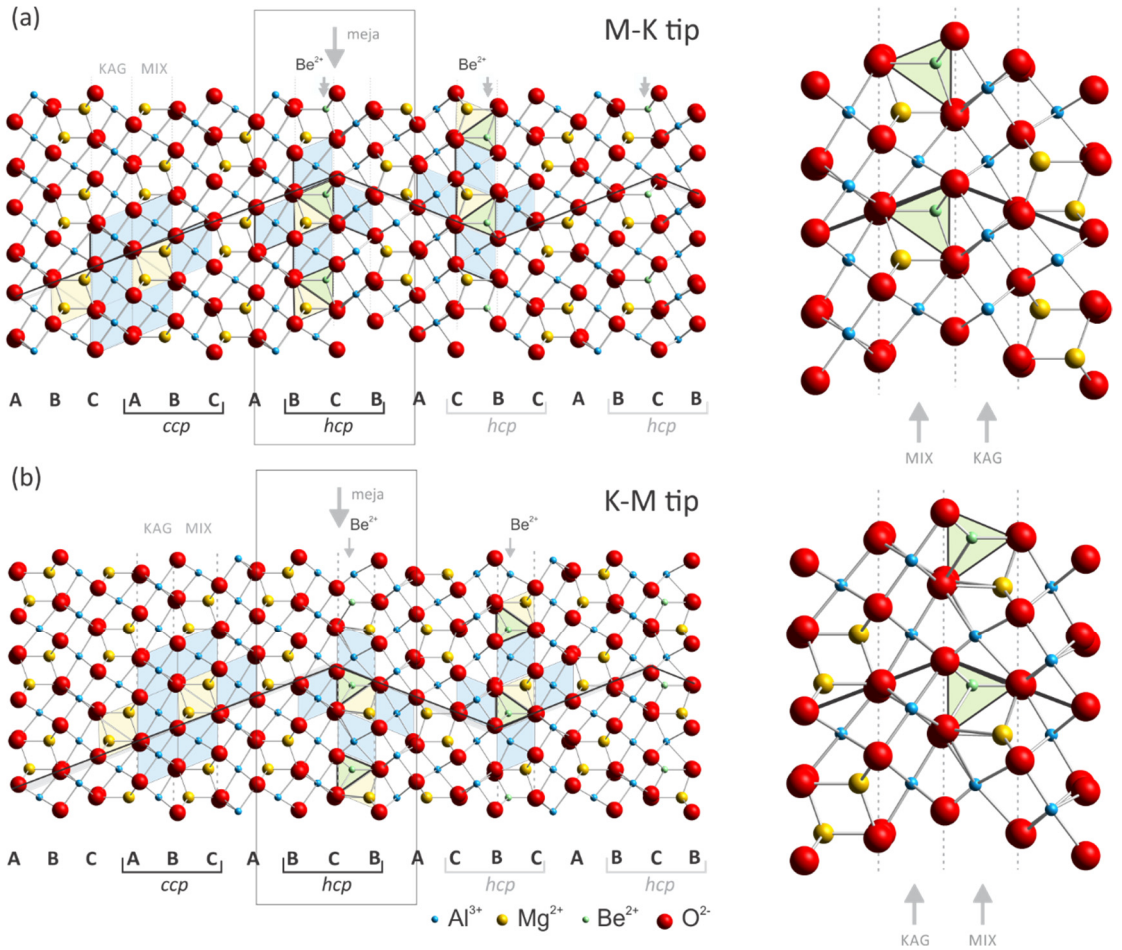
Slika 61: HRTEM analiza epitaksialne rasti taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ na spinelu. (a) HRTEM slika spinela vzdolž [1$\bar{1}$0] osi epitaksialno na taaffeitu. FFT signala iz spinela in taaffeita kažeta na dobro medsebojno ujemanje. (b) Ilustracija spinelnega oktaedra z epitaksijo taaffeita. (c) Strukturni model meje med spinelom in taaffeitom.

Na eksperimentalnih HAADF-STEM in ABF-STEM slikah poleg kompleksnih spinelnih dvojčkov opazimo jasen epitaksialni odnos spinela in taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$, kar kaže na tesno povezanost med obema fazama. Strukturi si delita skupno kisikovo podmrežo, pri čemer *ccp* zlog spinela na fazni meji preide v periodično moduliran zlog taaffeita s *hcp* sekvencami. Poleg zaporedja *ccp* in *hcp* zlogov na slikah opazimo še eno posebnost, in sicer dva tipa prehoda spinela v taaffeit (glej sliko 62). Prvi tip prehoda predstavlja rotacijo kisikove podmreže za mešano plastjo v spinelu, kar označujemo z M-K notacijo. To pomeni, da se *ccp* zlog spinelne strukture zaključi z mešano plastjo, ki preide na kagome plast taaffeitne strukture (Slika 62a in b). Tako se na meji spinela in taaffeita s tremi zaporednimi kisikovimi podmrežami ustvari *hcp* zlog. Drugi tip prehoda pa predstavlja rotacijo kisikove podmreže za kagome plastjo v spinelu in ga označujemo s K-M notacijo. To razložimo tako, da se *ccp* zlog spinelne strukture zaključi s kagome plastjo, ki nato preide na mešano plast taaffeitne strukture in se tako na meji spinela in taaffeita s tremi kisikovimi podmrežami ustvari *hcp* zlog (Slika 62c in d).



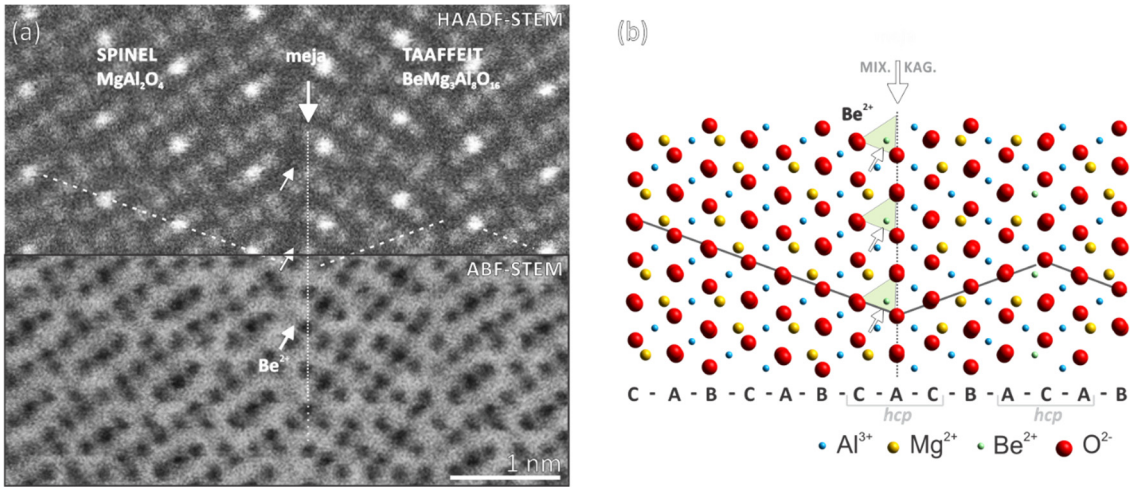
Slika 62: Eksperimentalna HAADF-STEM in ABF-STEM slika prehoda spinela v taaffeit. (a in b) Prvi heksagonalni M-K tip prehoda spinelnega *ccp* zloga v taaffeit. (c in d) Drugi heksagonalni K-M tip prehoda spinelnega *ccp* zloga v taaffeit.

Na podlagi eksperimentalne HAADF-STEM in ABF-STEM slike obeh tipov prehoda spinela v taaffeit smo naredili ustrezna strukturna modela. Modela epitaksije spinela in taaffeita sta postavljena na način zaporedja kagome in mešane plast vzdolž $\{111\}_{\mathrm{sp}}$ smeri spinela in $\{0001\}_{\mathrm{taf}}$ smeri taaffeita. Prvi tip (M-K) predstavlja prehod spinela v taaffeit za mešano plastjo spinelne strukture. Tako Be^{2+} ioni zasedajo tetraedrska mesta, v mešani plasti (Slika 63a). Drugi tip (K-M) pa predstavlja prehod spinela v taaffeit za kagome plastjo v spinelni strukturi. Tukaj pa Be^{2+} ioni zasedajo tetraedrska mesta v kagome plasti (Slika 63b).



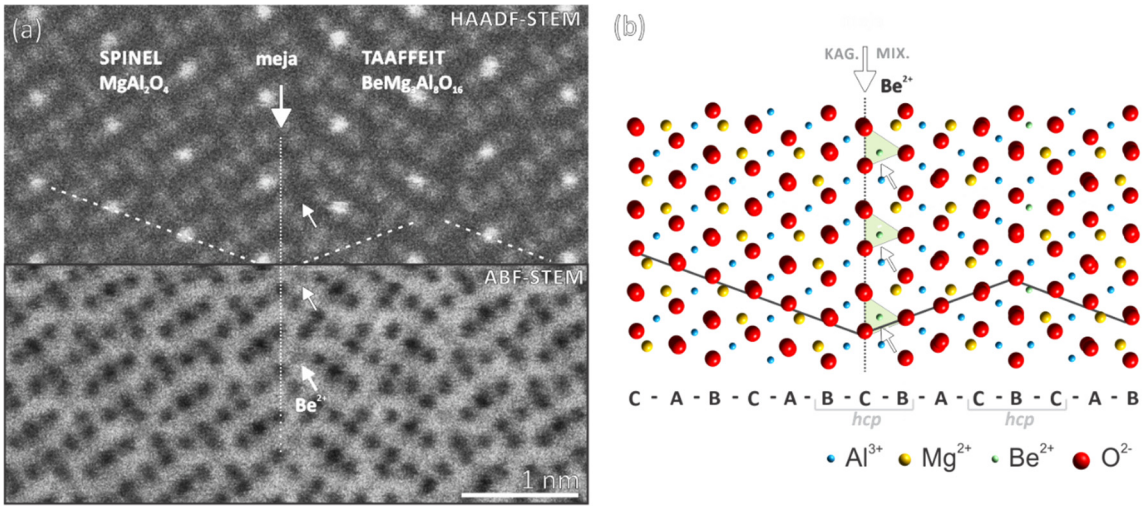
Slika 63: Strukturna modela dveh tipov prehoda spinela v taaffeit. (a) Strukturni model prvega tipa prehoda spinela v taaffeit (M-K) za mešano plastjo spinelne strukture. Be^{2+} ioni so v mešani plasti na tetraedrskih mestih (glej povečavo). (b) Strukturni model drugega tipa prehoda spinela v taaffeit (K-M) za kagome plastjo spinelne strukture. Be^{2+} ioni so v mešani plasti na tetraedrski poziciji (glej povečavo). Be^{2+} ioni so označeni z zelenim tetraedrom.

Oba tipa strukturnih prehodov se pojavljata znotraj taaffeitnih sekvenc in imata visoko stopnjo ujemanja z eksperimentalnimi HAADF-STEM and ABF-STEM slikami meje (glej sliki 62 in 63). Primerjava eksperimentalne HAADF-STEM in ABF-STEM slike prvega tipa epitaksije, torej M-K tipa in strukturni model je prikazan na sliki 64. Kontakt med spinelom in taaffeitom je nakazan z belo vertikalno linijo in predstavlja središče nastalega *hcp* zloga. Svetli kontrasti na ABF-STEM sliki kažejo tetraedrska mesta zasedena z Be atomi. Kot v strukturnem modelu, je tudi na tej sliki razvidno, da so berilijeva mesta v mešani plasti pred kontaktom.



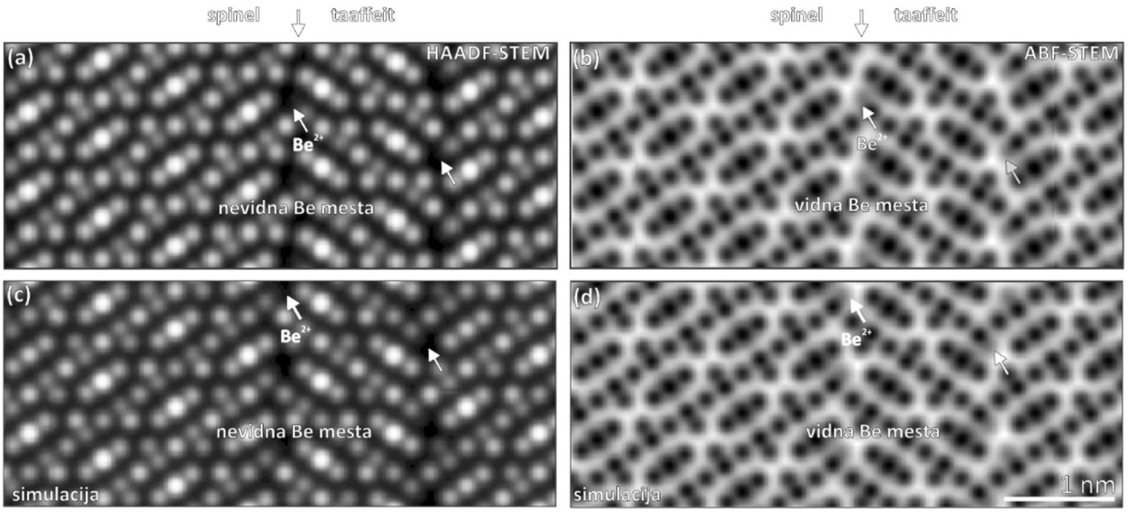
Slika 64: Strukturna in eksperimentalna študija M-K tipa epitaksije spinela in taaffeita. (a) HAADF-STEM in ABF-STEM sliki M-K tipa epitaksije spinela in taaffeita za mešano plastjo. ABF-STEM slika kaže kontrast Be atomov. (b) Strukturni model M-K tipa epitaksije spinela in taaffeita. Pozicije Be atomov so označene z belimi puščicami. Temne linije za strukturo ponazarjajo zlog kisikove podmreže.

Drugi tip epitaksije, torej K-M tip, je prikazan na eksperimentalni HAADF-STEM in ABF-STEM sliki. Tudi za ta tip kontakta smo izdelali ustrezen strukturni model (Slika 65). Svetli kontrasti na ABF-STEM sliki kažejo tetraedrska mesta, ki so zasedena z Be atomi. Primerjava eksperimentalne slike in strukturnega modela kažeta ujemanje berilijevih atomov na tetraedrskih mestih, v mešani plasti, pred kontaktom. Na stiku spinela in taaffeita opazimo še rahel premik taaffeitne strukture navzdol, kar pa je samo posledica rotacije na kagome plasti.



Slika 65: Strukturna in eksperimentalna študija K-M tipa epitaksije spinela in taaffeita. (a) HAADF-STEM in ABF-STEM sliki M-K tipa epitaksije spinela in taaffeita za kagome plastjo. ABF-STEM slika kaže kontrast Be atomov. (b) Strukturni model K-M tipa epitaksije spinela in taaffeita. Pozicije Be atomov so označene z belimi puščicami. Temne linije za strukturo ponazarjajo zlog kisikove podmreže.

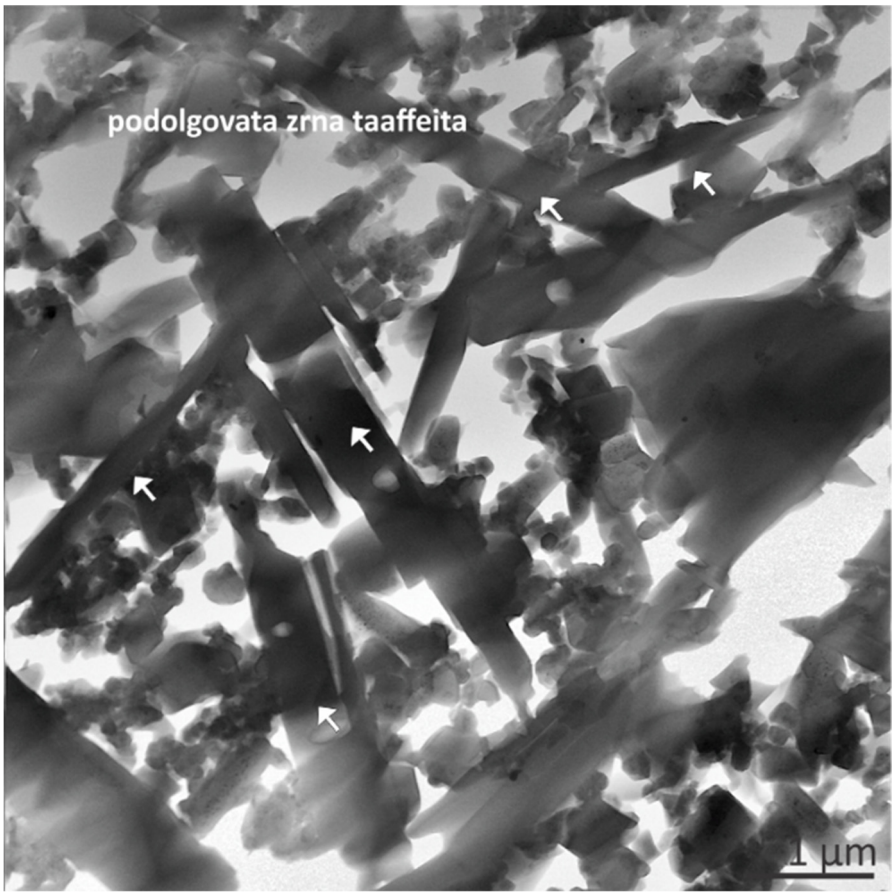
Na osnovi postavljenih strukturnih modelov obeh tipov kontaktov med spinelom in taaffeitom smo naredili simulacije HAADF-STEM in ABF-STEM slik z upoštevanjem parametrov mikroskopa (Slika 66). Izračunane slike se odlično ujemajo z eksperimentalnimi, ujemajo se tako *hcp*, kot tudi *ccp* zlogi, ter tetraedrska mesta z Be^{2+} ioni, kar potrjuje, da so modeli obeh kontaktov spinel-taaffeit ustrezni.



Slika 66: HAADF-STEM in ABF-STEM simulacija (a in b) M-K in (c in d) K-M prehoda spinela v taaffeit. *Ccp* in *hcp* zlog sledita zaporedju eksperimentalnih slik. Pozicije Be atomov so označene z belimi puščicami.

