



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mia Mesić

**PRIPRAVA I SVOJSTVA TANKIH FILMOVA
MOLEKULSKIH FEROELEKTRIKA TEMELJENIH NA
BICIKLIČKIM AMINIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Lidija Androš Dubraja

Zagreb, 2026.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Mia Mesić

**PREPARATION AND PROPERTIES OF MOLECULAR
FERROELECTRIC THIN FILM BASED ON BICYCLIC
AMINES**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Dr. Lidija Androš Dubraja

Zagreb, 2026.

*Ova disertacija izrađena je na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković u
Laboratoriju za sintezu novih materijala pod vodstvom dr. sc. Lidije Androš Dubraja.*



*Rad je nastao pod pokroviteljstvom Nacionalnog programa L'Oréal-UNESCO „Za žene u
znanosti 2026.“ dodjeljen od L'Oréal Adrie i Hrvatskog povjerenstva za UNESCO pri
Ministarstvu kulture i medija za izvrsnost u znanstvenom radu.*

ZAHVALE

ZAHVALE nastavak

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Feroelektričnost.....	4
2.1.1. Općeniti pojmovi.....	4
2.1.2. Feroelektrično-paraelektrični fazni prijelazi.....	6
2.2. Vrste feroelektrika	7
2.2.1. Kemijska podjela feroelektrika	7
2.1.1.1. Kvazi-sferični molekulski feroelektrici.....	8
2.1.1.2. Halogenidometalatne gradivne jedinice.....	12
2.2.2. Morfološka podjela feroelektrika.....	17
2.3. Mehanizmi nastanka polarizacije	19
2.4. Feroelektrične domene i eksperimentalno određivanje polarizacije.....	22
2.5. Primjena feroelektrika	26
2.6. Materijali koji reagiraju na podržaje	27
2.6.1. Meko kristalno pakiranje	28
2.6.2. Senzori.....	31
2.7. Metode pripreme tankih filmova	34
2.7.1. Metoda kapljice.....	35
2.7.2. Metoda uranjanja.....	38
2.7.3. Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu.....	42
2.7.4. Ostale metode pripreme filmova.....	46
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	49
3.1. Priprava spojeva	50
3.1.1. Sinteza kompleksne soli $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4] \cdot H_2O$	50
3.1.2. Sinteza kompleksne soli $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$	50
3.1.3. Sinteza kompleksnog spoja $[CoCl_3(Cn)]$	50
3.1.4. Sinteza α -polimorfa kompleksnog spoja $[CoCl_2I(M-DABCO)]$	51
3.1.5. Sinteza β -polimorfa kompleksnog spoja $[CoCl_2I(M-DABCO)]$	51
3.1.6. Priprava γ -polimorfa kompleksnog spoja $[CoCl_2I(M-DABCO)]$	51
3.1.7. Priprava kompleksnog spoja $[CoCl_3(M-DABCO)]$	51

3.2. Priprava tankih filmova	52
3.2.1. Priprava tankih filmova $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$	52
3.2.2. Priprava tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$	53
3.2.3. Priprava tankih filmova $\alpha-[CoCl_2I(M-DABCO)]$	53
3.2.4. Priprava tankih filmova $\beta-[CoCl_2I(M-DABCO)]$	53
3.2.5. Priprava tankih filmova $\gamma-[CoCl_2I(M-DABCO)]$	54
3.3. Metode karakterizacije priređenih spojeva.....	54
3.3.1. Infracrvena spektroskopija.....	54
3.3.2. Elektronska spektroskopija	55
3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu	55
3.3.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu.....	56
3.3.5. Termička analiza.....	57
3.3.6. Priprema uzoraka za električna mjerenja.....	57
3.3.7. Kronoamperometrija.....	57
3.3.8. Feroelektrična testiranja.....	58
3.3.9. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija.....	59
3.3.10. Mikroskopija atomskih sila i mikroskopija piezoelektričnog odziva.....	60
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	61
4.1. Kompleksne soli 3-oksokinuklidinijeva tetrakloridokobaltata(II).....	61
4.1.1. Strukturna karakterizacija	62
4.1.2. Strukturne pretvorbe	64
4.1.2.1. Spektroskopska karakterizacija	64
4.1.3. DSC-analiza	65
4.1.4. Strukturna analiza.....	67
4.1.5. Priprava i karakterizacija tankih filmova $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$	68
4.1.6. Feroelektrična svojstva	77
4.2. Kompleksni spoj cihoninijtrikloridokobalt(II).....	80
4.2.1. Priprava kompleksa $[CoCl_3(Cn)]$	80
4.2.2. Strukturna karakterizacija	80
4.2.3. Termička analiza.....	81
4.2.4. Priprava i karakterizacija tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$	82
4.2.4.1. Spektroskopska karakterizacija tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$	88
4.2.5. Kontrola morfologije tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$	90
4.2.6. Feroelektrična svojstva	96
4.2.7. Senzorska svojstva.....	99