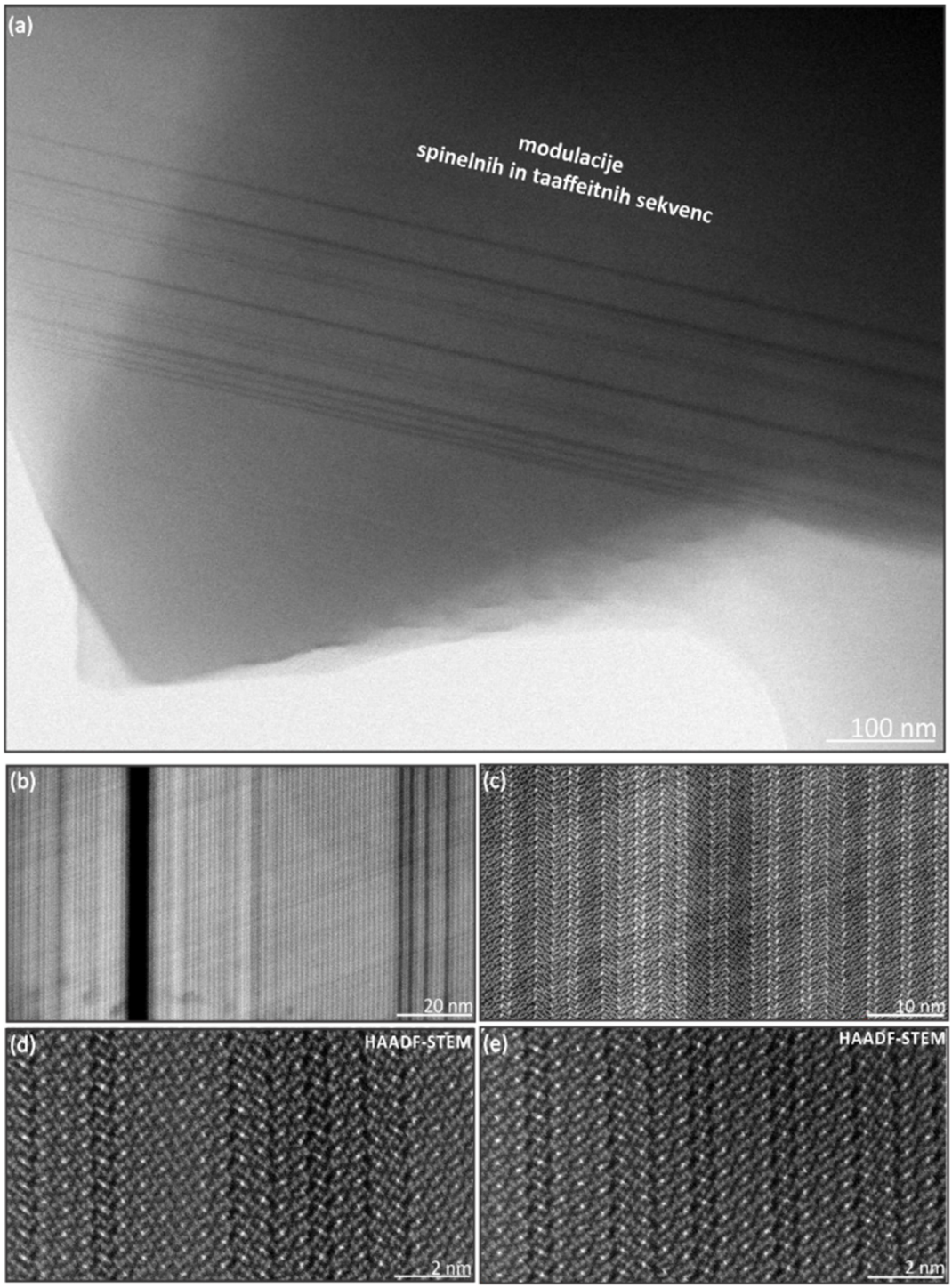
4.4 Politipne faze $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ v homologni seriji

Strukturna analiza taaffeita na atomarnem nivoju je bila opravljena na presevnem elektronskem mikroskopu Tehnične univerze v Gradcu (FEI Titan, 60- 300 kV) in na Centru za elektronsko mikroskopijo, Max Planck Institut, Stuttgart (JEOL ARM200F). Vzorec za TEM je bil pripravljen iz sredinskega dela sintrane tabletke. TEM slika vzorca pri nizki povečavi je razkrila, da je vzorec precej porozen (slabo zgoščen). V vzorcu se glede na morfologijo pojavljata dva tipa zrn, manjša bolj izometrična zrna so zrna spinelne faze, ter večja taaffeitna zrna, ki imajo značilno podolgovato obliko (Slika 67).



Slika 67: TEM slika taaffeitnih zrn. (a) TEM slika tipično podolgovatih zrn taaffeita.

Pri večjih povečavah nam HAADF-STEM posnetki razkrijejo, da se znotraj taaffeitnih zrn poleg urejenih taaffeitnih ($BeMg_3Al_8O_{16}$) sekvenc pojavljajo tudi druge politipne modulacije, med njimi je tudi plast spinela (Slika 68). Takšne zaporedne neurejene modulacije *ccp* (Mg) in *hcp* (Be) sekvenc lahko nastanejo le zaradi perfektnega strukturnega ujemanja.

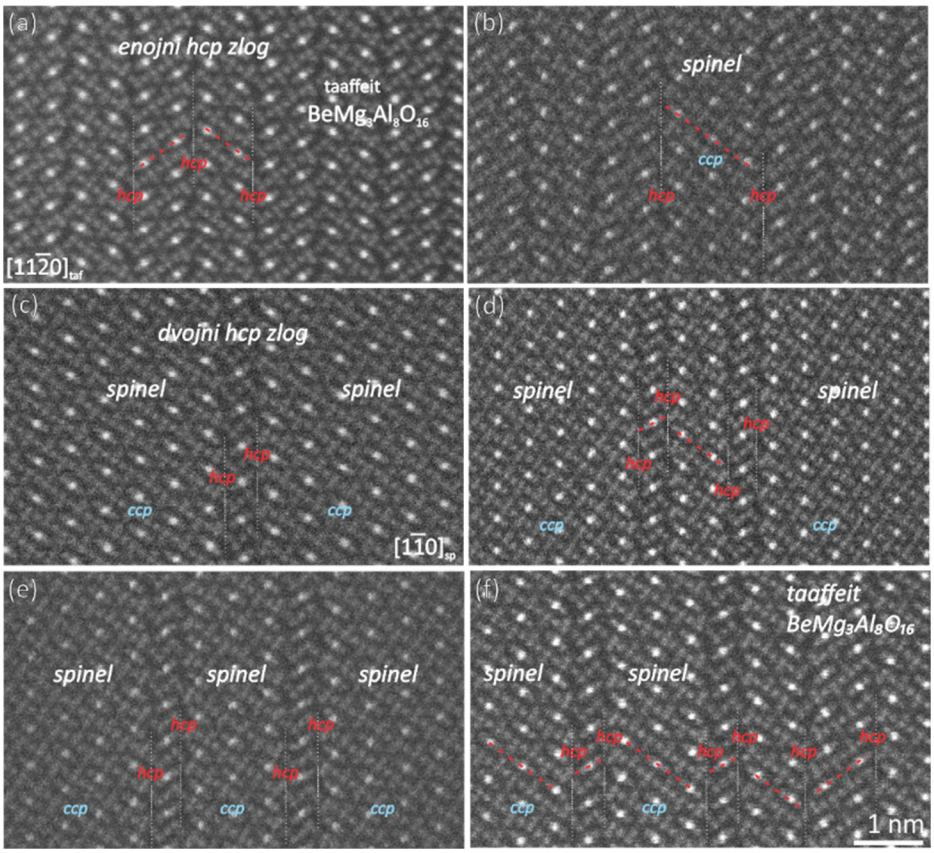


Slika 68: Analiza taaffeitnega zrna. (a) TEM slika taaffeitnega zrna s podolgovatimi lamelami taaffeita in spinela. (b) Kompleksnost pojavljanja modulacij taaffeitnih in spinelnih sekvenc. (c-e) HAADF-STEM slike modulacij spinelnih in taaffeitnih sekvenc.

Pa si oglejmo modulacije taaffeitnih sekvenc. Visokoločljivostna HAADF-STEM analiza taaffeitnih zrn je pokazala različno periodično in tudi neperiodično menjavanje heksagonalnih (*hcp*) in kubičnih (*ccp*) zaporedij. Periode zaporedja kisikove podmreže opisujemo z zaporedjem *ccp* in *hcp* zloga, kot je prikazano na sliki 69. Najpogostejša perioda v taaffeitu je zaporedje enojnega *hcp* zloga z vmesnim spinelnim *ccp* zlogom, kar ustreza taaffeitu $BeMg_3Al_8O_{16}$ in ga zapišemo kot taaffeitna sekvenca. Ta zlog taaffeita lahko

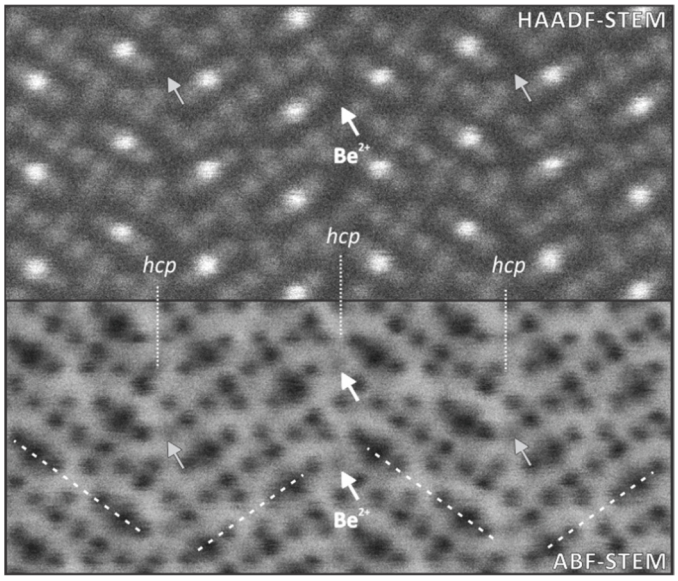
zapišemo še drugače, in sicer kot $(ccp_3hcp)_2$, kar pomeni, dvakratno ponovitev *hcp* zloga in šestkratno ponovitev *ccp* zloga za dosego periodičnosti. V literaturi zasledimo zapis zloga istega tipa strukture kot *2S2N'* ali bolj pregledno zapisano kot *2 · (cc+ch)* po Armbrusterju (2002) in *hccc* po Nuber in Schmetzerju (1983). Poleg te urejene taaffeitne sekvence zasledimo še debelejše lamele spinelnega *ccp* zloga znotraj taaffeita. Taaffeit in spinel sta fazi, ki smo ju v vzorcu določili tudi z XRD analizo in sta v vzorcu tudi najpogostejši.

Poleg teh dveh urejenih sekvenc pa smo v vzorcu našli še lokalno neurejene sekvence, ki so prav tako zelo zanimive in nekako predstavljajo osnovo za izgradnjo drugih politipnih faz, ki pa so pri teh pogojih (p, T) manj stabilne. Pojavljanje zasnove teh drugih politipov nakazuje, da bi zelo verjetno nastali ali bili stabilni pod drugimi pogoji sinteze oz. je možno njihovo pojavljanje tudi v naravi. Poleg enojnega *hcp* zloga smo opazili še zaporedje dveh *hcp* zlogov. Primer dvojnega *hcp* zloga, ki se izmenjuje s kratkim spinelnim *ccp* zlogom, je prikazan na sliki 69d in ustreza taaffeitu $BeMg_2Al_6O_{12}$. Ta zlog lahko zapišemo kot $(ccp_4hcp_2)_3$, kar pomeni šestkratno ponovitev *hcp* zloga in dvanajstkratno ponovitev *ccp* zloga za dosego periodičnosti. Tudi to strukturo zasledimo v literaturi, ker je zapisana kot *6N'3S* ali bolj pregledno kot *3 · (cc+chhc)* po Armbrusterju (2002) ali kot *hhcccc* po Nuber in Schmetzerju (1983). Z različnimi kombinacijami enojnega in dvojnega *hcp* zloga torej nastanejo periodične ali neperiodične sekvence. V primeru periodičnosti lahko sekvenco razumemo kot novo taaffeitno fazo.



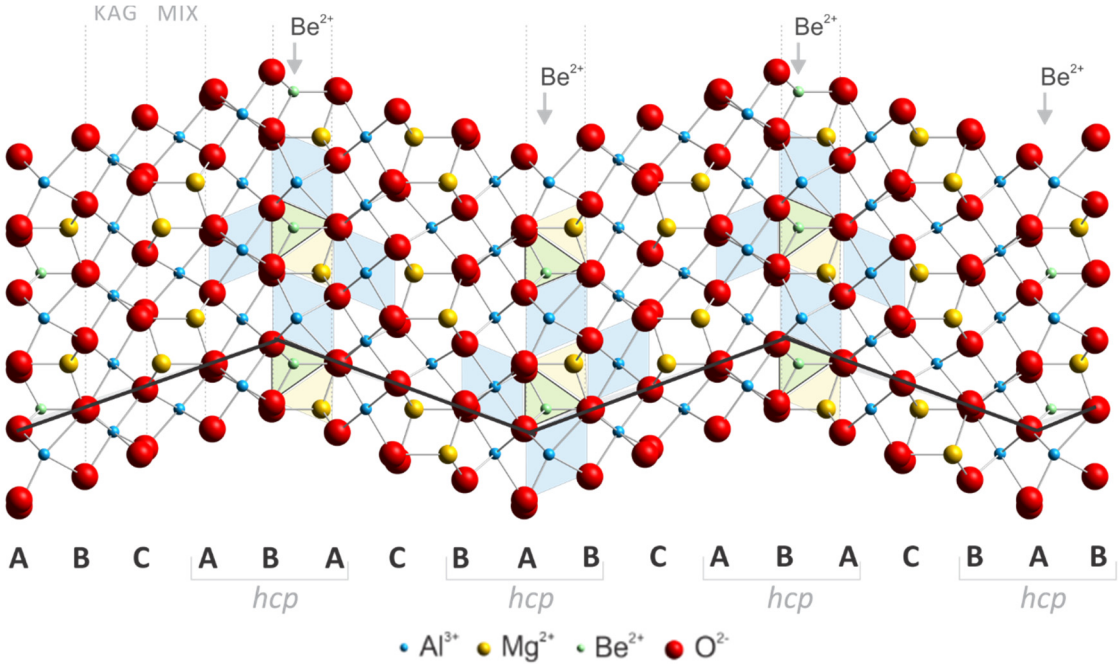
Slika 69: HAADF-STEM slike periodičnih modifikacij v taaffeitu. (a) Periodično zaporedje enojnega *hcp* zloga in *ccp* spinelnega zloga, ki sta značilna za $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeitno sekvenco. (b) Lamela spinelnega *ccp* zloga znotraj taaffeita. (c) Dvojno *hcp* zaporedje v spinelni sekvenci. (d) Dvojno *hcp* zaporedje v spinelni sekvenci z vmesnim *ccp* spinelnim zlogom. (e) Daljša perioda spinelnega *ccp* zloga znotraj dvojnega *hcp* zloga v spinelni sekvenci. (f) Prehod periode dvojnega zloga *hcp* v spinelni sekvenci v modifikacijo taaffeitne sekvence.

V naslednjem koraku nas je zanimalo, katera intersticijska mesta v teh sekvencah zasedajo Be atomi glede na model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$, ki sta ga predlagala Nuber in Schmetzer (1983), kjer Mg atomi zasedajo tudi oktaedrska mesta, Al pa tetraedrska. Taaffeitni vzorec smo analizirali z uporabo mikroskopa JEOL ARM200F ter HAADF-STEM in ABF-STEM detektorjem. ABF-STEM detektor omogoča, da vidimo elemente z nizkim atomskim številom, kot je na primer berilij. Na HAADF-STEM oz. ABF-STEM eksperimentalni sliki lahko vzdolž *hcp* zloga sledimo nizu mest s temnejšim/svetlejšim kontrastom (Slika 70). Ta mesta predstavljajo Be^{2+} ione, ki so nadomestili Mg^{2+} ione na tetraedrskih intersticijah. S tem smo pokazali, da berilijevi atomi zasedajo tetraedrska mesta v strukturi vzdolž heksagonalnega zloga. Ker smo na ABF-STEM sliki pokazali intersticijska mesta, ki jih zasedajo Be^{2+} ioni, lahko postavimo strukturni model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$.



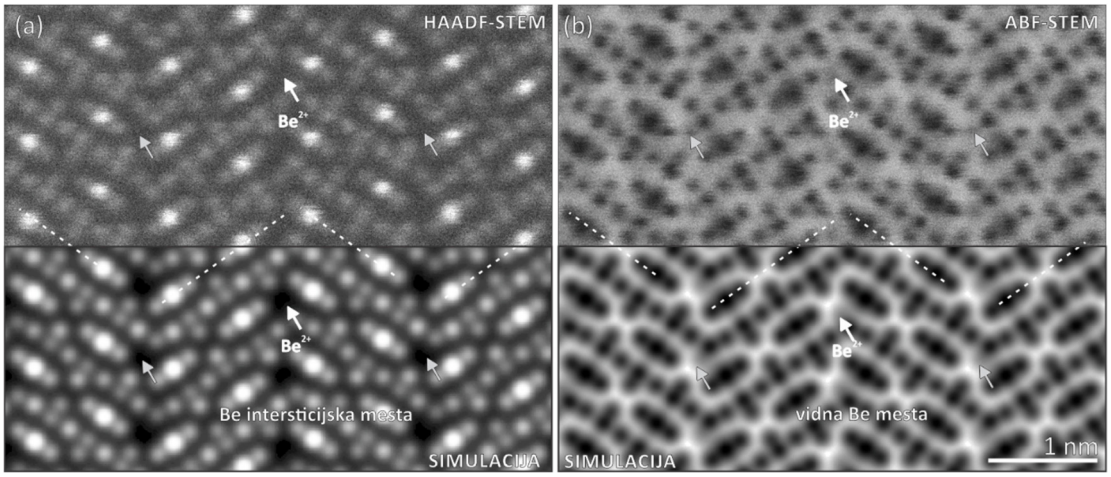
Slika 70: HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalna slika $BeMg_3Al_8O_{16}$ taaffeitne sekvence. Na ABF-STEM sliki vzdolž *hcp* zloga opazimo kontraste na berilijevih intersticijskih mestih.

Strukturni model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ smo naredili s podobno operacijo kot model (111) dvojčka v spinelu. Ioni Al^{3+} ostajajo na oktaedrskih in Mg^{2+} na tetraedrskih mestih. Na mestih, kjer smo pričakovali Be^{2+} ione pa smo napravili 180° rotacijo in tako posnemali graditev dvojčka v spinelu. Tako smo ustvarili *hcp* zlog, vzdolž katerega smo Mg^{2+} ione zamenjali z Be^{2+} ioni (Slika 71). Periodičnost *ccp* in *hcp* zlogov kisikove podmreže $(ccp_3hcp)_2$ je usklajena s HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalno sliko. Ta strukturni model se sklada z modelom Be-dvojčka v spinelu, kjer je *hcp* zlog osnovni element (111) dvojčenja in je zlog lokalno identičen *hcp* zlogu v taaffeitu (Drev *in sod.*, 2013). Tako postavljena struktura taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ je bila osnova za postavitev ostalih modelov homologne serije politipov taaffeitnega tipa. Za primerjavo pa v literaturi poznamo model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ po avtorjih Moor in ostalih (1981), ki predstavlja model strukture, kjer je sestava zaporedja kisikove podmreže spinelnega *ccp* in *hcp* zloga skladna z našimi dognanji. Kristalna struktura ima enako strukturno operacijo in enako ponovitev periodičnosti $(ccp_3hcp)_2$. Vzdolž *hcp* zloga kisikove podmreže Be^{2+} ioni zasedajo tetraedrska mesta, medtem ko v mešani plasti znotraj *ccp* zloga ni Be^{2+} ionov (Slika 71).



Slika 71: Strukturni model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$. Tetraedrska mesta vzdolž *hcp* zloga zasedajo Be^{2+} ioni (označeno z zelenim tetraedrom). Siva črta za strukturo ponazarja *hcp* zlog kisikove podmreže.

Na osnovi strukturnega modela taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$ smo naredili simulacijo z uporabo HAADF-STEM in ABF-STEM detektorja. Simulaciji kažeta na dobro ujemanje strukturnega modela s HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalno sliko ter nam jasno kažeta intersticijska mesta berilija na tetraedrskih mestih vzdolž *hcp* zloga (Slika 72).

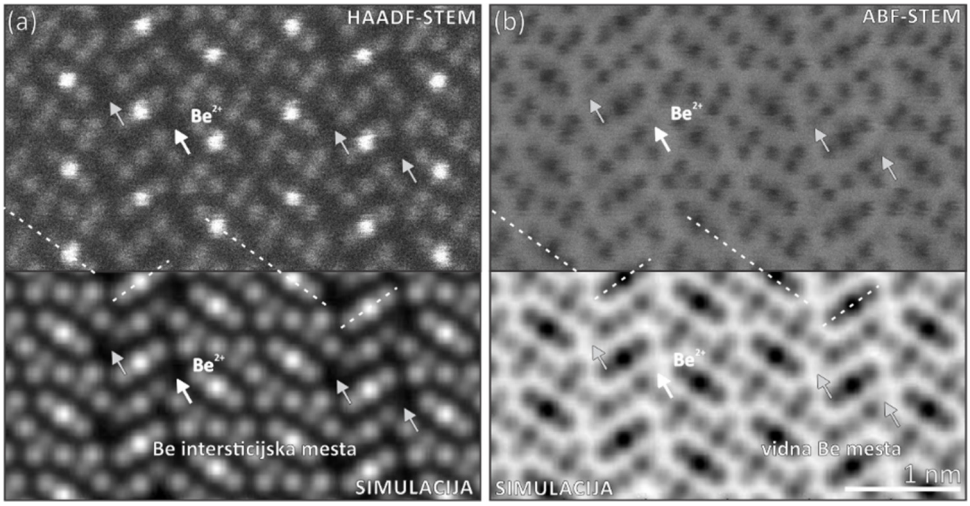


Slika 72: HAADF-STEM in ABF-STEM analiza taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$. (a) HAADF-STEM simulacija strukture, kjer ni videti lahkih elementov, kot je Be^{2+}. (b) ABF-STEM simulacija strukture, kjer so vzdolž heksagonalnega zloga vidne pozicije Be^{2+} atomov. Intersticijska mesta Be^{2+} atomov so označena z belimi puščicami. Prekinjene linije pa sledijo zlogu kisikove podmreže.

Nastanek heksagonalnega zloga na kisikovi podmreži zaradi vključevanja Be so predvidevali že v prvi študiji taaffeita (Anderson *in sod.*, 1951). Podobnost med strukturo (111) dvojčne meje (Daneu *in sod.*, 2007a; Drev *in sod.*, 2013) in *hcp* zlogom v taaffeitu $BeMg_3Al_8O_{16}$ (Moor *in sod.*, 1981) ni presenetljiva. Prvič, *hcp* zlog dobimo s 180° rotacijo okoli [111] osi na kisikovi podmreži (Daneu *in sod.*, 2007a). S to operacijo enostavno reproduciramo zlog (111) dvojčne meje. Drugič, Be^{2+} ioni v tem zlogu zasedajo tetraedrska mesta, vse ostale intersticije pa so normalno zasedene z Al^{3+} in Mg^{2+} ioni kot v spinelni strukturi. Ostali predlogi za politipne taaffeitne strukture (Schmetzer, 1983; Nuber in Schmetzer, 1983; Chadwick *in sod.*, 1993) ne sledijo tem kristalografskim principom.

Tako lahko politipa $BeMgAl_4O_8$ in $BeMg_2Al_6O_{12}$ razrešimo na osnovi analize HAADF-STEM slik. Strukturni model taaffeita $BeMgAl_4O_8$ na osnovi kontrasta eksperimentalne slike je pokazal, da je strukturni model pravzaprav model taaffeita $BeMg_3Al_8O_{16}$. Strukturna analiza popravljenega modela je torej identična analizi na sliki 72. Za primerjavo, pa se taaffeit $BeMgAl_4O_8$ po zapisu avtorjev Peng in Wang (1963) razlikuje le po načinu zapolnjevanja intersticij kisikove podmreže. Mg^{2+} ione v tetraedrskih intersticijah znotraj *ccp* zloga zamenjajo Be^{2+} ioni, kjer se namesto nastanka *hcp* plasti ohrani kubičen zlog (Slika 75a, str. 82).

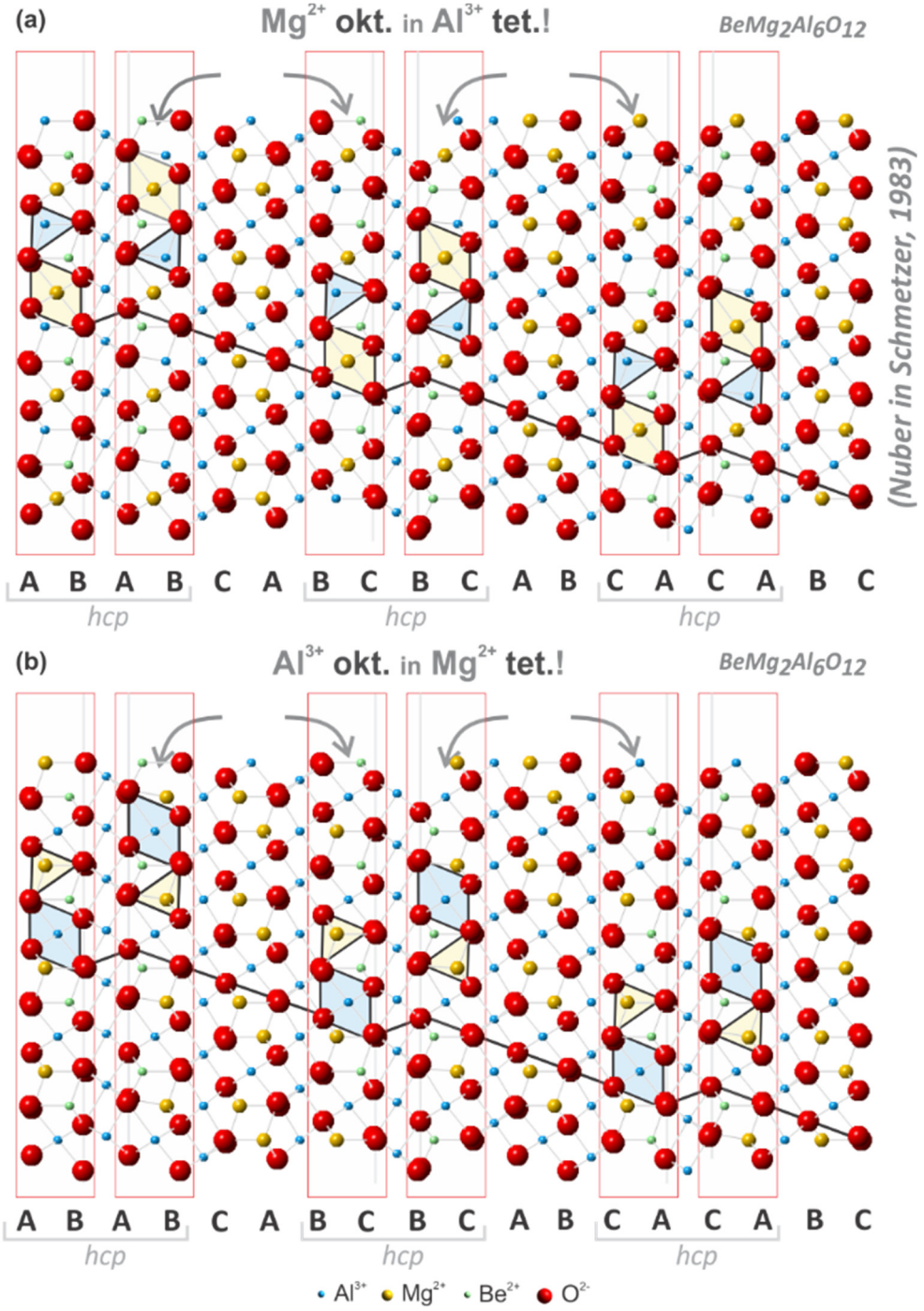
Poleg $BeMg_3Al_8O_{16}$ in $BeMgAl_4O_8$ smo v vzorcu zasledili še politipno sekvenco $BeMg_2Al_6O_{12}$. Za postavitev strukturnega modela politipa $BeMg_2Al_6O_{12}$ je strukturna analiza narejena na osnovi HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalnih slik (Slika 73). Na HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalni sliki opazimo dvojne *hcp* zloge, ter *ccp* zloge, kot jih vidimo pri politipu $BeMg_3Al_8O_{16}$. Pri ABF-STEM sliki vzdolž *hcp* zloga sledimo nizu svetlih kontrastov. Ta tetraedrska mesta predstavljajo intersticije z Be atomi. Na tej osnovi smo lahko postavili strukturni model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$.



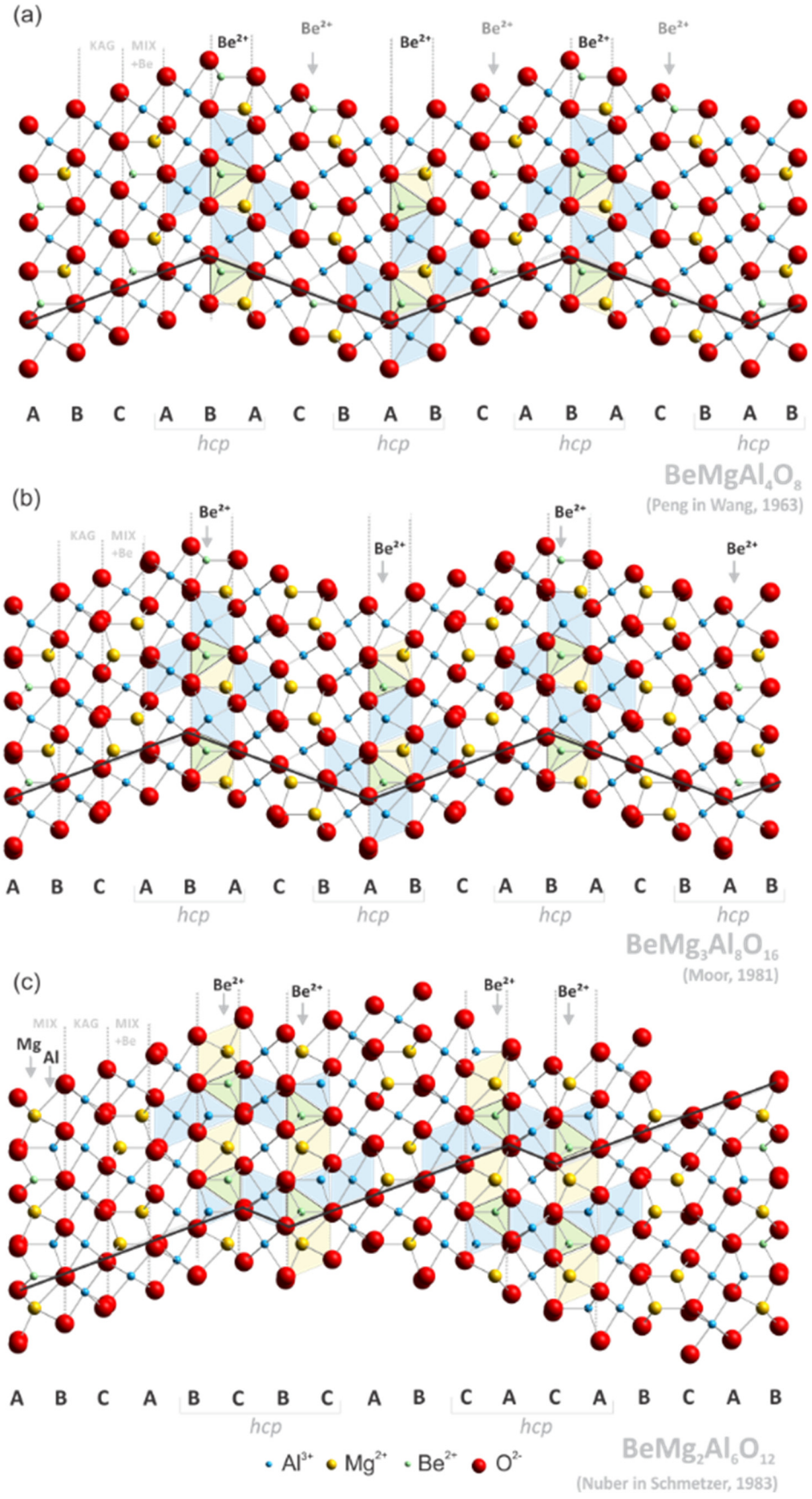
Slika 73: HAADF-STEM in ABF-STEM analiza taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$. (a) HAADF-STEM simulacija strukture, kjer ni videti lahkih elementov, kot je Be^{2+}. (b) ABF-STEM simulacija strukture, kjer so vzdolž heksagonalnega zloga vidne pozicije Be atomov. Intersticijska mesta Be atomov so označena z belimi puščicami. Prekinjene linije pa sledijo zlogu kisikove podmreže.

Strukturi se razlikujeta v načinu zasedanja tetraedrskih in oktaedrskih mest z Mg^{2+} in Al^{3+} (glej označena mesta na sliki 74). V strukturi po Nuberju in Schmetzerju (1983) v *hcp* zlogu kisikove podmreže opazimo tetraedrska mesta, zasedena z Al^{3+} ioni, in oktaedrska z Mg^{2+} ioni. V skladu s principom elektronevtralnosti naj bi mesta v tetraedrih zapolnjevali atomi z oksidacijskim številom 2+, saj vsak izmed štirih najbližjih kisikov z nabojem 2- razdeli svoj naboj na štiri najbližje katione, torej mora vsak kompenzirati ½ negativnega naboja ($4 \cdot ½ = 2$-). Po istem principu bi moral atom na kationskem mestu kompenzirati ½ negativnega naboja od šestih sosedov, torej morajo oktaedrska mesta zapolnjevati atomi z oksidacijskim številom 3+. Na podlagi HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalne slike smo postavili strukturni model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ (Slika 74b), kjer smo na mesta v *hcp* zlogu kisikove podmreže postavili Mg^{2+} na tetraedrska mesta in Al^{3+} na oktaedrska mesta, kar sledi principom elektronevtralnosti po Paulingu.

Model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ smo postavili na osnovi kontrastov vzdolž *hcp* zloga na HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalni sliki. Model smo izdelali tako, da tetraedrska intersticijska mesta zasedajo Mg^{2+} in Be^{2+}, medtem ko oktaedrska mesta Al^{3+}. Vzdolž *hcp* zloga kisikove podmreže pa smo na tetraedrskih mestih Mg^{2+} ione zamenjali z Be^{2+} ioni. Tako smo model postavili podobno taaffeitu $BeMg_3Al_8O_{16}$. S primerjavo našega popravljenega modela taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ in modela taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ po Nuberju in Schmetzerju (1983) opazimo razliko pri zasedanju tetraedrskih in oktaedrskih mest, kjer Al^{3+} ioni v *hcp* zlogu kisikove podmreže zasedajo tetraedrska mesta, oktaedrska mesta pa zasedejo Mg^{2+} ioni (Slika 75c, str. 82).



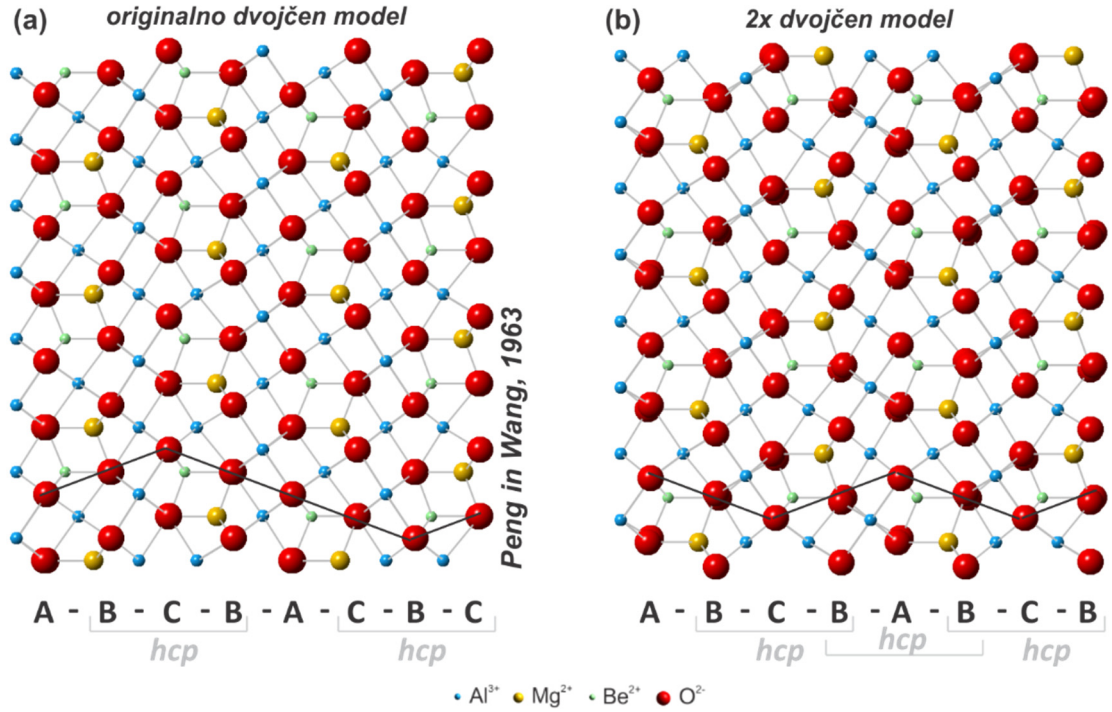
Slika 74: Strukturni model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$. (a) Model avtorja Nuberja in Schmetzerja, 1983, kjer so Mg^{2+} ioni na oktaedrskih mestih in Al^{3+} na tetraedrskih mestih v *hcp* zlogu kisikove podmreže. (b) Popravljen model, kjer so Mg^{2+} ioni na tetraedrskih mestih in Al^{3+} ioni na oktaedrskih mestih v *hcp* zlogu kisikove podmreže. Označen pravokotnik prikazuje območja popravljene pozicije atomov. Siva črta za strukturo prikazuje zlog kisikove podmreže.



Slika 75: Strukturni modeli treh različnih taaffeitnih politipov (a) $BeMgAl_4O_8$, (b) $BeMg_3Al_8O_{16}$ in (c) $BeMg_2Al_6O_{12}$.

Modeli po avtorjih Moor in ostali (1981), Nuberju in Schmetzerju (1983), ter Schmetzerju (1983) so bili postavljeni na temelju XRD analiz, kemijskih analiz z mikrosondo (ARL-EMX), atomsko absorpcijsko spektroskopijo (Parkin Elmer 420 spektrometer) (Moor *in sod.*, 1981), s kristalnim difraktometrom (Syntex R3) (Nuber in Schmetzer, 1983), avtomatsko mikro sondo (ARL-SEMQ) ter gemološkim refraktometrom (Schmetzer, 1983). Vse strukture so na prvi vtis smiselne, saj kationi zasedajo regularna mesta v strukturi. Podroben pregled in primerjava struktur, z izjemo modela $BeMg_3Al_8O_{16}$ (Moor *in sod.*, 1981) pa pokaže nekatere nekonsistentnosti, ki ne ustrezajo ugotovljenim principom nastanka taaffeitnih faz in niso v skladu s teorijo elektronevtralnosti po Paulingu (1948).
Strukturna modela taaffeita $BeMgAl_4O_8$ in $BeMg_2Al_6O_{12}$ smo popravili, kar pomeni, da so modeli z osnovo HAADF-STEM in ABF-STEM eksperimentalne slike zato stabilnejši od referenčnih. Z DFT izračuni smo izračunali tudi energijo politipnih struktur, kot smo jih določili na osnovi HAADF-STEM analiz in na osnovi katerih smo tudi relaksirali atomske pozicije v teh strukturah. Energije smo primerjali z modeli, ki so jih predlagali predhodni avtorji. Modeli, pripravljeni za tovrstne izračune, morajo biti periodični v vse smeri, vsebovati pa morajo najmanjše možno število atomov, saj je s tem povezan čas računanja (relaksiranje atomov v strukturi). Izračun zahteva še izhodiščne dimenzije periodične supercelice in koordinate atomov. Za medsebojno primerjavo modelov je pomembno tudi, da je število istovrstnih atomov v različnih modelih enako (osnovne celice, koti osnovne celice, tipi atomov (Be, Mg, Al in O) s pripadajočimi koordinatami ter število atomov).

Modela za DFT analizo, ki lahko po DFT optimizaciji med sabo primerjamo, sta modela taaffeita $BeMgAl_4O_8$ po Peng in Wangu (1963) in $BeMg_2Al_6O_{12}$ po Nuber in Schmetzerju (1983), katera sta prikazana na slikah 76 in 74. Originalno strukturo taaffeita $BeMgAl_4O_8$ smo naknadno preuredili na način principa gradnje *hcp* zloga, za vsakim Be atomom. Tako smo poleg že originalnega *hcp* zloga naredili še dodatni *hcp* zlog za vsakim Be atomom. Tako smo dobili 2x dvojčen model (Slika 76). Zastavljen model z dimenzijami (x = 14,661 Å, y = 15,886 Å in z = 4.923 Å) in s 224 atomi smo optimizirali z DFT metodo. Rezultat izračunane energije originalnega modela je dosegel vrednost -4595,347 Ry (-62,5228 keV), medtem ko je vrednost našega 2x dvojčnega modela dosegla vrednost -4598,731 Ry (-2,5689 keV) (glej tabelo 6). Iz rezultatov lahko sklepamo, da je model, ki je postavljen po našem načinu ugodnejši in stabilnejši za 3,384 Ry (0,046 keV).



Slika 76: Model taaffeita $BeMgAl_4O_8$ po (a) Peng in Wangu (1963) in (b) popravljen model z 2x dvojčenim zlogom. Črta za modelom prikazuje zlog kisikove podmreže.

Tabela 6: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modela na sliki 76.