4.3. Kompleksni spojevi kobaltovog(II) klorida s 1-metil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijevim jodidom	105
4.3.1. <i>Sinteza i polimorfizam.....</i>	<i>105</i>
4.3.1.1. <i>Spektroskopska karakterizacija polimorfa [CoCl₂I(M-DABCO)].....</i>	<i>108</i>
4.3.2. <i>Strukturna karakterizacija</i>	<i>110</i>
4.3.2.1. <i>Termička analiza</i>	<i>113</i>
4.3.3. <i>Priprava tankih filmova [CoCl₂I(M-DABCO)].....</i>	<i>116</i>
4.3.4. <i>Feroelektrična svojstva β-[CoCl₂I(M-DABCO)]</i>	<i>122</i>
4.3.5. <i>Optička svojstva</i>	<i>131</i>
§ 5. ZAKLJUČAK	135
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICÂ I SIMBOLA.....	140
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	142
§ 8. DODATAK.....	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

PRIPRAVA I SVOJSTVA TANKIH FILMOVA MOLEKULSKIH FEROELEKTRIKA TEMELJENIH NA BICIKLIČKIM AMINIMA

Mia Mesić
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

Otopinskim metodama depozicije pripremljeni su kristalni i strukturno definirani molekulski tanki filmovi na temelju bicikličkih amina i halogenidnih kompleksa kobalta(II) na različitim čvrstim supstratima. Sustavno je ispitan utjecaj sastava i koncentracije otopine prekursora, relativne vlažnosti, temperature, brzine izvlačenja supstrata i termičke obrade na kristalnu strukturu, morfologiju i kristalografsku orijentaciju filmova. Pripremljeni materijali i tanki filmovi karakterizirani su spektroskopskim, difrakcijskim, mikroskopskim, termičkim i električnim metodama. Pokazano je da se uvjetima depozicije mogu kontrolirati morfologija, kristalna struktura, polimorfizam i kristalografska orijentacija ovih filmova. Pripremljeni su filmovi s feroelektričnim svojstvima pri sobnoj temperaturi te površinski strukturirani filmovi s električnim odzivom na metanol. Rezultati potvrđuju povezanost kemijskog sastava, nekovalentnih interakcija, kristalne strukture, uvjeta pripreme i funkcionalnih svojstava molekulskih tankih filmova.

(150 + XXXVI stranica, 88 + D11 slika, 3 + D9 tablica, 188 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: kristalno inženjerstvo/kvazi-sferične molekule/molekulski feroelektrici/nekovalentne interakcije/otopinska depozicija/tanki filmovi

Mentor: dr. sc. Lidija Androš Dubraja, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 7. listopada 2026.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Željka Soldin, PMF, Zagreb
2. prof. dr. sc. Davor Kovačević, PMF, Zagreb
3. dr.sc. Sanja Burazer, zn. sur., IRB, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

PREPARATION AND PROPERTIES OF MOLECULAR FERROELECTRIC THIN FILMS BASED ON BICYCLIC AMINES

Mia Mesić

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb

Crystalline and structurally well-defined molecular thin films based on bicyclic amines and cobalt(II) halide complexes were prepared on various solid substrates using solution-based deposition methods. The effects of precursor solution composition and concentration, relative humidity, temperature, substrate withdrawal rate, and thermal treatment on the crystal structure, morphology, and crystallographic orientation of the films were systematically investigated. The prepared materials and thin films were characterized using spectroscopic, diffraction, microscopic, thermal, and electrical methods. It was demonstrated that the deposition conditions can be used to control the morphology, crystal structure, polymorphism, and crystallographic orientation of these films. Films exhibiting ferroelectric properties at room temperature, as well as surface-patterned films responsive to methanol, were prepared. The results confirm the relationship between chemical composition, non-covalent interactions, crystal structure, preparation conditions, and the functional properties of molecular thin films.