Model	Energija modela	Sprememba energije modela
$BeMgAl_4O_8$ (Peng in Wang, 1963)	E = -62,5228 keV	ΔE = 0,046 keV
$BeMgAl_4O_8$ (popravljen)	E = -62,5689 keV	

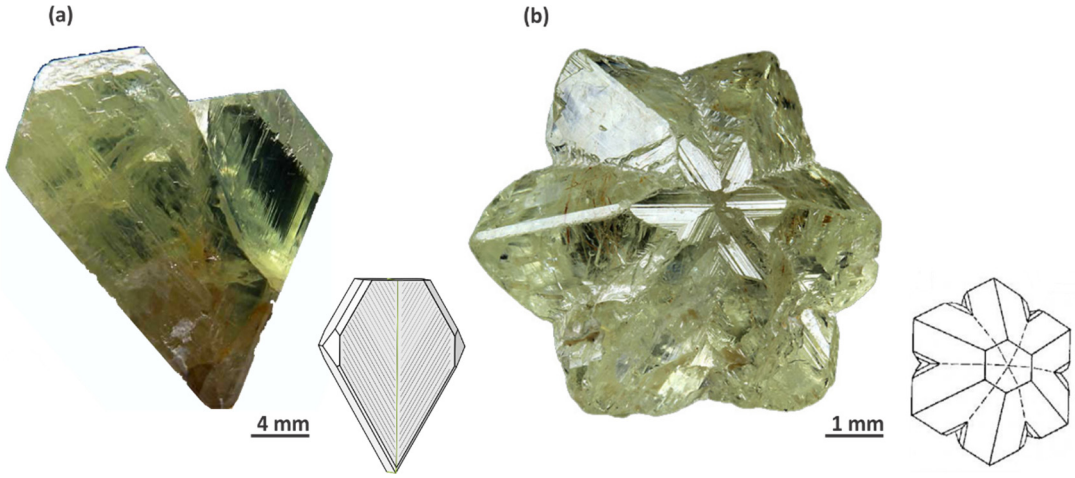
Naslednji model za DFT analizo, ki ga lahko po DFT optimizaciji med sabo primerjamo je model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ po avtorjih Nuber in Schmetzer (1983) in popravljen model taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ (Slika 74). V tej primerjavi gre za zamenjavo tetraedrskih in oktaedrskih mest, kjer pa se število posameznih atomov (Mg in Al) ohranja. Za ta sistem smo izbrali najmanjše možno število atomov, da sta bila modela še periodična. Vhodni podatki za izračun energije so bili naslednji: x = 41,959 Å, y = 19,780 Å in z = 5,710 Å, kjer smo za dosego periodičnosti operirali s 504 atomi. Že na začetku DFT kalkulacije je bilo razvidno, da se struktura, ki smo jo popravili, bistveno hitreje relaksira in se kaže kot bolj stabilna. Relaksacija struktur ni bila povsem stoodstotna, ampak vseeno dovolj dobra, da lahko rezultatu zaupamo. Rezultat izračunane energije strukture taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$ po Nuber in Schmetzer (1983) je dosegel vrednost -9638,094 Ry (-131,1329 keV), medtem ko je vrednost našega strukturnega modela dosegla vrednost -9638,188 Ry (-131,1341 keV) (glej tabelo 7). Iz tega lahko sklepamo, da je struktura taaffeita $BeMg_2Al_6O_{12}$, kot smo jo postavili mi na osnovi eksperimentalnih slik, za 0,094 Ry (0,001 keV) ugodnejša in s tem stabilnejša.

Tabela 7: Tabela izračunanih energijskih vrednosti za modela na sliki 74.

Model	Energija modela	Sprememba energije modela
$BeMg_2Al_6O_{12}$ (Nuber in Schmetzer, 1983)	E = -131,1329 keV	ΔE = 0,001 keV
$BeMg_2Al_6O_{12}$ (popravljen)	E = -131,1341 keV	

4.5 Dvojčenje v hrizoberilu, $BeAl_2O_4$

Različni mehanizmi in načini dvojčenja v mineralih delajo minerale posebne in pričajo o njihovi geokemijski preteklosti. Tako gre v primeru dvojčenja v spinelu za kemijsko inducirano dvojčenje in ne naključno zraščenje kristalov kot so nekdaj verjeli. Način in mehanizmi dvojčenja v hrizoberilu prav tako predstavljajo enega od nerešenih mineraloških vprašanj. Pri našem delu smo se osredotočili na raziskave V dvojčkov, medtem ko v naravi poznamo tudi druge oblike dvojčkov, kot na primer ciklične dvojčke (Slika 77).



Slika 77: Kristala hrizoberila kot (a) V dvojček iz lokacije Rio das Pratinhas v Braziliji in kot (b) ciklični dvojček iz lokacije Bahia v Braziliji.

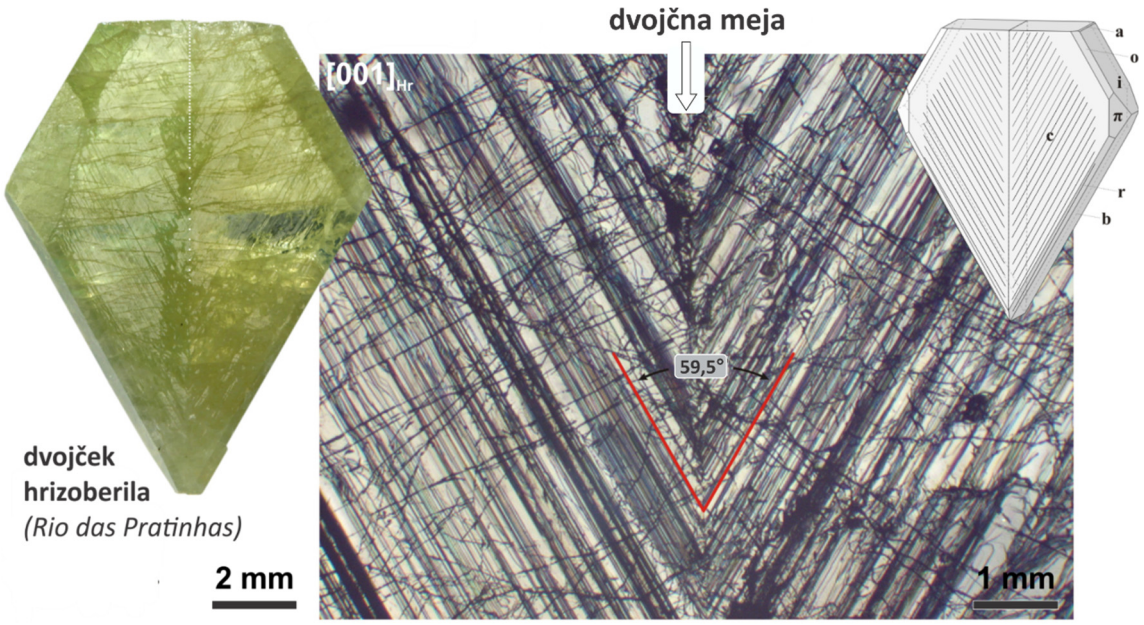
Mineral hrizoberil pogosto vsebuje vključke in kadar so vključki orientirani, sipajo svetlobo vzdolž določene orientacije znotraj kristala, v katerega so vključeni, in tako kažejo efekt »mačjega očesa« ali pa se v primeru več sipanj svetlobe kažejo kot asterizem (Marder in Mittchell, 1982) v hrizoberilu (Slika 78).



Slika 78: Asterizem in efekt »mačjega očesa« v hrizoberilu.

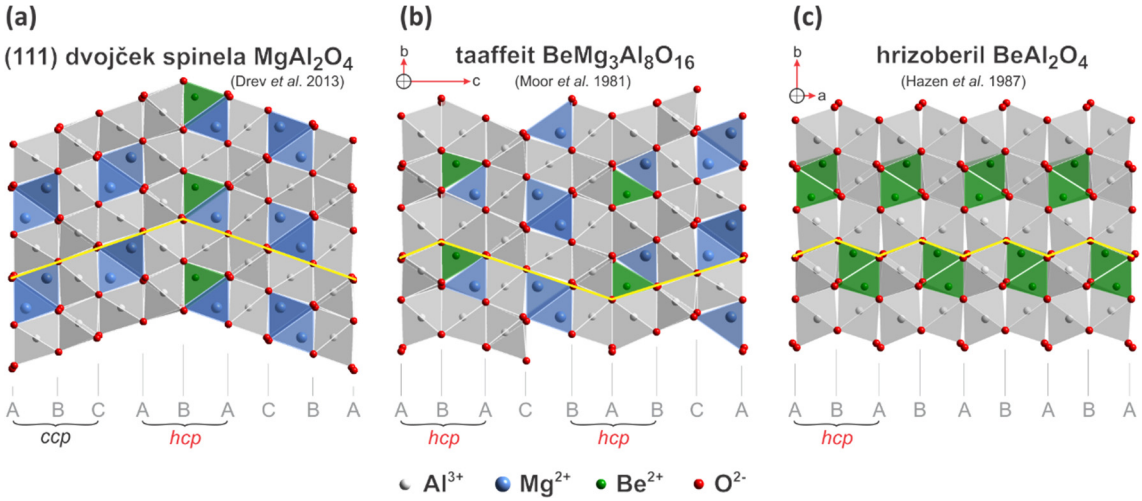
Pri raziskavah dvojčnih mej v kristalni strukturi je potrebno najprej natančno poznati strukturo glavne faze. Ker v literaturi obstajajo različne postavitve osi v ortorombski osnovni celici hrizoberila, smo najprej definirali orientacijo osnovne celice skladno z drugimi strukturami sorodnih spineloidnih mineralov.

Strukturo dvojčenja smo preučevali na naravnem V dvojčku hrizoberila z lokacije Rio das Pratinhas, Bahia, Brazilija (Dalton de Souza *in sod.*, 2003). Povečana slika, posneta pod optičnim mikroskopom na svetlo olivno zelenem V dvojčku hrizoberila, kaže dvojčno mejo, ki deli kristal na dve zrcalno simetrični polovici, s kotom ~59,5°. Priložena je skica dvojčka v hrizoberilu, kjer so prikazane smeri narebrenosti na glavnih pinakoidalnih ploskvah kristala ter oznake ostalih karakterističnih ploskev (Slika 79).



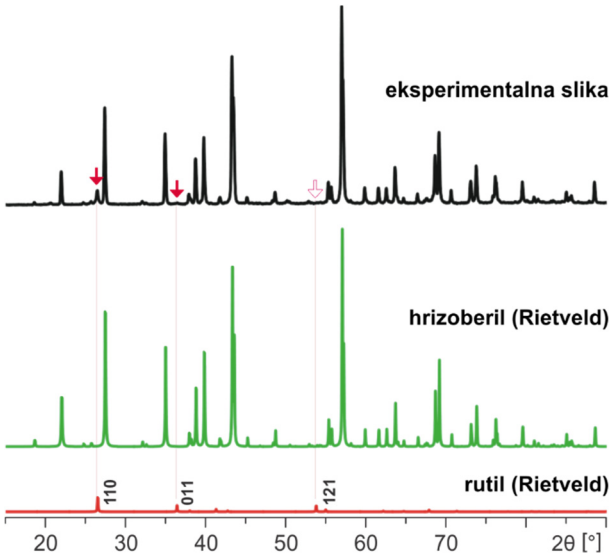
Slika 79: V dvojček hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. Dvojčna meja je posneta na optičnem mikroskopu. Meja sledi kontaktni ravnini, ki deli kristal na dva zrcalno simetrična dela s kotom 59,5°. Shematični prikaz dvojčka v hrizoberilu v [001] smeri.

Pri študiji strukturnih mej v kristalnih strukturah je potrebno pravilno določiti glavno fazo. Ker se v literaturi in mineraloških zapisih pojavljajo neskladnosti glede zapisa dvojčne ravnine v hrizoberilu, pa nastane potreba po določitvi kristalografske orientacije ortorombske osnovne celice v skladu z drugimi strukturno podobnimi minerali. V poglavju 1.3 (Hrizoberil) smo omenili kristalografske podobnosti hrizoberila s strukturami dvojčenega spinela in taaffeita. Podobnost med strukturami se kaže na sliki 80, kjer imajo strukture vrisane poliedre. Vse tri imajo *hcp* zlog, kjer so tetraedrska mesta zasedena z Be^{2+} ioni. Na podlagi strukturne primerjave smo lahko zapisali kristalografske osi hrizoberila, in sicer tako, da je psevdoheksagonalna os hrizoberila (c os) vzporedna (111) osi spinela. Osi b in a v hrizoberilu pa ustrezata $[11\bar{2}]$ in $[1\bar{1}0]$ smeri spinela.



Slika 80: Primerjava struktur spinela, taaffeita in hrizoberila v poenoteni orientaciji, kjer je (111) os spinela vzporedna psevdoheksagonalni osi taaffeita in hrizoberila (Drev *in sod.*, 2015).

Eksperimentalni difraktogram našega hrizoberilnega vzorca prikazanega na sliki 81, je pokazal dobro ujemanje z difraktogramom izračunanim iz kristalne strukture hrizoberila po Hazen *in sod.*, 1987. Poleg hrizoberilnih v difraktogramu opazimo še šibke vrhove, ki pripadajo rutilu, TiO_2. Kristalno strukturo hrizoberila smo indeksirali z ortorombsko prostorsko skupino Pmnb (62) na osnovi strukturnega modela (glej sliko 80c) določenega v prostorski skupini Pbnm (Hazen, 1987). Kristalografsko orientacijo osi smo zamenjali, kjer je sedaj c → a = 5,481 Å, b = 9,415 Å, a → c = 4,428 Å in tako ustreza orientaciji osi v strukturi spinela in taaffeita. Na osnovi postavljenih kristalografskih osi pa dvojčenje hrizoberila zapišemo kot (130) dvojček.

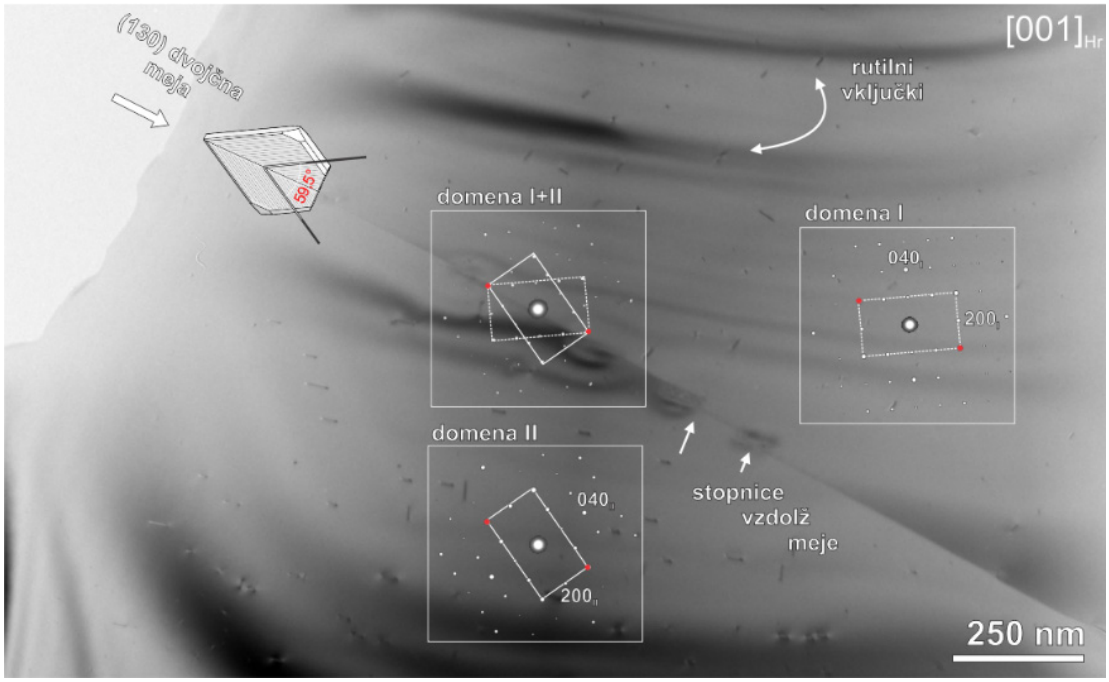


Slika 81: Difraktogram hrizoberila iz Rio das Pratinhas. Eksperimentalni difraktogram prikazuje hrizoberil z vrhovi rutila (rdeče puščice). Difraktogram hrizoberila po opravljeni Rietveld analizi je prikazan z zeleno barvo, medtem ko je difraktogram rutila po Rietveldu prikazan z rdečo barvo.

Rietveldova analiza eksperimentalne XRD meritve je vključevala ponavljajoče izboljšave parametrov osnovne celice, temperaturnih faktorjev in leg atomov. Upoštevajoč, da se razen tlaka (Hazen, 1987) in temperature (Hazen in Finger, 1987) celični parametri hrizoberila spreminjajo tudi zaradi nečistoč (Weber *in sod.*, 2007), smo v optimizacijo vključili tudi manjšo vsebnost Fe, ki smo ga določili z EDS analizo 0,01 at% Fe na Al(2) mestih. V zadnji fazi optimizacije smo dodali vključke rutila (ki smo jih pokazali s TEM analizo, opisano kasneje). Izboljšava strukturnih parametrov rutila v hrizoberilu je manj zanesljiva zaradi širokih in šibkih vrhov, kar je posledica tako nizke vsebnosti, kakor tudi nanokristaliničnosti te faze. Za optimizacijo rutilne strukture smo uporabili strukturne podatke po Hendersonu *in sod.* (2009), s celičnimi parametri a = 4,5923(3)Å in c = 2,9576(3)Å. V prvem koraku Rietveld analize smo optimirali celične parametre rutila in nato še velikost kristalitov. V optimizacijo smo vključili tudi informacijo o preferenčni orientaciji rutilnih vključkov znotraj hrizoberila na osnovi TEM analize. Končna optimizacija je vključevala tako hrizoberilno kot rutilno strukturo. Končna sestava po optimizaciji se je ustavila pri 98,9(9) ut.% hrizoberila in 2,0(9) ut.% rutila s povprečno velikostjo zrn ~50 nm. Izboljšani parametri osnovne celice hrizoberilnega kristala z lokacije Rio das Pratinhas so: a = 5,4825(1) Å, b = 9,4163(2) Å, c = 4,4308(1) Å (Pmnb, 62), rutila pa a = 4,7331(4) Å, c = 2,880(2) Å ($P4_2/mnm$, 136). Uspešnost Rietveldove optimizacije opisujemo s faktorji statistične vrednosti (R), ki povedo koliko se nastavljen model ujema z eksperimentom in se običajno podaja v obliki utežnega faktorja ujemanja (R_{wp}), faktor ujemanja celotnega profila uklonske slike (R_p) in faktor ujemanja intenzitet (R_{Bragg}). Optimizacija se je zaključila pri R_{wp} = 0,078, R_p = 0,058, R_{Bragg} = 0,025.

4.5.1 Atomarna študija (130) dvojčka

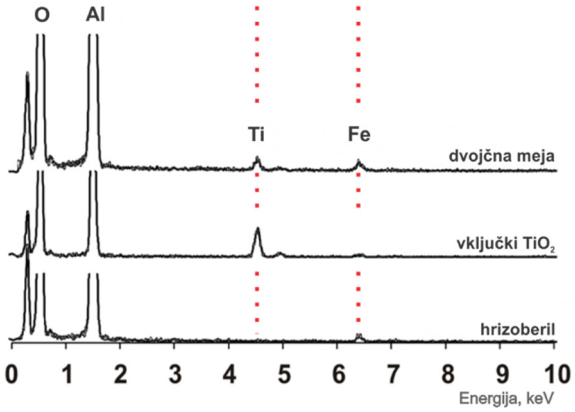
Kristalografski odnos domen preko dvojčne meje smo raziskovali s TEM (JEM2100) v [001] projekciji hrizoberila, v kateri je ravnina dvojčne meje vzporedna z optično osjo mikroskopa. Slika 82 prikazuje dvojčno mejo hrizoberila, v samem hrizoberilu pa opazimo številne vključke rutila, ki se raztezajo v dveh smereh in sledijo strukturi hrizoberila. Manjša navidezna odstopanja od teh dveh orientacij so zaradi zvijanja kristalne folije po ionskem jedkanju vzorca. Elektronska difrakcija (EDP), posneta preko dvojčne meje, prikazuje skupne uklonov obeh domen in kaže, da dvojčna meja poteka vzporedno s (130) ravnino hrizoberilne strukture. Kot, izmerjen med a-osema, ki potekata v smeri narebrenosti kristala na glavni (001) ploskvi preko (130) dvojčka, znaša 59,5°.



Slika 82: TEM analiza (130) dvojčne meje v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. TEM slika dvojčne meje hrizoberila z orientiranimi vključki rutila. Vzorec elektronske difrakcije, posnete na domeni I, je preko dvojčne meje za 59,5° zarotiran glede na domeno II, kar ustreza kotu V dvojčka hrizoberila po (130) ravnini.

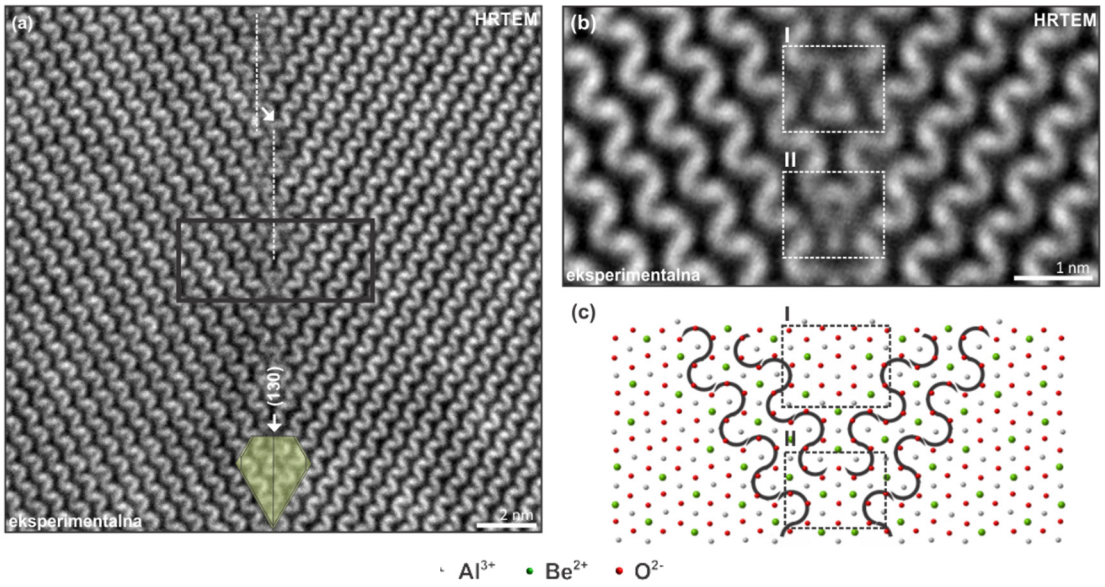
Študije dvojčenja v različnih mineralih pogosto kažejo na to, da prisotnost specifičnih elementov dvojčne meje igra odločilno vlogo pri nastanku dvojčne meje (Šrot *in sod.*, 2003; Daneu *in sod.*, 2007b, 2014; Drev *in sod.*, 2013;…) ali pa je dvojčenje posledica kompleksnega epitaksialnega nadomeščanja (orientirana rekristalizacija) (Daneu *in sod.*, 2007b, 2014; Rečnik *in sod.*, 2015). Kot smo pokazali že pri dvojčkih v spinelu, je določitev elementa oz. mehanizma, ki sproži dvojčenje v določenem mineralu, pogosto velik izziv in zahteva natančno strukturno in kemijsko analizo na atomarnem nivoju. Naravni kristali hrizoberila so zelo dovzetni za vključevanje različnih elementov (Fe^{3+}, Cr^{3+}, $Ti^{4+/3+}$,…) v strukturo, le-ti pa vplivajo na njegove optične lastnosti. V literaturi je poznani primer s kromom bogata različica hrizoberila, aleksandrit ($BeAl_2O_4$:Cr^{3+}), kjer avtorji opisujejo zamenjavo Al^{3+} s Cr^{3+} in Fe^{3+} ioni v strukturi, kar vpliva na optične lastnosti in sicer tako, da se atomi (Cr^{3+} in Fe^{3+}) prerazporedijo in na takšen način izboljšajo optične lastnosti, uporabne za materiale v laserjih (Scalvi *in sod.*, 2003; Weber *in sod.*, 2007; Schmetzer, 2010).

Kemijsko sestavo našega vzorca smo analizirali s TEM/EDS. Posneli smo spektre na dvojčni meji, preko rutilnih precipitatov in v hrizoberilu, kjer ni vidnih precipitatov rutila (Slika 83). EDS analize hrizoberila na nekaterih delih so pokazale povišane vsebnosti Fe, ki je pogost element v hrizoberilnih kristalih (Lottermoser *in sod.*, 2011). Povprečna vrednost Fe je bila 0,56 ± 0,09 at%, na račun znižanja koncentracije Al, povišana vsebnost Fe se je pokazala tudi na dvojčni meji, ki jo spremlja še povišana vsebnost Ti. Prisotnost Ti je lahko posledica segregacije iz trdne raztopine, lahko pa je dejansko element, ki sproži dvojčenje (Khranenko in Yurkin, 2000). Relativno velika disperzija koncentracije Ti vzdolž dvojčne meje kaže, da vsebnost Ti ob meji ni konstantna, kot je to značilno za kemijsko inducirano dvojčenje (na primer spinel). Na podlagi zadnjih študij biksbita (Kleebe in Lauterbach, 2008) in rutila (Daneu *in sod.*, 2007b; 2014) pa obstaja največja verjetnost, da tudi v hrizoberilu dvojčenje sproži epitaksialna rast na predhodnem oksidu.



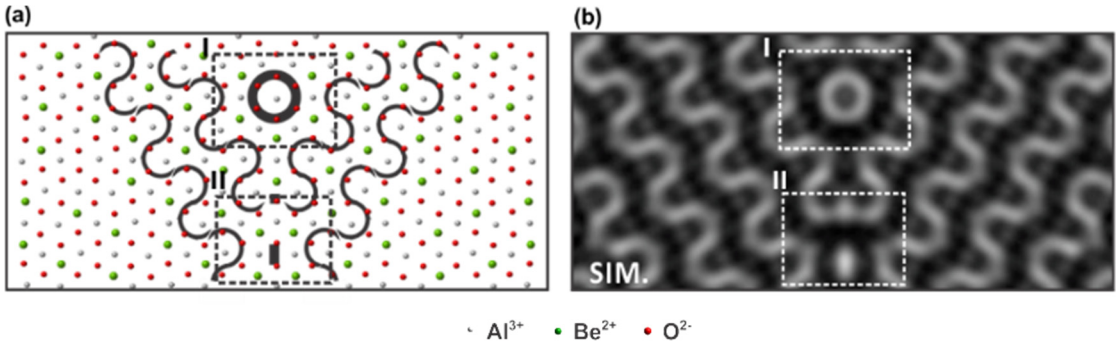
Slika 83: EDS analiza hrizoberila, dvojčne meje in vključkov rutila TiO_2.

HRTEM slika (130) dvojčka hrizoberila je bila posneta v tankem delu kristala pri pogojih (debelina: ~18 nm, fokus: f = -59 nm), ko struktura hrizoberila tvori značilen vzorec, sestavljen iz svetlih valovitih linij, podobnih verigam (Slika 84). Ta vzorec sledi ravninam kisikovih atomov. Ti pogoji so posebej občutljivi za lege Be atomov, ki se menjavajo z ene na drugo stran verige, kot je prikazano na sliki 84c. Vzdolž meje opazimo, da dvojčna meja ni povsod ravna, ampak stopničasto prehaja v sosednje (260) ravnine. Na takšnih mestih veriga iz ene domene prehiti verigo iz druge, odvisno s katere strani se dvojčna meja odklanja. Veliko podobnih situacij, kjer dvojčna meja pleza, je razvidno iz slike 84. Za kvantitativno HRTEM analizo dvojčne meje smo zato uporabili dele meje, kjer se dve domeni simetrično srečata. Pri tem ustvarita dve različni konfiguraciji, ki smo ju označili kot gruča-I in gruča-II. Gručo-I opišemo z vertikalno svetlo liso, pod katero sta simetrično na (130) ravnino dve piki, medtem ko je kontrast gruče-II ravno obraten (Slika 84b in c). Berilijevi atomi, pri danih elektronsko-optičnih parametrih v gruči-I zasedajo pozicije, ki jih pričakujemo, medtem ko je situacija berilijevih atomov v gruči-II drugačna.



Slika 84: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. (a) Pregledna HRTEM eksperimentalna slika dvojčne meje z vrisanimi linijami poteka stopničastega prehajanja meje. (b) Povečana situacija eksperimentalne slike z območjem gruče-I in gruče-II in (c) osnovni strukturni model zloga dvojčne meje z vrisanimi valovitimi linijami, ter gručo-I in gručo-II.

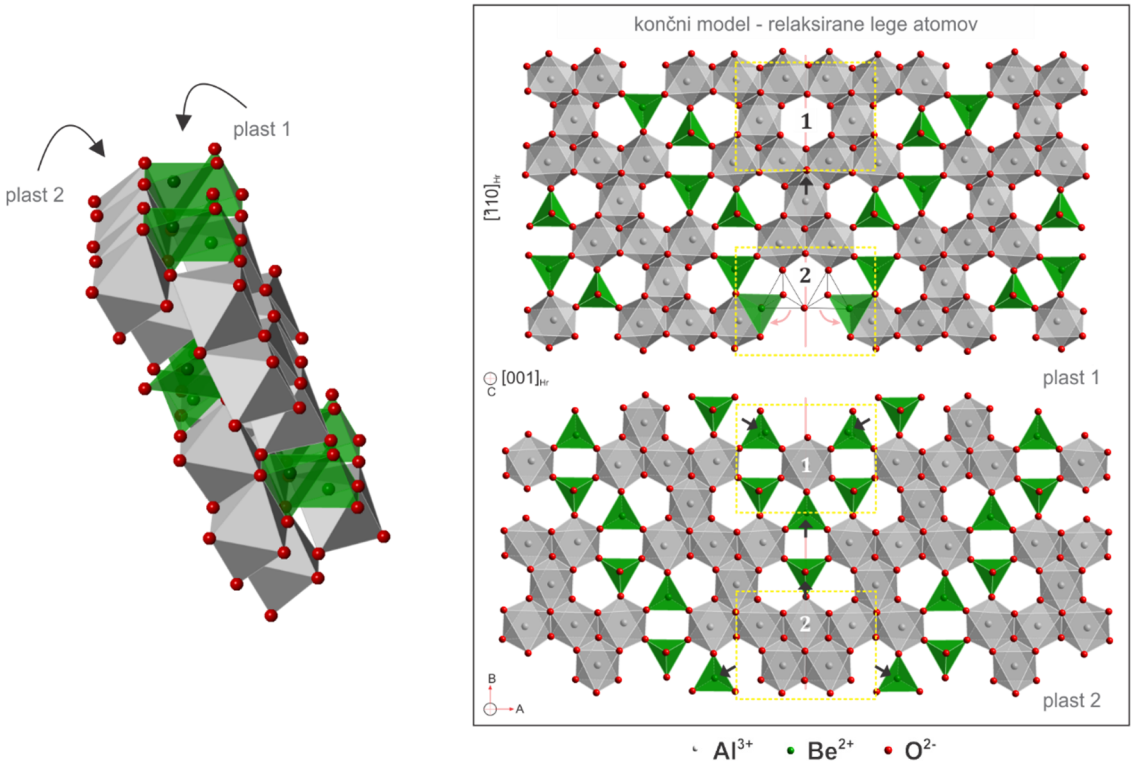
Na osnovi tega kontrasta smo naredili osnovni strukturni model na osnovi operacije zrcaljenja, ki reproducira translacijo preko dvojčne meje. Model je postavljen v ortorombski super-celici z dimenzijami: a = $16 \cdot d_{130}$ = 43,5824 Å, b = $4 \cdot d_{110}$ = 18,9516 Å, c = d_{001} = 4,4308 Å, ki vsebuje 451 atomov. Opaženo translacijo na dvojčni meji ekvivalentno reproducirata (i) zrcaljenje ali (ii) 180° rotacija okrog normal na (130) ravnino v kisikovi podmreži. Katera koli od teh dveh operacij daje enak rezultat. HRTEM simulacija nerelaksiranega modela dvojčne meje kaže pravilno reproduciran kontrast v domenah, ne pa tudi na meji, kar pomeni, da je struktura meje napačna (Slika 85). Namesto pričakovanega kontrasta se v gruči-I oblikuje krog, v gruči-II pa intenzivna svetla pika (Slika 85b). Razlika v kontrastu je lahko posledica drugačne zasedenosti intersticij s kationi vzdolž dvojčne meje ali premikov v kisikovi podmreži.



Slika 85: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. (a) Strukturni model (130) dvojčka na osnovi HRTEM kontrasta eksperimentalne slike in (b) HRTEM simulacija z vrisano gručo-I in gručo-II.

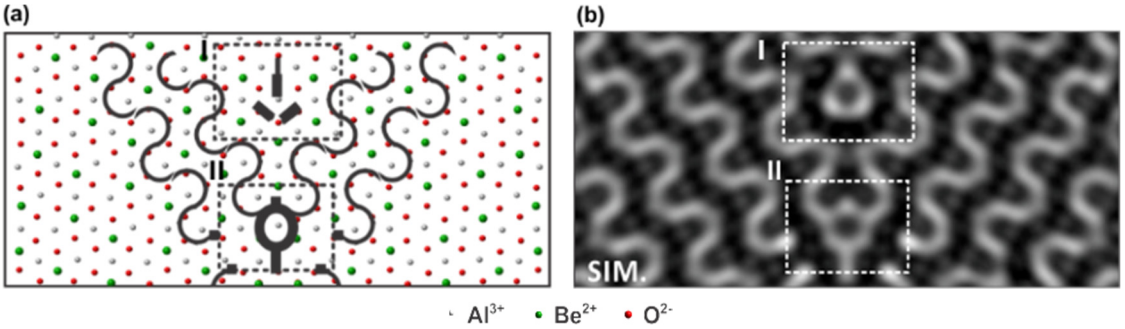
Da bi določili dejanske lege atomov na meji smo uporabili DFT metodo. Ker DFT metoda zahteva 3D periodičnost dane strukture, moramo ali podvojiti dvojčno mejo, da dobimo periodično translacijo strukture v neperiodične smeri normale na dvojčno ravnino, ali pa zunanjo mejo obdati z vakuumom, da med nasprotnima domenama ne prihaja do interakcij. DFT relaksacija omogoča optimizacijo strukture na osnovi energetske relaksacije posameznih atomskih pozicij. V prvi fazi smo rigidni strukturni model relaksirali z minimaliziranjem celotnih medatomskih sil. V tej fazi so koordinacije kationov ostale enake, zaznali pa smo izrazit premik nekaterih atomov od centralne pozicije, kar je nakazalo tendenco, da te atome premaknemo na sosednja intersticijska mesta.

Premike atomov najlažje vidimo na modelu z relaksiranimi legami atomov (Slika 86). Struktura hrizoberila je zaradi boljše preglednosti premikov atomov znotraj nje razklopljena v dve plasti (1 in 2), kateri sta tudi jasno nakazani na modelu. Največje premike opazimo pri Be^{2+} in O^{2-} ionih na dvojčni meji. V gruči-I je zgornji par Be^{2+} ionov (plast 2) nekoliko premaknjen v [110] smeri proti meji, medtem ko je v gruči-II centralni par Be^{2+} ionov (plast 1) premaknjen v $[1\bar{1}0]$ smeri od dvojčne meje k vogalom tetraedrskih mest. Relaksirani model prav tako kaže rahlo relaksacijo ostalih atomov vzdolž meje. HRTEM simulacija relaksiranega modela kaže dobro ujemanje v gruči-I, vendar pa kontrast v območju gruče-II ne ustreza dejanskemu stanju. Zato smo za ponoven DFT izračun Be^{2+} ione v gruči-II prestavili v sosednja tetraedrska mesta (plast 1, gruča-II), kjer lokalno ravnovesje nabojev ostaja. Pri tako postavljenem modelu je prišlo do hitrega znižanja izračunane proste energije kar za trikrat.



Slika 86: Prikaz premikov atomov znotraj končne, relaksirane strukture (130) dvojčne meje hrizoberila. Posamezni premiki atomov znotraj strukture so označeni s puščicami. Gruča-I in gruča-II sta označeni z 1 in 2. Struktura je prikazana v $[001]_{Hr}$ projekciji.

Po tej drugi optimizaciji super celice smo končni model uporabili za simulacijo HRTEM slike, ki pokaže odlično ujemanje z eksperimentalno HRTEM sliko (Slika 87).

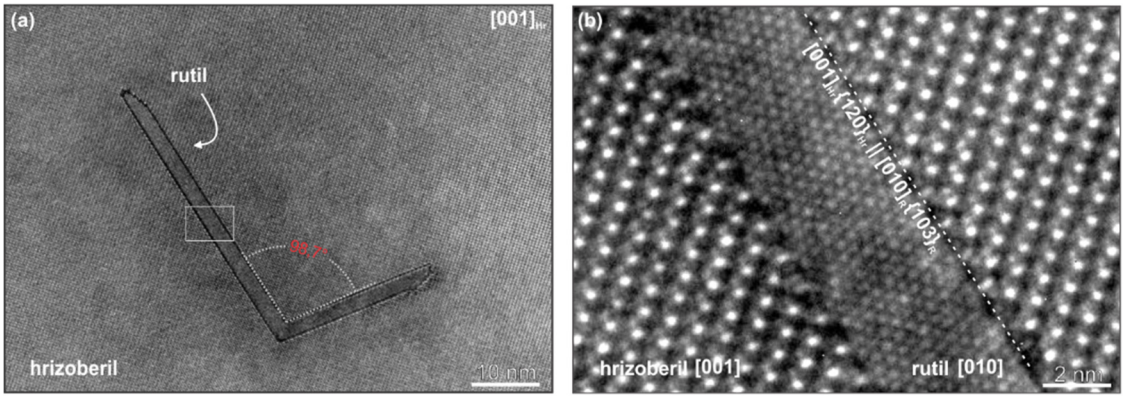


Slika 87: HRTEM študija (130) dvojčne meje hrizoberila iz Rio das Pratinhas, Brazilija. (a) Stukturni model (130) dvojčka na osnovi DFT optimizacije in (b) HRTEM simulacija z vrisano gručo-I in gručo-II.

Ta model ne kaže samo dobrega ujemanja slikovnega kontrasta atomov v dveh gručah, ampak tudi v finih detajlih, kot so rahla povezava valov v zgornjem delu gruče-I in prekinjena veriga gruče-II (Slika 87b). S tem primerom smo pokazali, kako DFT optimizacija učinkovito pripomore k določitvi dejanskega strukturnega modela dvojčne meje tudi na visokoindeksnih ravninah, kot je to (130) v primeru hrizoberila, in kako je sistem občutljiv celo na lege lahkih elementov, kot je berilij.

4.5.2 Strukturna analiza rutilnih precipitatov

V hrizoberilu smo opazili tudi veliko število precipitatov rutila (glej sliko 82). V [001] orientaciji hrizoberila imajo zrna rutila igličasto morfologijo s širino nekaj nanometrov in dolžino, ki včasih preseže 50 nm. Orientirani so vzdolž dveh specifičnih orientacij znotraj hrizoberilne strukture. Vsled dveh ekvivalentnih orientacij rutilnih precipitatov le-ti občasno zaradi zraščanja tvorijo tope L-oblike ali ostre V-oblike s kotom med domenama 98,7° in 81,3° (Slika 82, str.89 in slika 88a).