(150 + XXXVI pages, 88 + D11 figures, 3 + D9 tables, 188 references, original in Croatian)
Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: crystal engineering/molecular ferroelectrics/non-covalent interactions/quasi-spherical molecules/solution-based deposition/thin films

Supervisor: Dr. sc. Lidija Androš Dubraja, Senior Research Associate

Thesis accepted: 7th October 2026.

Reviewers:

1. Dr. Željka Soldin, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb
3. Dr. Sanja Burazer, Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

Posljednjih desetljeća ubrzani tehnološki razvoj i sve veća potreba za energetski učinkovitijim elektroničkim uređajima potaknuli su intenzivna istraživanja novih funkcionalnih materijala. Istodobno, sve izraženija svijest o negativnim posljedicama onečišćenja okoliša i ograničenosti prirodnih resursa dodatno usmjerava razvoj prema materijalima koji, uz napredna funkcionalna svojstva, zadovoljavaju kriterije ekološke i ekonomske održivosti. U tom kontekstu organsko-anorganski hibridni materijali privlače značajnu pozornost zbog mogućnosti kemijskog i strukturnog dizajna, relativno jednostavne pripreme i dostupnosti polaznih komponenti, čime se otvara mogućnost razvoja materijala s prilagodljivim strukturnim obilježjima i ciljano dizajniranim funkcionalnim svojstvima.¹⁻⁴ Takvi materijali predstavljaju obećavajuću alternativu konvencionalnim anorganskim materijalima, osobito za razvoj naprednih funkcionalnih i elektroničkih sustava.¹⁻⁶

Među funkcionalnim materijalima posebno se ističu feroelektrici, čija je osnovna karakteristika postojanje spontane električne polarizacije čiji se smjer može reverzibilno mijenjati primjenom vanjskog električnog polja.^{7,8} Ovo svojstvo omogućuje njihovu primjenu u memorijskim uređajima, senzorima, aktuatorima, mikroelektromehaničkim sustavima, pretvaračima energije te različitim naprednim elektroničkim komponentama.¹⁻⁶ Posebno je značajna njihova primjena u trajnim memorijskim uređajima, u kojima mogućnost zadržavanja polarizacijskog stanja omogućuje dugotrajnu pohranu informacija bez stalnog napajanja.¹ Unatoč širokoj primjeni, velik dio konvencionalnih feroelektričnih materijala temelji se na anorganskim oksidima, među kojima su brojni sustavi koji sadrže olovo ili druge teške metale, a njihova priprava često zahtijeva visoke temperature i znatan utrošak energije.⁴ Takvi sustavi, iako tehnološki izrazito razvijeni, predstavljaju ekološki i ekonomski izazov zbog toksičnosti pojedinih sastavnica, ograničenosti elementnih resursa i energetski zahtjevnih postupaka proizvodnje. Dodatno, sve stroži regulatorni zahtjevi u pogledu uporabe olova potiču razvoj alternativnih, ekološki prihvatljivijih materijala.^{4,9-12}

Kao odgovor na navedene izazove posljednjih godina raste interes za molekulske feroelektrike,⁴ prvenstveno zbog veće fleksibilnosti u kemijskom i strukturnom dizajnu u odnosu na klasične anorganske sustave. Odabirom odgovarajućih organskih i anorganskih gradivnih jedinica

moгуće je pripravljati raznolike kristalne strukture te ciljano utjecati na njihova fizikalna i kemijska svojstva. S obzirom na to da je postojanje spontane polarizacije izravno povezano s kristalnom simetrijom, razumijevanje odnosa između kemijskog sastava, kristalne strukture i makroskopskih električnih svojstava ključno je za racionalan dizajn novih feroelektričnih materijala.¹²