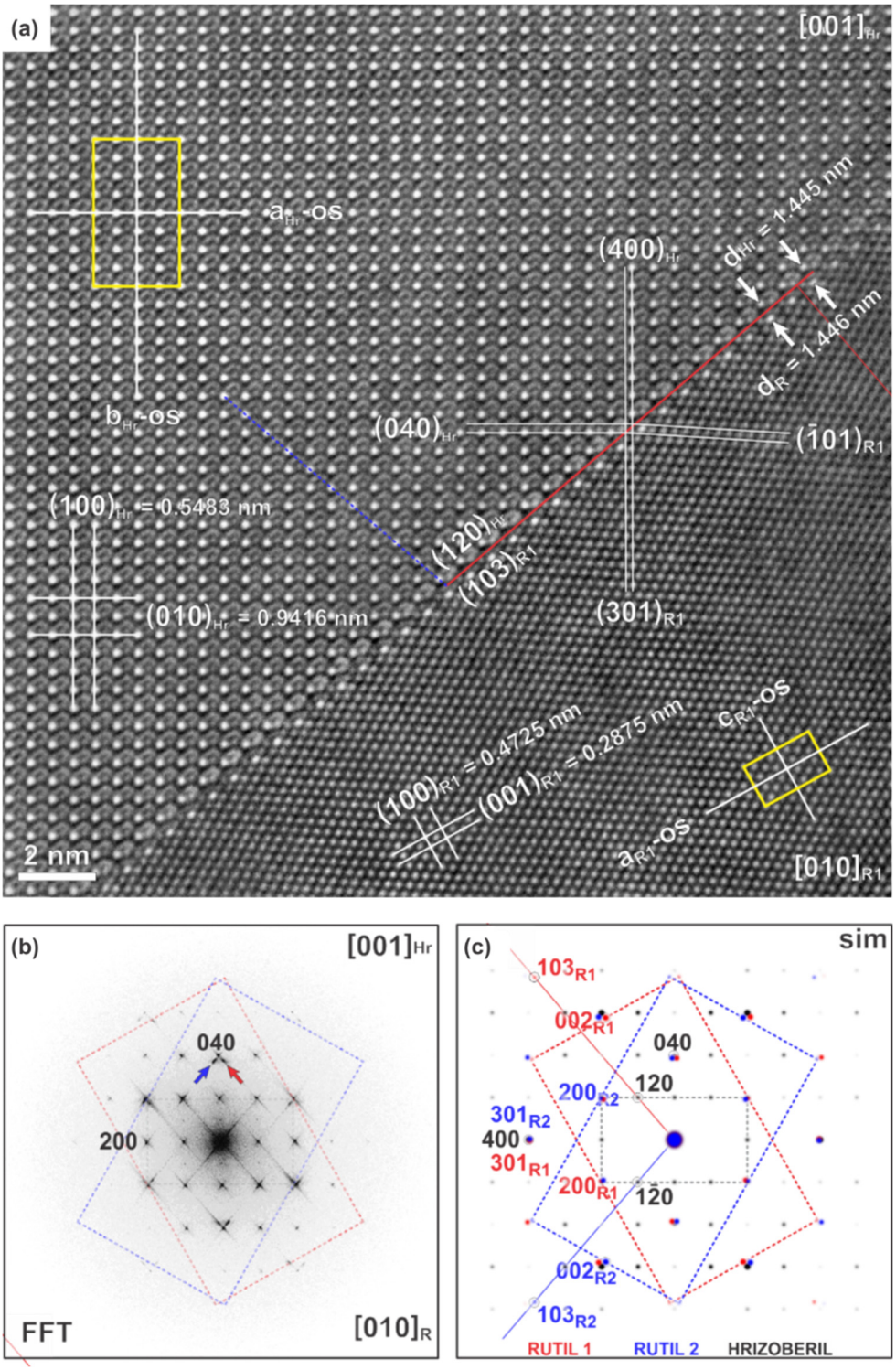
Slika 88: TEM analiza rutilnega precipitata v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. (a) Rutilni delec L-oblike sestavljen iz dveh rutilnih precipitatov s pripadajočim kotom 98,7°. (b) Povečana situacija meje hrizoberila in rutila (označen s pravokotnikom na sliki a) z zapisom medsebojne orientacije $[001]_{\mathrm{Hr}}\{120\}_{\mathrm{Hr}} \parallel [010]_{\mathrm{R}}\{103\}_{\mathrm{R}}$.

Precipitatov rutila z elektronsko difrakcijo nismo zaznali, tudi če smo izbrali najmanjšo 0,1 μm SAED zaslonko. Zato smo za strukturno analizo kristalografskega odnosa med rutilom in hrizoberilom uporabili HRTEM slike, uklonske slike pa smo izračunali s Fourierjevo transformacijo (FFT- fast Fourier transform) HRTEM slik. Ukloni z večjih vključkov so nakazali, da imajo rutilni precipitati močno deformirano osnovno celico. Dimenzije rutilne celice smo določili z uporabo razdalj v hrizoberilu in tako smo hrizoberilno celico, ki smo jo določili, uporabili kot osnovo za določitev parametrov osnovne celice deformiranega rutila (Slika 88a). Mrežna slika precipitata določa, da je tako kot hrizoberil, tudi rutil orientiran vzdolž psevdoheksagonalne osi, torej $[010]_{\mathrm{R}}$ ali $[100]_{\mathrm{R}}$. Za določitev orientacije a in c osi smo izmerili razdaljo vzdolž treh psevdoheksagonalnih smeri rutila. Tako je bila izmerjena dimenzija medravnin kot $d_{101} = 0{,}2456$ nm in $d_{001} = 0{,}2875$ nm, iz česar smo nato izračunali mrežne parametre rutila: a = 4,725 Å in c = 2,875 Å. Rezultat se izjemno dobro ujema z določenimi mrežnimi parametri Rietveld analize, glede na nizko vsebnost rutilne faze.

Rutilni precipitati imajo torej močno deformirano strukturo, ki je glede na referenčne vrednosti (Henderson *in sod.*, 2009) razširjena vzdolž osi a in skrčena vzdolž osi c. Struktura rutila je najverjetneje deformirana zaradi prilagoditve kristalne mreže nanoprecipitatov med ohlajanjem hrizoberila (Hazen in Finger, 1987) s temperature njihovega nastanka. Na podlagi deformacije rutila in z ozirom na literaturne podatke o termični ekspanziji hrizoberila (Henderson *in sod.*, 2009; Hazen in Finger, 1987; Cemič *in sod.*, 1986) smo ocenili temperaturo izločanja rutila ob predpostavki, da je v trenutku ko se Ti izloči iz hrizoberila, ujemanje med strukturama idealno. Določena vrednost je okoli 970°C in ustreza temperaturnemu območju za nastanek hrizoberila berila v metamorfnih kamninah (Cemič *in sod.*, 1986). Med procesom ločitve faz je morfologija precipitatov natančno določena s strukturnim ujemanjem obeh faz v času izločanja precipitatov, in sicer lahko ugotovimo,

da daljša stranica vključka ustreza najbolje ujemajoči se smeri, ki obstaja med dvema fazama. V našem primeru je kontaktna ravnina $(120)_{Hr}$ v hrizoberilu in $(103)_R$ v rutilu.

Za izračun strukturnega ujemanja med rutilnimi precipitati in hrizoberilom smo uporabili linearno kombinacijo osnovnih mrežnih vektorjev med ustreznimi ravninami hrizoberila in rutila (glej sliko 89). Kadar so mejne ravnine znotraj mrežnih vektorjev, torej $(120)_{Hr} \equiv (½,{}^{1}/_{1},0)_{Hr}$ in $(103)_R \equiv (⅓,0,{}^{1}/_{1})_R$, je razdalja med ujemajočimi atomi obeh faz, d_{Hr} in d_R zapisana kot $d^2_{Hr} = (2 \cdot a_{Hr})^2 + b^2_{Hr}$ in $d^2_R = (3 \cdot a_R)^2 + c^2_R$, kar ustreza šestim medatomskim razdaljam, $d'_{Al\text{-}Al}$ ali $d'_{Ti\text{-}Ti}$, projicirano na mejo z vsake strani. Ujemanje kristalnih mrež $(120)_{Hr}|(103)_R$ lahko potem izračunamo kot $\delta = 2{\cdot}|(d_{Hr} - d_R)/(d_{Hr} + d_R)|$ (Daneu *in sod.*, 2014). Izkazalo se je, da je ujemanje med strukturama v tej smeri skoraj perfektno ($\delta = 0{,}069\%$). Malo večje oziroma slabše ujemanje Hr|R meje ($\delta = 6{,}43\%$) pa je pričakovati vzdolž $[001]_{Hr}|[010]_R$ smeri. To bi lahko bilo kompenzirano z dislokacijami vzdolž $(120)_{Hr}|(103)_R$ meje pravokotno na polovico Vernierjeve periode ujemanja, $½ \cdot D = 3{,}55$ nm, pri kateri bi 15 kisikovo-kisikovih razdalj vzdolž $[010]_R$ smeri v večjem delu rutilne mreže bilo kompenziranih s kisikovo ravnino vzdolž $[001]_{Hr}$ smeri hrizoberilne mreže za kompenzacijo ujemanja (Daneu *in sod.*, 2014). Da bi videli ujemanje med hrizoberilom in rutilom vzdolž $(120)_{Hr}|(103)_R$ pravokotno na polovico Vernierjeve periode, bi morali vzorec pripraviti in analizirati v drugi coni.

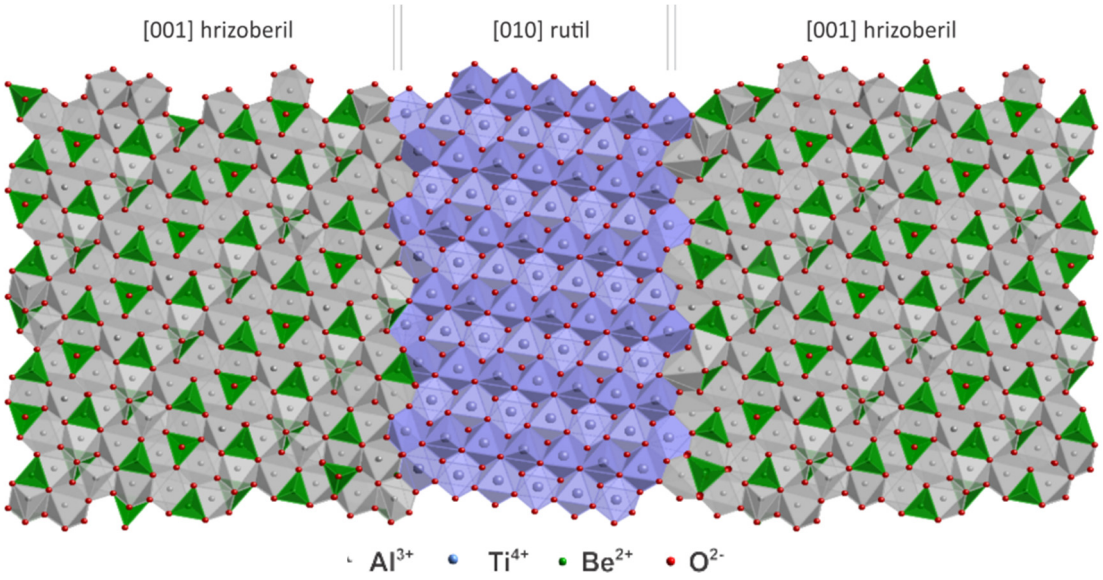


Slika 89: TEM študija rutilnega precipitata v hrizoberilu iz Rio das Pratinhas, Brazilija. (a) Strukturna analiza meje med hrizoberilom in rutilom. Na podlagi kristalografskih osi hrizoberila in rutila je določen orientacijski odnos kot $[001]_{Hr}\{120\}_{Hr} \parallel [010]_{R}\{103\}_{R}$. (b) Hitra Fourier transformacija HRTEM slike iz rutilnega vključka v dveh orientacijah. (c) Rekonstrukcija EDP hrizoberila in rutilnega vključka, izračunana iz mrežne celice deformiranega rutila (Drev *in sod.,* 2015).

Na osnovi ponovne postavitve osnovne celice rutila (a = 4,725 Å in c = 2,875 Å, kjer se rezultat presenetljivo dobro ujema s celičnimi parametri, določenimi z Rietveld analizo XRD) in njenega odnosa do hrizoberila lahko zapišemo orientacijsko zvezo med hrizoberilom in rutilnimi precipitati (ob tem, da je struktura rutila precej deformirana):

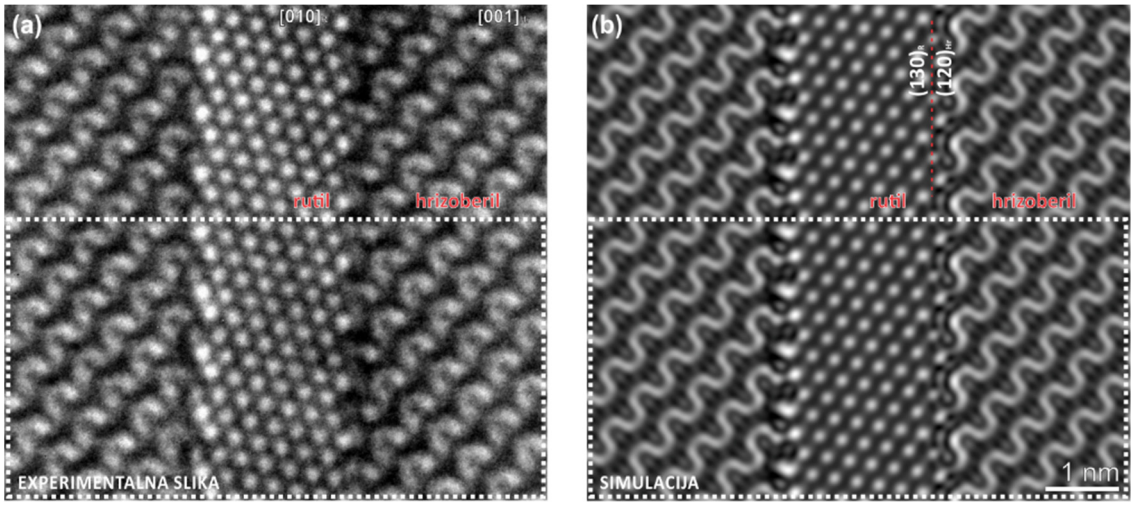
$$[001]\cdot\{120\}_{\mathrm{Hr}} \parallel [010]\cdot\{103\}_{\mathrm{R}} \qquad (9)$$

Na osnovi HRTEM analize in strukturnega odnosa med hrizoberilom in rutilom (enačba 9) smo postavili model ortorombske supercelice z dimenzijami: a = 76,872 Å, b = 43,359 Å in c = 4,432 Å (Drev *in sod.*, 2015), ki je vseboval 1896 atomov. Model hrizoberilno-rutilne super celice, uporabljen za simulacijo, je prikazan na sliki 90.



Slika 90: Hrizoberilno-rutilna supercelica. Be^{2+} ioni zasedajo tetraedrska mesta, medtem ko Al^{3+} in Ti^{4+} zasedajo oktaedrska mesta.

Model supercelice rutilnega precipitata v hrizoberilu je bil osnova za HRTEM simulacije. Izračunane slike smo primerjali z eksperimentalno sliko z 2 nm debelim vključkom rutila (Slika 91a). Pri izbranih eksperimentalnih pogojih ima rutil karakterističen enostaven psevdoheksagonalen vzorec z belimi pikami, ki ustrezajo Ti^{4+} kolonam atomov, ki potekajo vzdolž $[010]_{\mathrm{R}}$ cone. Na kontaktu med hrizoberilom in rutilom pa se pri upoštevanih pogojih, torej debelini zrna, ki je ~18 nm in vrednosti defokusa f = -60 nm, pojavijo značilne bele pike z večjo intenziteto. Eksperimentalna HRTEM slika se dobro ujema s simulacijo (glej sliko 91). Reproducirane so celo močne svetle pike vzdolž meje rutila in hrizoberila, kar kaže, da je predvideni strukturni model na sliki 90 ustrezen.



Slika 91: (a) HRTEM eksperimentalna slika meje hrizoberila in rutila in (b) HRTEM simulacija po zastavljenem modelu hrizoberilne in rutilne super celice. Sliki sta prikazani v $[001]_{Hr}$ in $[010]_R$ projekciji.

Rutilni vključki se pogosto pojavljajo tudi v drugih mineralih, na primer v korundu, kjer le-ti povzročajo nastanek zvezdastega vzorca (star-sapphire). Nastanek rutilnih vključkov v zvezdastih safirjih so razlagali s povišano topnostjo TiO_2 v korundu v obliki trdne raztopine pri višjih temperaturah, ter izločanjem Ti^{4+} iz strukture med ohlajanjem (Phillips *in sod.*, 1980; Jayaram, 1988), ko so doseženi pogoji nasičenja in se začne tvorba faze. Naša nanostrukturna analiza rutilnih precipitatov v hrizoberilu je pokazala, da je c-os rutila orientirana tako, da kanali vzdolž te orientacije omogočijo najkrajšo pot difuzije kationov, kar omogoči rast precipitatov po njihovi nukleaciji, dokler se Ti^{4+} ioni iz hrizoberila vključujejo v rutil. Z nadaljnjim procesom ohlajanja pa elastična prilagoditev rutilne strukture, kot je bilo določeno s HRTEM analizo, verjetno sledi odvisnosti temperaturnega krčenja hrizoberilnih mrežnih parametrov, kar daje zanimivo iztočnico za določitev eksolucijske temperature rutila in pomeni boljše razumevanje dinamike geokemijskih procesov kristalizacije hrizoberila.

Kot je bilo nakazano še vedno ostaja odprto vprašanje nastanka dvojčka v hrizoberilu. Potrebne bodo dodatne analize (130) dvojčkov s te in z drugih lokacij, da bomo lahko nedvoumno razložili in potrdili mehanizem dvojčenja v hrizoberilu. Kot je bilo prikazano na primerih (301) in (101) dvojčkov v rutilu (Daneu *in sod.,* 2007b, 2014) je možno, da je dvojčenje v hrizoberilu posledica epitaksialne rasti na prekurzorju s heksagonalno ali psevdoheksagonalno kisikovo podmrežo, kot je na primer BeO ali α-Al_2O_3, lahko tudi ilmenit ali rutil. Podobne tipe V dvojčkov v hrizoberilu so našli v metamorfoziranih kremenovo-muskovitnih osnovah v Hartford pegmatitih, kjer avtor navaja območja Maine (Palache, 1924), Saratoga v New Yorku, dolino Miesling v Avstriji in Rosendal na Finskem.

Poglavje 5

Zaključki

V znanstveni literaturi doslej še ni znanega primera, kjer bi dopant, ki je bil ugotovljen kot vzrok za dvojčenje v naravnih kristalih, uporabili pri sintezi umetno zdvojčenih kristalov in s tem potrdili dejanski vpliv določenega dopanta na nastanek dvojčne meje. Z eksperimentalnim dokazom potrditve delovne hipoteze sem posegla v novo smer razvoja materialov z novimi funkcionalnimi lastnostmi. Materiali, ki kristalizirajo v spineloidnem strukturnem tipu, imajo namreč številne zanimive mehanske, električne, optične lastnosti. Znano je, na primer, da ima $MgAl_2O_4$ kombinacijo lastnosti, kot so visoko tališče, trdota, kemijska odpornost, ter nizke električne izgube, ni pa podatka, kako bi prisotnost transformacijskih napak (v našem primeru zaradi vgradnje Be) vplivala na končne fizikalne lastnosti spinela. Tako sem dodatno poskušala nakazati še energijske ugodnosti dvojčno nastalih struktur v mineralih in s tem povezane tehnološke aplikacije, ki bi prišle v poštev na osnovi novo sintetiziranih struktur.

V doktorskem delu sem dokazala temeljno hipotezo, da je dvojčenje pri spinelu pogojeno kemijsko in ni rezultat naključnega zraščanja kristalov v nukleacijski fazi. Dvojčenje v spinelu tako razumemo kot začetno stopnjo tvorbe politipne faze v sistemu BeO-MgO-Al_2O_3. Pomemben rezultat doktorskega dela je bil spektroskopski dokaz berilija (Be^{2+}) na tetraedrskih mestih vzdolž dvojčne meje. Naslednji pomemben zaključek tega dela je dejstvo, da lahko pri $MgAl_2O_4$ spinelu vplivamo na razvoj mikrostrukture z dodajanjem BeO, kar pomeni, na hitrost rasti spinelnih zrn in njihovo obliko iz drugače kubičnih zrn z izometrično rastjo v ploščato, oziroma pretirano rast vzdolž dvojčne meje. Takšen princip velja splošno pri vseh kemijsko induciranih ploskovnih napakah v različnih strukturah in ga je mogoče vpeljati tudi na druge tehnološko zanimive materiale s spinelno strukturo. S podobnimi principi in z določitvijo dopanta, ki je vzrok za nastanek dvojčenja, ter s tem anizotropne rasti, bi posledično lahko vplivali na nastanek posebnih materialov, ki bi imeli potencial za najrazličnejše aplikacije, kot na primer v termoelektriki, za ploščate magnetne delce, materiale za baterije in podobno.

V taaffeitni $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ seriji mineralov sem določila več različnih strukturnih modulacij, med katerimi je pod našimi pogoji sinteze najstabilnejša faza $BeMg_3Al_8O_{16}$. S podrobno analizo te faze sem natančno določila zasedanja Be^{2+} ionov na tetraedrskih mestih znotraj kisikove podmreže.

Poleg dvojčenja v spinelu in taaffeitnih modulacij pa sem posvetila del doktorskega dela še dvojčenju v mineralu hrizoberil, kjer pa zaenkrat še vedno ni razrešeno, kaj pravzaprav povzroči nastanek dvojčne meje. Nadaljnje analize (130) dvojčkov, tudi z vključevanjem vzorcev drugih lokacij, bi bile potrebne za potrditev možnosti kemijskega induciranja v hrizoberilu. Kot je bilo prikazano na primer na (301) in (101) dvojčkih rutila (Daneu *in sod.*, 2007b, 2014), je mogoče, da je tudi dvojčenje v hrizoberilu posledica nukleacije in epitaksialne rasti na predhodni fazi s heksagonalno ali psevdoheksagonalno kisikovo

podmrežo, tako kot sta BeO ali α-Al_2O_3. Potrebne bi bile nadaljnje študije na atomarnem nivoju s poudarkom na vsebnosti lahkih elementov, ko je na primer bor, ter paziti na možnost vsebnosti predhodnih faz na dvojčni meji. Nekaj odprtih vprašanj pa še vedno ostaja tudi glede precipitatov v hrizoberilu. Rutil (TiO_2) se po vsej verjetnosti pojavi, ko se Ti^{4+} bogata trdna raztopina v hrizoberilu med hlajenjem izloči v obliki rutilne faze. Dodatna analiza vključkov rutila v hrizoberilu v odvisnosti od temperature bi bila v veliko pomoč pri boljšem razumevanju geokemičnih procesov tekom kristalizacije hrizoberila.

Poglavje 6

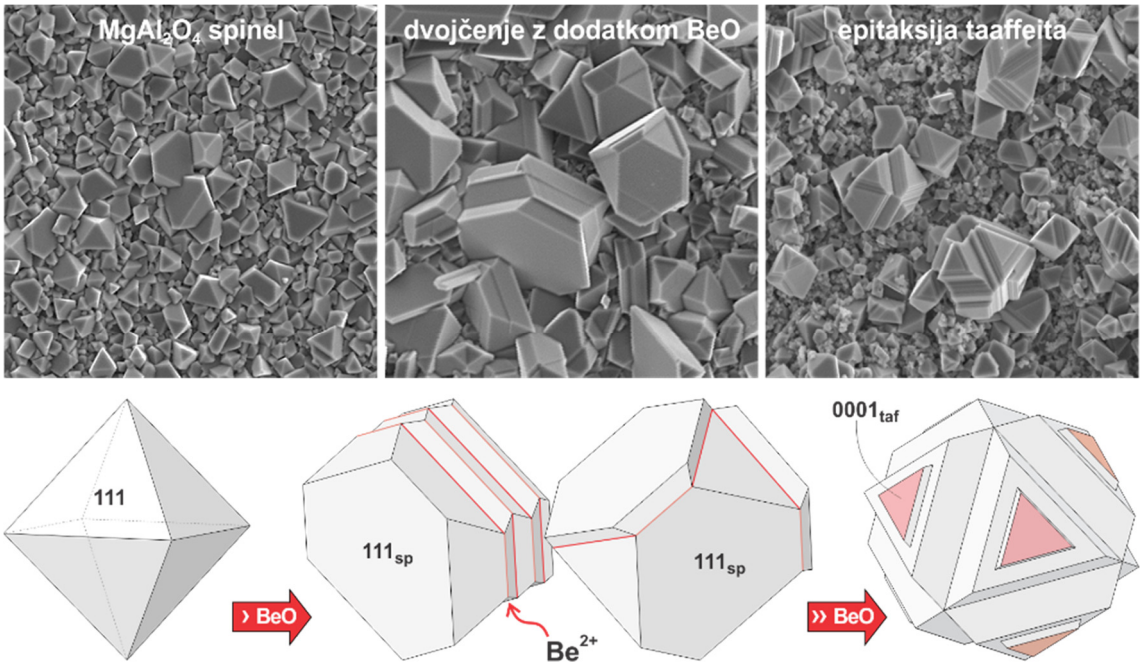
Dodatek

6.1 Članek 1

»*Dvojčenje in epitaksialna rast moduliranih struktur taaffeitnega tipa v $MgAl_2O_4$ spinelu dopiranem z BeO*«

Sandra Drev, Aleksander Rečnik in Nina Daneu (2013) »*Twinning and epitaxial growth of taaffeite-type modulated structures in BeO-doped $MgAl_2O_4$*« *CrystEngComm*, 15(1), 2640-2647. doi: 10.1039/C3CE26997C.

V članku je opisana sinteza $MgAl_2O_4$ spinela, dvojčkov spinela, ter taaffeitnih moduliranih struktur. Sinteza je potekala iz vhodnih oksidnih prahov v različnih razmerjih (za spinel in teoretično predvidene taaffeitne faze) v prisotnosti tekoče faze. Prvič smo pokazali, da dodatek BeO sproži nastanek posamičnih, zaporednih in cikličnih dvojčkov v spinelu. Dvojčeni kristali spinela najprej rastejo vzdolž dvojčne meje in se šele ko zmanjka berilija začnejo debeliti. Fazno sestavo in morfologijo produktov smo analizirali z rentgensko difrakcijo (XRD), vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM), ter transmisijsko elektronsko mikroskopijo (TEM). Strukturna analiza je pokazala značilen lokalni heksagonalni gosti zlog (*hcp*) na dvojčni meji v spinelu s kubično urejeno (*ccp*) kisikovo podmrežo. Pri večjih dodatkih BeO smo opazili epitaksialno preraščanje spinela in taaffeitne faze $BeMg_3Al_8O_{16}$. V tem delu je bilo prvič eksperimentalno dokazano, da dvojčenje v spinelu ni posledica naključnega zraščanja kristalov v dvojčni orientaciji med nukleacijo, ampak gre za kemično inducirano dvojčenje zaradi prisotnosti berilija.



Slika 92: Grafični povzetek članka Drev *in sod.*, 2013.

6.2 Članek 2

»*Strukturna analiza (130) dvojčkov in rutilnih vključkov v kristalih hrizoberila z lokacije Rio das Pratinhas (Bahia, Brazilija)*«

Sandra Drev, Matej Komelj, Matjaž Mazaj, Nina Daneu in Aleksander Rečnik (2015): »*Structural investigation of (130) twins and rutile precipitates in chrysoberyl crystals from Rio das Pratinhas in Bahia (Brazil)*« *The American Mineralogist*, 100(4), 861-871. doi: 10.2138/am-2015-5120.

V članku je opisana detajlna strukturna analiza V-dvojčkov oz. (130) dvojčkov v kristalih hrizoberila ($BeAl_2O_4$), ki se pojavljajo v pegmatitih na lokaciji Rio das Pratinhas, Bahia v Braziliji. Glavni izziv je bil določiti lokalno strukturo dvojčne meje in naravo rutilnih vključkov, ki se pojavljajo v hrizoberilu. Za analizo strukture hrizoberila, dvojčne meje in precipitatov smo uporabili Rietveldovo analizo s praškovno rentgensko difrakcijo, transmisijsko elektronsko mikroskopijo in izračune s pomočjo teorije gostotnih funkcionalov. Strukturo samega hrizoberila s sestavo $BeAl_{1.99}Fe_{0.01}O_4$ smo zapisali z ortorombsko prostorsko skupino 62 (Pmnb) s celičnimi parametri: a = 5,4825(1) Å, b = 9,4163(2) Å, c = 4,4308(1) Å in R_{wp} = 7,8 %, kjer je ~0,5 at% Fe prisotnega na Al(2) mestih. Visokoločljivostna transmisijska analiza dvojčne meje je pokazala, da je (130) ravnina zrcalna ravnina dvojčka. EDS analiza je pokazala obogatitev s Ti na dvojčnih mejah. V samem hrizoberilu smo identificirali nanoprecipitate rutila, ki imajo deformirano osnovno celico in naslednjo orientacijsko zvezo s hrizoberilom: $[001]\cdot\{120\}_{Hr}||[010]\cdot\{103\}_{R}$. Večja količina Ti na dvojčni meji in številni vključki TiO_2 po celotnem kristalu hrizoberila nakazujejo njegovo potencialno vlogo pri nastanku dvojčnih mej.

6.3 Laboratorijska oprema in materiali

6.3.1 Laboratorijska oprema

- Brusilni papirji SiC (Struers)
- Diamantni papirji; DLF 1 μm (3M)
- Diskasti brusilnik Disc grindner 623(Gatan)
- Ionska jedkalna naprava Ion mill model 691 (Gatan)
- Jamičast brusilnik Dimple Grindner model 656/3 (Gatan)
- Komorna peč (Nabertherm)
- Napraševalnik SCD 050 (Balzers)
- Planetarni mlin (Fritsch)
- Platinasti lončki s pokrovom (Ögussa)
- Ročna hidravlična stiskalnica (Paul-Otto Weber)
- Sušilna peč (Binder)
- Ultrazvočno rezilo Soni cut 380 (SBT)
- Visokotemperaturna cevna peč (Heraeus)
- Visokotemperaturna komorna peč Astro Division 1000-3560-FP20 (Thermal Technology LLC)
- Žična žaga model 3242-3 (Well)

6.3.2 Kemikalije

- Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99 %, F28X120)
- BeO (Alfa Aesar, 99 %, F17T009)
- G1, epoksi smola, Resin G1 (Gatan)
- G1, trdilec, Hardener G1 (Gatan)
- Grafitna pasta Pelco colloidal graphite (Ted Pella, INC.)
- MgO (Alfa Aesar, 99 %, C23W021)
- PbF_2 (Alfa Aesar, 99 %, 824R038)
- Polirna pasta Metadi II 1 μm (Buehler)
- Polirna pasta Metadi II 6 μm (Buehler)

6.3.3 Minerali

- (101) dvojčki spinela, $MgAl_2O_4$ (Mogok, Mjanmar)
- (130) dvojčki hrizoberila, $BeAl_2O_4$ (Rio das Pratinhas, Brazilija)

6.4 Celični parametri spinela, taaffeitnih politipov in hrizoberila

Tabela 8: Kristalografski podatki spinela, taaffeitnih politipov in hrizoberila.

	spinel	taaffeit			hrizoberil
empirična formula	$MgAl_2O_4$ (Sickafus in Wills, 1999)	$BeMgAl_4O_8$ (Peng in Wang, 1963)	$BeMg_3Al_8O_{16}$ (Moor *in sod.*, 1981)	$BeMg_2Al_6O_{12}$ (Nuber in Schmetzer, 1983)	$BeAl_2O_4$ (Hazen, 1981)
prostorska skupina	$Fd\bar{3}m$ (227)	$P6_3mc$ (186)	$P6_3mc$ (186)	$R\bar{3}m$ (166)	Pbnm(62)
kristalni sistem	kubični	heksagonalni	heksagonalni	trigonalni (romboedričen)	ortorombski
celični parametri	a=8,0898 Å	a=5,72 Å c=18,38 Å	a=5,684(1) Å c=18,332(7) Å	a=5,68 Å c=41,1 Å	a =4,428 Å b=9,415 Å c=5,481 Å

Literatura

Abduriyim, A., Kobayashi, T., Fukuda, C. (2008). Identification of taaffeite and musgravite using a non-destructive singlecrystal X-ray diffraction technique with an EDXRF instrument. Journal of Gemmology *31*, 43–54.

Anderson, B. W. (1951). A rare new gemstone. The gemologist *20*, 75-77.

Anderson, B. W., Payne, C. J., Claringbull, G. F. (1951). Taaffeite, a new beryllium mineral, found as a cut gemstone. Mineralogical Magazine *29*, 765-772.

Armbruster, T. (2002). Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals. European Journal of Mineralogy *14*, 389-395. doi: 10.1127/0935-1221/2002/0014-0389.

Ball, J. A., Pirzada, M., Grimes, R. W., Zacate, M. O., Price, D. W., Uberuaga, B. P. (2005). Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel. *Journal of Physics*: Condensed Matter *17*, 7621-7631. doi:10.1088/0953-8984/17/48/014.

Bernhard, F., Hauzenberger, C., Walter, F. (2008). Pseudosinhalite, magnesiotaaffeite-6N'3S and magnesiotaaffeite-2N'2S as replacement product of spinel in dolomite marble from Stubenberg, Styria, Austria. The Canadian Mineralogist *46*, 1195-1205. doi: 10.3749/canmin.46.5.1195.

Beus, A. A. (1966). Geochemistry of Beryllium and Genetic Types of Beryllium Deposits. (Freeman).

Bowersox, G. W., Chamberlin, B. E. (1995). Gemstones od Afghanistan (Geoscience Press).

Bragg, W.L., Brown, G. B. (1926). Die Kristallstruktur von Chrysoberyll. Zeitschrift für Kristallographie *63*, 122-143. doi: 10.1524/zkri.1926.63.1.122.

Brown, J. (1933). Ruby Mining in Upper Burma. Mining Magazine *37*, 329-340.

Bugaris, D. E., zur Loye, H. C. (2012). Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides. Angewandte Chemie International Edition *51*, 3780-3811. doi: 10.1002/anie.201102676.

Bukin, G.V., Matrosov, V. N. (1981). Growth of alexandrite crystals and investigation of their properties. Journal of Crystal Growth *52*, 537-541. doi: 10.1016/0022-0248(81)90335-3.

Burford, M. (1998). Gemstones from Tunduru, Tanzania. Canadian Gemmologist *19,* 105-110.

Burke, E. A., Lustenhouwer, W. J. (1981). Pehrmanite, a new beryllium mineral from Rosendal pegmatite, Kemio Island, southwestern Finland. Canadian Mineralogist *19,* 311-314.

Carvajal, J. J., Pujol, M. C., Diaz, F. (2010). High-Temperature Solution Growth: Application to Laser and Nonlinear Optical Crystals. 725-758. In: Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M. Springer Handbook of Crystal Growth (Springer).

Carter, C. B., Elgat, Z., Shaw, T. M. (1987). Twin boundaries parallel to the common-{111} plane in spinel. Philosophical Magazine A *55*, 1-19.

Cemič, L., Langer, K., Franz, G. (1986). Experimental determination of melting relationships of beryl in the system BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O between 10 and 25 kbar. Mineralogical Magazine *50*, 55-61. doi: 10.1180/minmag.1986.050.355.08.

Chadwick, B., Friend, C. R. L., George, M. C., Perkins, W. T. (1993) A new occurrence of musgravite, a rare beryllium oxide, in the Caledonides of North-East Greenland. Mineralogical Magazine *57*, 121–129.

Chase, A. B., Osmer, J. A. (1967) Localized Cooling in Flux Crystal Growth. Journal of The American Ceramic Society *50*, 325-328.

Cornejo, C., Bartorelli, A. (2010). Minerals and precious stones of Brazil (Solaris Cultural Publications).

Černý, P. (2002). Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites. Reviews in Mineralogy and Geochemistry *50*. 405-444. doi: 10.2138/rmg.2002.50.10.

Dalton de Souza, J., Kosin, M., Melo, R. C., Santos, R. A., Teixeira, L. R., Sampaio, A. R., Guimarães, J. T., Vieira Bento, R., Borges, V. P., Martins, A. A. M., Arcanjo, J. B., Loureiro, H. S. C., Angelim, L. A. A. (2003). *Mapa geológico do Estado da Bahia* – Escala 1:1.000.000. Salvador: CPRM, 2003. Versão 1.1. Programas Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo e Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB) (Convênio de Cooperação e Apoio Técnico - Científico CBPM/CPRM).

Daneu, N., Rečnik, A., Bernik, S. (2003). Grain growth control in Sb_2O_3-doped zinc oxide. Journal of the American Ceramic Society *86*, 1379-1384. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03479.x.

Daneu, N., Rečnik, A., Yamazaki, T., Dolenec, T. (2007a). Structure and chemistry of (111) twin boundaries in $MgAl_2O_4$ spinel crystals from Mogok. Physics and Chemistry of Minerals *34*, 233-247. doi: 10.1007/s00269-077-0142-1.

Daneu, N., Schmid, H., Rečnik, A., Mader, W. (2007b). Atomic structure and formation mechanism of (301) rutile twins from Diamantina (Brazil). American Mineralogist, *92*, 1789-1799. doi: 10.2138/am.2007.2634.

Daneu, N., Rečnik, A., Mader, W. (2014). Atomic structure and formation mechanism of (101) rutile twins from Diamantina (Brazil). American Mineralogist *99*, 612-624. doi: 10.2138/am.2014.4672.

Davies, P. K., Akaogi, M. (1983). Phase intergrowths in spinelloids. Nature *305*, 788-790. doi: 10.1038/305788a0.

Drev, S., Rečnik, A., Daneu, N. (2013). Twinning and epitaxial growth of taaffeite-type modulated structures in BeO-doped $MgAl_2O_4$. Crystal Engineering Communication *15*, 2640-2647. doi: 10.1039/c3ce26997c.

Drev, S., Komelj, M., Mazaj, M., Daneu, N., Rečnik, A. (2015). Structural investigation of (130) twins and rutile precipitates in chrysoberyl crystals from Rio das Pratinhas in Bahia (Brazil). American Mineralogist *100*, 861-871. doi: 10.2138/am-2015-5120.

Encyclopedia Britannica. (1911). 11th Edition (The Encyclopedia Britannica Company).

Elwell, D., Neate, B. W. (1971). Mechanisms of crystal growth from fluxed melts. Journal of Material Science *6*, 1499-1519. doi: 10.1007/BF02403090.

Elwell, D., Scheel, H. J. (1975). Crystal Growth form High-Temperature Solutions (Academic Press).

Farrell, E. F., Fang, J. H., Newnham, R. E. (1963). Refinement of the chrysoberyl structure. The American Mineralogist *48*, 804-810.

Farrell, E. F, Fang, J.H. (1964). Flux Growth of Chrysoberyl and Alexandrite. Journal of the American ceramic Society *47*, 274-276. doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14414.x.

Franz, G., Morteani, G. (1984). The formation of chrysoberyl in metamorphosed pegmatites. Journal of Petrology *25*, 27-52. doi: 10.1093/petrology/25.1.27.

Franz, G., Morteani, G. (2002). Be-minerals: synthesis, stability, and occurrence in metamorphic rocks. Reviews in Mineralogy and Geochemistry *50*, 551-589. doi: 10.2138/rmg.2002.50.13.

Fregola, R. A., Melone, N., Scandale, E. (2005). X-ray diffraction topographic study of twinning and growth of natural spinels. European Journal of Mineralogy *17*, 761-768. doi:1221/2005/0017-0761.

Fregola, R. A., Scandale, E. (2007). Cross-twinning in a natural spinel from Sri Lanka. Physics and Chemistry od Minerals *34*, 529-541. doi:10.1007/s00269-007-0168-4.

Geller, R. F., Yavorsky, P. J., Steierman, B. L., Creamer, A. S. (1946). Studies of binary and ternary combinations of magnesia, calcia, baria, beryllia, alumina, thoria and zirkonia in relation to their use as porcelans. Journal of research of the National Bureau of Standards *36*, 277-312.

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo I., Corso, A.D., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter *21*, 395502-395520. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

Glaubitt, W., Watzaka, W., Scholz, H., Sporn, D. (1997). Sol-Gel Processing of Functional and Structural Ceramic Oxide Fibers. Journal of Sol-Gel Science and Technology *8*, 29-33.

Grew, S. E. (1981). Surinamite, taaffeite, and beryllian sapphirine from pegmatites in granulite-facies rocks of Casey Bay, Enderby Land, Antarctica. American Mineralogist *66*, 1022-1033. doi: 0003-004X/81/0910-1022.

Grimes, N. W. (1975). The spinels: versatile materials. Physics in Technology *6*, 22-27. doi: 10.1088/0305-4624/6/1/I02.

Harker, A. (1932). Metamorphism (London IX).

Hazen, R. M. (1987). High-pressure crystal chemistry of chrysoberyl, $BeAl_2O_4$: Insights on the origin of olivine elastic anisotropy. Physics and Chemistry of Minerals *14*, 13-20. doi: 10.1007/BF00311143.