Posebno zanimljivu skupinu molekulskih feroelektika predstavljaju hibridni organsko-anorganski spojevi koji sadrže fleksibilne kvazi-sferične organske molekule.¹³⁻¹⁵ Među često istraživanim organskim gradivnim jedinicama ističu se derivati bicikličkih amina, poput 1-azabiciklo[2.2.2]oktana (ABCO) i 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana (DABCO).¹⁶⁻²⁵ Njihova kvazi-sferična geometrija omogućuje određeni stupanj orijentacijske slobode, dok funkcionalne skupine mogu sudjelovati u stvaranju usmjerenih međumolekulskih interakcija, osobito vodikovih veza, što pogoduje nastanku različitih supramolekulskih i kristalnih uređenja.^{11,16-25} Dodatno, kombiniranjem ABCO- i DABCO-derivata s različitim anorganskim fragmentima (npr. ClO_4^- , $[\text{ReO}_4]^-$, BF_4^- , $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, $[\text{ZnI}_3]^-$, i drugi) moguće je ostvariti značajnu strukturnu raznolikost, a time i širok raspon fizikalnih svojstava.^{18,19,22,24,26-29}

Iako su strukturne značajke i funkcionalna svojstva brojnih molekulskih feroelektrika detaljno istraženi u obliku monokristalnih ili polikristalnih uzoraka, prijenos i očuvanje tih svojstava u obliku tankog filma i dalje predstavljaju značajan izazov.^{30,31} Tanki filmovi imaju važnu ulogu u suvremenoj elektronici jer omogućuju smanjenje dimenzija uređaja i količine potrebnog materijala te integraciju funkcionalnih slojeva u složenije elektroničke strukture. U usporedbi s metodama pripreme tankih filmova klasičnih anorganskih feroelektrika, priprema filmova molekulskih i organsko-anorganskih materijala često se može provoditi otopinskim metodama pri blažim eksperimentalnim uvjetima. Među najčešće korištenim postupcima su metoda uranjanja (engl. *dip-coating*), metoda nanošenja na rotirajuću podlogu (engl. *spin-coating*) i metoda kapljice (engl. *drop-casting*). Navedene metode omogućuju relativno jednostavnu pripravu tankih filmova, pri čemu njihova morfologija, debljina, kristalnost i orijentacija ovise o nizu eksperimentalnih parametara.^{30,31} Unatoč znatnom napretku u području molekulskih feroelektrika, sustavna istraživanja njihovih tankih filmova, a osobito odnosa između uvjeta pripreme, strukturnog i supramolekulskog uređenja te konačnih električnih svojstava, i dalje su ograničena.

U skladu s navedenim, ciljevi ovog doktorskog rada su: (i) otopinskim metodama depozicije prirediti kvalitetne, homogene i strukturno definirane molekulske tanke filmove

koristeći derivate bicikličkih amina, uključujući derivate 1-azabiklo[2.2.2]oktana i 1,4-diazabiklo[2.2.2]oktana, u kombinaciji s halogenidnim kompleksima kobalta(II); (ii) ispitati utjecaj metode i ključnih parametara depozicije na morfologiju, kristalni rast i strukturu dobivenih tankih filmova.

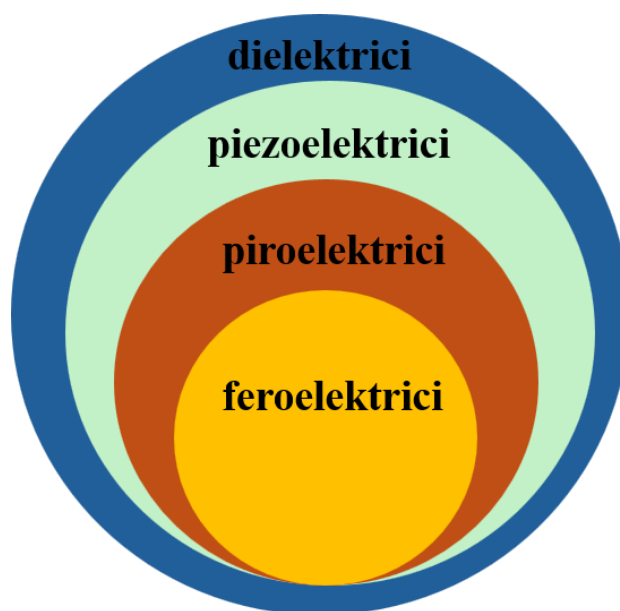
Hipoteze ovog istraživanja temelje se na pretpostavci da će primjena polarnih bicikličkih amina, poput 1-azabiklo[2.2.2]oktana i srodnih molekula, pogodovati formiranju polarnih kristalnih struktura te u konačnici pojavi feroelektričnih svojstava u pripremljenim tankim filmovima. Nadalje, pretpostavlja se da će prisutnost izraženih nekovalentnih interakcija, osobito vodikovih veza, značajno utjecati na način kristalnog slaganja i preferirani rast tankih filmova na čvrstim supstratima iz otopinskih prekursora. Sustavna spektroskopska, strukturna i morfološka karakterizacija molekulskih tankih filmova osigurat će dublje razumijevanje povezanosti između kemijskog sastava, kristalne arhitekture (nekovalentnih interakcija) i feroelektričnih svojstava, što će pružiti nove spoznaje korisne za pripravu tankih filmova. Time se proširuje temeljno znanje o molekulskoj feroelektričnosti i stvaraju preduvjeti za razvoj materijala pogodnih za tehnološku implementaciju.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Feroelektričnost