Hazen, R. M., Finger L. W. (1987). High-temperature crystal chemistry of phenakite (Be_2SiO_4) and chrysoberyl ($BeAl_2O_4$). Physics and Chemistry of Minerals *14*, 426-434. doi: 10.1007/BF00628819.

Henderson, C. M. B., Knight, K. S., Lennie, A. R. (2009). Temperature dependence of rutile (TiO_2) and geikielite ($MgTiO_3$) structures determined using neutron power diffraction. The Open Mineralogy Journal *3*, 1-11. doi: 10.2174/1874456700903010001.

Hillert, M. (1965). On the theory of normal and abnormal grain growth. Acta Metallurgica, *13*, 227-238. doi: 10.1016/0001-6160(65)90200-2.

Hornstra, J. (1960). Dislocations, stacking faults and twins in the spinel structure. Journal of Physics and Chemistry of Solids *15*, 311-323. doi: 10.1016/0022-3697(60)90254-7.

Hudson, D. R., Wilson, A. F., Threadgold, I. M. (1967). A new polytype of taaffeite- a rare beryllium mineral from the granulites of central Australia. Journal of the mineralogical society *36*, 305-310.

Huges, R. W. (1997). Ruby and Sapphire (Boulder. CO. RWH Publishing).

Ilda, S. (1957). Layer Structures of Magnetic Oxides. Journal of the Physical Society of Japan *12*, 222-233. doi: 10.1143/JPSJ.12.222.

Iyer, L. A. N. (1953). The geology and gem-stones of Mogok Stone Track, Burma. Memoirs of the Geolgical Survey India (India House, Aldwych, London).

Jayaram, V. (1988). The precipitation of alpha-TiO_2 from supersaturated solutions of Ti in alumina (Crystal structure and morphology). Philosophical Magazine A *57*, 525-542. doi: 10.1080/01418618808204683.

Jayatileke, S., Matsueda, H. (1992). A comparison of the mineralogy of Sri Lanka and a part of East Antarctica. Journal of the National Science Council of Sri Lanka *20*, 271-299. doi: 10.4038/jnsfsr.v20i2.8082.

Keller, P. C. (1983). The rubies of Burma: A review of the Mogok Stone Tract. Gems&Gemology *19*, 209-219.

Khranenko, G. G., Yurkin, A. M. (2000). Controlled nucleation of chrysoberyl crystals in a flux system. Inorganic Materials *36*, 171-172. doi: 10.1007/BF02758021.

Kleebe, H. J., Lauterbach, S. (2008). Exaggerated grain growth in bixbyite via fast diffusion along planar defects. Crystal Research and Technology *43*, 1143-1149. doi: 10.1002/crat.200800336.

Koch, C. (2002). Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations: doktorsko delo (C. Koch).

Koroleva, L. F. (2004). Synthesis of spinel-based ceramic pigments from hydroxycarbonates. Glass and Ceramics *61*, 299-302.

Kozhevnikov, O. K., Dashkevich, L. M., Zakharov, A. A., Kashayev, A. A., Kukhrikova, N. V., Sinkevich, T. P. (1975). First taaffeite [sic] find in the USSR. Doklady Akademii Nauk SSSR *224*, 120-121.

Laobuthee, A., Wongkasemjit, S., Traversa, E., Laine, R. M. (2000). $MgAl_2O_4$ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors. Journal of the European Ceramic Society *20*, 91-97. doi: 10.1016/S0955-2219(99)00153-3.

Lapngamchana, S., Suthirat, C. (2009). Gem-Bearing Marble from Luc Yen Gem Deposit, Yen Bai, Northern Vietnam. Sarawut Lapngamchana and Chakkaphan Suthirat, BEST 2009 *2*, 84-86.

La Touche, T. H. D. (1913). Geology of the Northern Shan States (Office of the Geological survey).

Lottermoser, W., Redhammer, G. J., Weber, S. U., Litterst, F. J., Tippelt, G., Dlugosz, S., Bank, H., Amthauer, G., Grodzicki, M. (2011). The electric field gradient in natural iron-doped chrysoberyl Al_2BeO_4 and sinhalite $MgAlBO_4$ single crystals. Physics and Chemistry of Minerls *38*, 787-799. doi: 10.1007/s00269-011-0451-2.

Madon, M., Poirier, J. P. (1983) Transmission electron microscope observation of α, β and γ-$(Mg, Fe)_2SiO_4$ in shocked meteorites: planar defects and polymorphic transitions. Physics of the Earth and Planetary Interiors *33*, 31-44. doi: 10.1016/0031-9201(83)90005-5.

Marder, J. M., Mittchell, T. E. (1982). The nature of precipitates in cat's-eye chrysoberyl. Proceedings of the 40th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America (EMSA) (Claitor's Publishing).

Moor, R., Oberholzer, W. F., Gübelin, E. (1981). Taprobanite, a new mineral of the taaffeite-group. Schweizer Mineralogische und Petrographische Mitteilungen *61*, 13–21.

Nefedov, E. I., Griffin, W. L., Kristiansen, R., (1977). Minerals of the schonfliesite-wickmanite series from Pitkäranta, Karelia, U.S.S.R. Canadian Mineralogist *15*, 437-445.

Nihon Kokugo Daijiten. (1988), Japanese Dictionary, Tökyö, Shogakukan.

Nuber, B., Schmetzer, K. (1983). Crystal structure of ternary Be–Mg–Al oxides: taaffeite $BeMg_3Al_8O_{16}$ and musgravite $BeMg_2Al_6O_{12}$. Neues Jahrbuch Mineral Monatsh *9*, 393–402. doi: 0028-3649/83/1983-0393.

Oishi, S. (2003). Crystal Growth Technology (Springer).

Palache, C., Berman, H., Frondel, C. (1944). Dana's system of mineralogy (J. Wiley & Sons, Incorporated).

Palache, C. (1924). The chrysoberyl pegmatite of Hartford, Maine. American Mineralogist *9*, 217-221.

Pauling, L. (1948). The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. Second edition (Cornell University Press).

Peacor, D. R. (1967). New data on Nigerite. The American Mineralogist *52*, 864-866.

Pezzotta, F., Simmons, Wm. B. (2011). Field Course on the Rare Element Pegmatites of Madagascar (UNESCO-IUGS-IGCP).

Peng C. C., Wang, K. J. (1963). Discovery of a compact structure with 8-layers, Crystal structure analyses of taaffeite. Science Singapore *12*, 276–278.

Perdew, J. P., Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B *23*, 5048-5079. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

Philips, D. S., Heuer, A. H., Mitchell, T. E. (1980). Precipitation in star sapphire-II. Elastic accommodation of the precipitate. Philosophical Magazine A *42*, 405-416. doi: 10.1080/01418618008239366.

Pohl, W., Horkel, A. (1980). Notes on the geology and mineral resources of the Mtito Andei-Taita Area (Southern Kenya). Mitt, österr geol Ges *73*, 135-152.

Price, G. D. (1983). Polytypism and the Factors Determining the Stability of Spinelloid Structure. Physics and Chemistry of Materials *10*, 77-83. doi: 10.1007/BF00309588.

Rečnik, A., Čeh, M., Kolar, D. (2001). Polytype induced exaggerated grain growth in ceramics. Journal of the European Ceramic Society *27*, 2117-2121.doi: 10.1016/S0955-2219(01)00184-4.

Rečnik, A., Bernik, S., Daneu, N. (2011). Microstructural engineering of ZnO-based varistor ceramics. Journal of Materials Science *47*, 1655-1668. doi: 10.1007/s10853-011-5937-2.

Rečnik, A., Daneu, N. (2012). The atomic-scale aspect of twinning and polytypism in minerals. Acta Mineralogica-Petrographica-Abstract Series. Szeged *7*, 32-37.

Rečnik, A., Stanković, N., Daneu, N. (2015). Topotaxial reactions during the genesis of oriented rutile/hematite intergrowths from Mwinilunga (Zambia). Contributions to Mineralogy and Petrology *169*, 1-19.

Reeve, K. D., Buykx, W. J., Ramm, E. J. (1969). The system BeO-Al_2O_3-MgO at subsolidus temperatures. Journal of the Australian Ceramic Society *5*, 29-32.

Reimains, I., Klebbe, H. J., (2009). A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel ($MgAl_2O_4$). Journal of the American Ceramic Society *92*, 1472-1480. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x.

Robertson, J. M., Taylor, R. G. F. (1968). Single crystal growth by a Travelling Isotherm Technique. Journal of Crystal Growth *2*, 171-172. doi: 10.1016/0022-0248(68)90083-3.

Rose, G. (1839). Ueber den Chrysoberyll vom Ural. Annalen der Physik und Chemie *48*, 570-573.

Sanghera, J. S., Villalobos, G., Kim, W., Bayya, S., Aggarwal, I. D. (2009). Transparent spinel ceramic. Optical Science. 215-217.

Scalvi, R. M. F., Li, M. S., Scalvi, L. V. A. (2003). Annealing effects on optical properties of natural alexandrite. *Journal of Physics:* Condensed Matter *15*, 7437-7443. doi: S0953-8984(03)62494-X.

Schmetzer, K. (1981). Zur Mineralogie ternärer Oxide im System BeO-MgO-Al_2O_3. Naturwissenschaften *68*, 471-472.

Schmetzer, K. (1983). Crystal chemistry of natural Be–Mg–Al oxides: taaffeite, taprobanite, musgravite. Neues Jahrbuch für Mineral Abhandlungen *146*, 15–28. doi: 0077-7757/83/0146-0015.

Schmetzer, K., Kiefert, L., Bernhardt, H. J., Burford, M. (2005). Musgravites from Sri Lanka. Neues Jahrbuch für Mineral Abhand *181*, 265-270. doi: 10.1127/0077-7757/2005/0021.

Schmetzer, K., Krzemnicki, M. S., Hänni, H. A., Bernhardt H. J., Pettke, T. (2007). Gem-quality taaffeites and musgravites from Africa. Journal of Gemmology *7*, 367-382.

Schmetzer, K. (2010). *Russian Alexandrites*. Schweizerbart Science Publishers.

Schrauf, A. (1877) Atlas der Kristall-Formen des Mineralreiches (Wilhelm Braumüller Verlag).

Sickafus, K. E., Wills, J. N., Grimes, N. W. (1999). Structure of Spinel. Journal of American Ceramic Society, *82*, 3279-3292. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

Stadelmann, P. A. (1987). EMS- a software package for electron diffraction analysis and HRTEM image simulation in materials science. Ultramicroscopy *21*, 131-146.

Sunagawa, I., Taijing, L. (1987). Apparent Re-entrant corner effect due to impurities in ribbon-like morphology of hematite twins. Mineralogical Journal *13*, 328-346.

Swanson, H. E., Cook, M. I., Isacs, T., Evans, E. H. (1960). Standard X-ray diffraction powder patterns: Chrysoberyl ($BeAl_2O_4$). National Bureau of Standards. Washington. Circular 539 *9*, 10-12.

Šrot, V., Rečnik, A., Scheu, C., Šturm, S., Mirtič, B. (2003). Stacking faults and twin boundaries in sphalerite crystals from the Trepča mines in Kosovo. American Mineralogist *88*, 1809-1816. doi: 10.2138/am-2003-11-1222.

Tabata, H., Ishii, E., Okuda, H. (1974). Growth and morphology of chrysoberyl single crystals. Journal of Crystal Growth *24/25*, 656-660. doi: 10.1016/0022-0248(74)90399-6.

Tabata, H., Ishii, E. (1980). Spinel twin formation in flux grown $MgAl_2O_4$ crystals. Journal of Crystal Growth *49*, 753-756. doi: 10.1016/0022-0248(80)90305-X.

Takeuchi, Y. (1997). Tropochemical cell-twinning. A structure building mechanism in crystalline solids (Terra scientific publishing company).

Teale, G. S. (1980). The occurrence of högbomite and taaffeite in a spinel-phlogopite schist from the Mount Painter Province of South Australia. Mineralogical Magazine *43*, 575-577. doi: 10.1180/minmag.1980.043.329.02.

Van der Straten, P. J. M., Metselaar, R., Jonker, H. D. (1978). Flux growth of $ZnGa_2O_4$ Single Crystal. Journal of Crystal Growth *43*, 270-272. doi: 10.1016/0022-0248(78)90179-3.

Walther, T., Rečnik, A., Daneu, N. (2005). ConceptEM: a new method to quantify solute segragation to interfaces or planar defect structures by analytical TEM and applications to inversion domain boundaries in doped zinc oxide. Microscopy of Semiconducting Materials *107*, 199-202. doi: 10.1007/3-540-31915-8_40.

Wang, M., Muhammed, M. (1997). Synthesis and Characterisation of $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramic Precursor. Materials Science Forum *235-238*, 241-248. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.241.

Weber, S. U., Grodzincki, M., Lottermoser, W., Redhammer, G. J., Tippelt, G., Ponahlo, J., Amthauer, G. (2007). ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray single-crystal diffractometry, and electronic structure calculations on natural alexandrite. Physics and Chemistry of Minerals *34*, 507-515. doi: 10.1007/s00269-007-0166-6.

Yager, T. R. (2003). The mineral industry of Tanzania. U.S. geological survey minerals yearbook (Science for a changing world).

Viri fotografij mineralov

SLIKA 2
https://www.mindat.org/photo-74794.html (24.08.2017)
Foto: Aleksander Rečnik

SLIKA 9
https://www.mindat.org (24.08.2017)
http://www.mindat.org (24.08.2017)
https://www.mindat.org/photo-65879.html (24.08.2017)

SLIKA 20
https://www.mindat.org/photo-53105.html (24.08.2017)

SLIKA 26
https://www.mindat.org/photo-83173.html (24.08.2017)
https://www.mindat.org/photo-357005.html (24.08.2017)

SLIKA 48
http://www.mindat.org (24.08.2017)
https://www.mineralauctions.com/auctions/consignment-and-collection-auctions-ends-september-8th-572/ruby-spinel-star-of-david-twin-26302.html (24.08.2017)

SLIKA 77
http://www.jtv.com/library/phenomenal-gemstones.html (24.08.2017)
https://www.mindat.org/photo-282796.html (24.08.2017)

SLIKA 78
http://www.jtv.com/library/phenomenal-gemstones.html (24.08.2017)
http://www.gemsoul.com/chrysoberyl-cats-eye-information (24.08.2017)

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

Drev, S., Komelj, M., Mazaj, M., Daneu, N., Rečnik, A. (2015) Structural investigation of (130) twins and rutile precipitates in chrysoberyl crystals from Rio das Pratinhas in Bahia (Brazil). *The American mineralogist*, 100(4), 861-871. doi: 10.2138/am-2015-5120.

Drev, S., Rečnik, A., Daneu, N. (2013) Twinning and epitaxial growth of taaffeite-type modulated structures in BeO-doped $MgAl_2O_4$. *Crystal Engineering Communications*, 15(1), 2640-2647. doi: 10.1039/C3CE26997C.

Vabljena predavanja

Drev, S. (2014) Electron microscopy study of twinning and formation of modulated structures in Be-doped $MgAl_2O_4$ spinel. Max Planck Institute für Intelligente Systeme, 24 May 2014, Stuttgart (Nemčija)

Prispevek na konferenci

Drev, S., Rečnik, A., Komelj, M., Gspan, C., Dražić, G., Šrot, V., Hofer, F., van Aken, P., Daneu, N. (2016) HAADF and ABF-STEM investigations of taaffeite $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ structures. 10th Young Researcher's Day, 31 March, 2016, Ljubljana (Slovenija)

Drev, S., Rečnik, A., Šrot, V., Dražić, G., van Aken, P., Daneu, N. (2015) Structural and spectroscopic investigation of taaffeite $Be_xMg_yAl_{2(x+y)}O_{4(x+y)}$ modulated structures. 12th Multinational Congress on Microscopy, 23-28 August, 2015, Eger (Madžarska)

Rečnik, A., Drev, S., Šrot, V., Dražić, G., Daneu, N. (2015) Atomic-scale aspects of twinning in minerals. 12th Multinational Congress on Microscopy, 23-28 August, 2015, Eger (Madžarska)

Drev, S., Komelj, M., Mazaj, M., Daneu, N., Rečnik, A. (2015) Crystallographic study of twin boundaries and rutile precipitates in chrysoberyl crystals from Pratinhas (Brazil). 6th Mineral Sciences in the Carpathians Conference (MSCC), 16-19 May, 2015, Veszprem (Madžarska)

Drev, S., Komelj, M., Mazaj, M., Rečnik, A., Daneu, N. (2014). Electron microscopy and DFT study of (130) twins in chrysoberyl crystals from Pratinhas, Brazil. 18th International Microscopy Congress, 7-12 September, 2014, Prague (Češka)

Rečnik, A., Drev, S., Dražić, G., Komelj, M., Daneu, N. (2014) HAADF-STEM, EELS and DFT study of (111) twins in $MgAl_2O_4$ spinel. 18th International Microscopy Congress, 7-12 September, 2014, Prague (Češka)

Drev, S., Daneu, N., Rečnik, A. (2014) HRTEM study of natural chrysoberyl $BeAl_2O_4$. 8th Young Researcher's Day, 18 February, 2014, Ljubljana (Slovenija)

Daneu, N., Drev, S., Rečnik, A. (2013) Chemically induced twinning and its relation to crystal growth and polytypism in the spinel-chrysoberyl system. 3rd International Conference, 27 September – 1 October, 2013, Novosibirsk (Rusija)

Drev, S., Rečnik, A., Daneu, N. (2013) Twinning and inclusions in chrysoberyl from Pratinhas, Brazil. Microscopy Conference (MC 2013), 25-30 August, 2013, Regensburg (Nemčija)

Drev, S., Rečnik, A., Daneu, N. (2013) Spinel twins and spinel-taaffeite epitaxies in BeO-doped $MgAl_2O_4$ ceramics. 2nd Conference of the Serbian Ceramic Society (2CSCS-2013), 5-7 June, 2013, Belgrade (Srbija)

Drev, S., Rečnik, A., Letofsky-Papst, I., Gspan, C., Hofer, F., Daneu, N. (2013) Electron microscopy study of twinning and formation of modulated structures in Be-doped $MgAl_2O_4$ spinel. MACAN CapStone Conference, 20-26 April, 2013, Haifa (Izrael)

Drev, S., Daneu, N., Kynický, J., Rečnik, A. (2012) HRTEM study of taaffeite from Mogok (Myanmar). 20th Jubilee Conference on Materials and Technology, 17-19 October, 2012, Portorož (Slovenija)

Drev, S., Daneu, N., Kynický, J., Rečnik, A. (2012) HRTEM study of taaffeite from Mogok (Myanmar). 5th Mineral Sciences in The Carpathians Conference (MSCC) and 3rd Central-European Mineralogical Conference (CEMC), 19-21 April, 2012, Miskolc (Madžarska)

Nagrade in priznanja

Nagrada za najboljši poster sekcije študentov:

Drev, S., Rečnik A., Daneu, N. (2013) Twinning and inclusions in chrysoberyl from Pratinhas. MC 2013: Microscopy Conference, 25-30 August, 2013, Regensburg (Nemčija)

Monografija in druga zaključena dela

Diplomsko delo

Drev, S. (2011) Hidrogeološke razmere v peskih nad premogom kot posledica odkopavanja v Premogovniku Velenje. Diplomsko delo, Ljubljana

Biografija

Sandra Drev je dodiplomski študij zaključila na Naravoslovnotehniški fakulteti (NTF) Univerze v Ljubljani septembra 2011 in s tem pridobila strokovni naslov univerzitetna diplomirana inženirka geologije.

Oktobra 2011 se je vpisala na podiplomski študij Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana, smer Nanoznanosti in nanotehnologije (NANO3) pod mentorstvom doc. dr. Nine Daneu in somentorstvom prof. dr. Aleksandra Rečnika.

Novembra 2011 se je zaposlila na Institutu »Jožef Stefan«, na Odseku za Nanostrukturne materiale kot mlada raziskovalka. Od marca do junija leta 2014 je bila gostujoča raziskovalka na Centru za elektronsko mikroskopijo Max Planck inštituta v Stuttgartu v Nemčiji.

Avtorica se je novembra 2011 udeležila delavnice za karakterizacijo materialov v okviru centra odličnosti Namaste, ki je bila organizirana na Rogli v Sloveniji. Leta 2013 se je udeležila izobraževanja o kvantitativni elektronski mikroskopiji v Saint-Aygulfu v Franciji.