2.1.1. Općeniti pojmovi

Feroelektrični materijali čine posebnu skupinu dielektrika koju karakterizira spontana i trajna električna polarizacija čiji se smjer može promijeniti djelovanjem vanjskog električnog polja. Feroelektrici su ujedno podskupina piezoelektričnih i piroelektričnih materijala, kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Podjela materijala na dielektrike, piezoelektrike, piroelektrike i feroelektrike.

Dielektrični materijali su električki nevodljivi materijali koji se linearno polariziraju djelovanjem vanjskog električnog polja.⁶ Posebnu skupinu dielektrika čine piezoelektrični materijali, kod kojih postoji elektromehanička sprega. Primijenjeno mehaničko naprezanje uzrokuje pojavu električne polarizacije, što se naziva izravnim piezoelektričnim učinkom, dok primjena električnog polja može uzrokovati mehaničku deformaciju materijala, odnosno obrnuti piezoelektrični učinak. Podskupinu piezoelektrika čine piroelektrici, polarni materijali koji posjeduju spontanu polarizaciju čija se vrijednost mijenja s temperaturom. Feroelektrici su podskupina piroelektrika te prema tome svi feroelektrici pokazuju piezoelektrična i piroelektrična svojstva, dok obrnuto ne vrijedi.⁶

Osnovna karakteristika feroelektrika je pojava spontane i trajne polarizacije (P_S) te remanentne polarizacije (P_R), koja se može promijeniti djelovanjem vanjskog električnog polja, odnosno koercitivnog polja (E_c).³² Spontana polarizacija predstavlja intrinzičnu polarizaciju koja postoji u odsutnosti vanjskog električnog polja kao posljedica nesimetričnog rasporeda naboja u kristalnoj rešetki. Remanentna polarizacija odnosi se na komponentu polarizacije koja ostaje u materijalu nakon uklanjanja vanjskog električnog polja, a proizlazi iz djelomično zadržane orijentacije feroelektričnih domena. U eksperimentalnom smislu, P_R se definira kao vrijednost polarizacije izmjerena pri nultom električnom polju nakon prethodnog električnog zasićenja materijala u histerezoj petlji (histereza $P-E$). Električno polje potrebno da se tijekom promjene smjera primijenjenog polja makroskopska polarizacija smanji na nulu naziva se koercitivnim poljem (E_c). Postojanje feroelektričnih svojstava uvjetovano je specifičnim strukturnim kriterijima. Feroelektričnost se javlja isključivo u kristalnim strukturama koje pripadaju polarnim točkinim grupama, bez centra inverzije, s jedinstvenom osi rotacije, i bez zrcalne ravnine okomite na tu os.³³ Ukupno 68 prostornih grupa zadovoljava ove uvjete i navedene su u tablici 1.

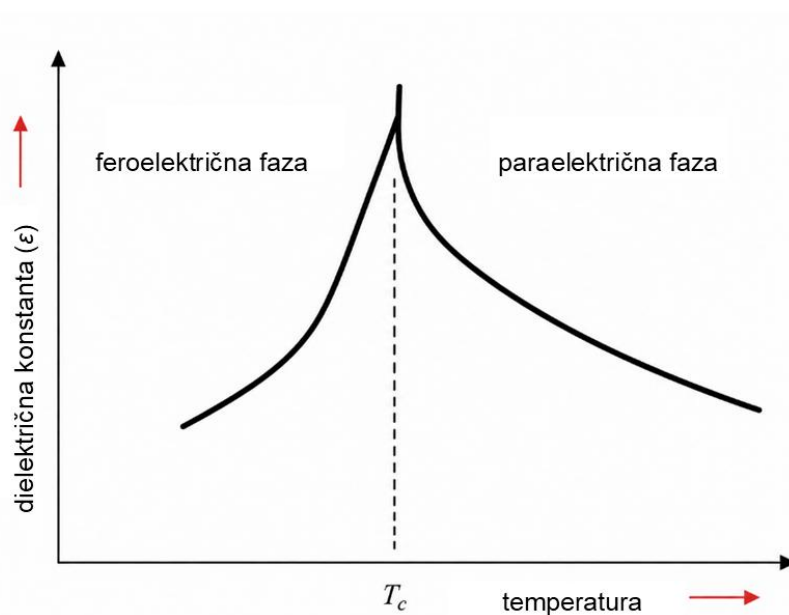
Tablica 1. 68 feroelektričnih prostornih grupa koje pripadaju u 10 polarnih točkinih grupa.

Točkina grupa	Prostorna grupa
C_1	$P1$
C_2	$P2, P2_1, C2$
C_{1h}	Pm, Pc, Cm, Cc
C_{2v}	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pca2_1, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$
C_4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
C_{4v}	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
C_3	$P3, P3_1, P3_2, R3$
C_{3v}	$P3m1, P3_1m, P3c1, P3_1c, R3m, R3c$
C_6	$P6, P6_1, P6_5, P6_2, P6_4, P6_3$
C_{6v}	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$

Za postizanje optimalnih feroelektričnih svojstava, potreban je materijal visoke čistoće, bez značajnih defekata i s visokim stupnjem kristalnosti. Stoga, kontrola kristalnog rasta i strukturne simetrije predstavlja ključan faktor u dizajnu novih feroelektrika. Korištenje kiralnih ili strukturno asimetričnih građevnih jedinica, poput enantiomerno čistih organskih liganada ili asimetričnih koordinacijskih kompleksa može potaknuti kristalizaciju u necentrosimetričnim prostornim grupama bez inverznih elemenata simetrije, čime se povećava vjerojatnost nastanka polarnih, a time i potencijalno feroelektričnih faza.

2.1.2. Feroelektrično-paraelektrični fazni prijelazi

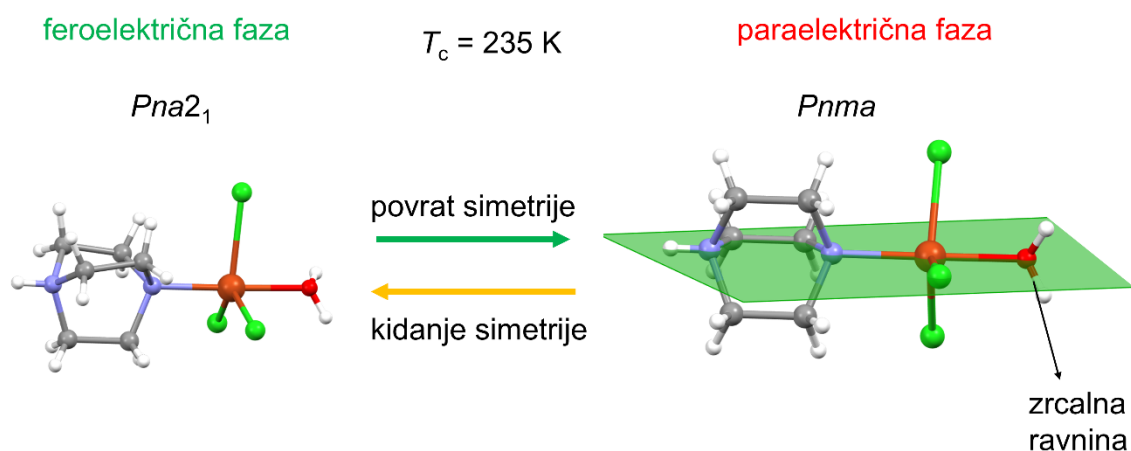
Feroelektrično ponašanje najčešće je povezano s faznim prijelazom koji se događa na Curievoj temperaturi (T_c), pri čemu se spontana polarizacija smanjuje s porastom temperature i nestaje pri T_c (slika 2). Temperatura prijelaza iz feroelektrične u paraelektričnu fazu karakteristična je za svaki feroelektrik.



Slika 2. Prikaz prijelaza materijala iz feroelektrične faze u paraelektričnu fazu pri karakterističnoj Curievoj temperaturi (T_c).

U većini feroelektričnih materijala polarna struktura nastaje pri T_c tijekom faznog prijelaza iz visokotemperaturne paraelektrične faze više simetrije u niskotemperaturnu feroelektričnu fazu niže simetrije (slika 3). Taj prijelaz obično uključuje relativno male strukturne promjene, dok je promjena simetrije kristala značajna. Gubitak simetrijskih elemenata u tom procesu naziva

se kidanje simetrije.^{34,35} Paraelektrično-feroelektrične fazne prijelaze često prati karakteristična temperaturno ovisna anomalija u realnom dijelu (ϵ') kompleksne dielektrične konstante.



Slika 3. Prikaz paraelektrično–feroelektričnog faznog prijelaza u molekulskom spoju $[\text{CuCl}_3(\text{HDABCO})(\text{H}_2\text{O})]$. Prijelaz iz visokotemperaturne paraelektrične faze u niskotemperaturnu feroelektričnu fazu praćen je gubitkom zrcalne ravnine simetrije.

2.2. Vrste feroelektrika

2.2.1. Kemijska podjela feroelektrika

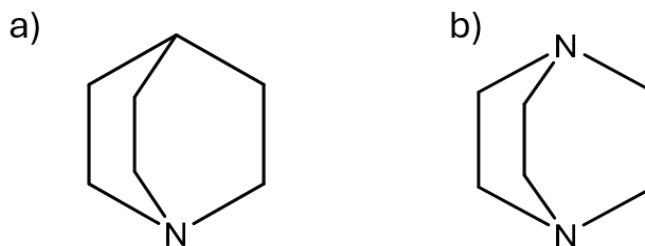
Povijesno gledano, otkrića feroelektrika perovskitne strukture između 1940-ih i 1960-ih godina, posebno materijala poput barijeva titanata (BaTiO_3),³⁶ bizmutova titanata (BiTiO_3)³⁷ i olovovog cirkonat-titanata ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$),³⁸ izazvala su velik znanstveni interes i snažan razvoj ovog područja istraživanja. Ti su materijali poznati po velikim vrijednostima remanentne polarizacije ($P_R \approx 50 \mu\text{C cm}^{-2}$), koja proizlazi iz pomaka atoma metala unutar perovskitne rešetke. Zbog iznimnih električnih svojstava, dobre termičke stabilnosti i visokih temperatura faznog prijelaza, ovi materijali i dalje su od velikog interesa, kako za znanstvena istraživanja i tako i za tehnološku upotrebu.^{1,39,40} U novije vrijeme značajnu pozornost privlače hibridni organsko–anorganski i metaloorganski materijali kao potencijalna alternativa konvencionalnim feroelektricima.^{4,41} Ti se sustavi sastoje od organskih liganada ili kationa povezanih s anorganskim jedinicama te omogućuju sintezu pri nižim temperaturama uz visoku kemijsku i strukturnu prilagodljivost. Priroda njihovog međusobnog povezivanja ovisi o vrsti spoja. U metaloorganskim sustavima organski ligandi su koordinacijskim vezama povezani s metalnim centrima, dok se u drugim organsko–anorganskim sustavima organske i anorganske komponente mogu povezivati nekovalentnim interakcijama, poput elektrostatskih interakcija i

vodikovih veza. U usporedbi s klasičnim anorganskim materijalima, hibridni sustavi nude više mogućnosti u dizajnu strukture i svojstava, što omogućuje razvoj funkcionalnih materijala s prilagodljivim fizikalno-kemijskim karakteristikama.^{42,43} Međudjelovanje organskih i anorganskih komponenti na molekulskoj razini dodatno pridonosi njihovoj strukturnoj prilagodljivosti, pri čemu nekovalentne interakcije omogućuju jednostavnije modifikacije strukture u odnosu na klasične koordinacijske veze.⁴²

Unatoč značajnom potencijalu molekulskih feroelektrika, jedan od izazova za njihovu praktičnu primjenu predstavlja relativno niska Curiejeva temperatura, zbog čega se njihova feroelektrična svojstva zadržavaju samo u ograničenom temperaturnom području. Stoga je jedan od važnih ciljeva suvremenih istraživanja razvoj molekulskih feroelektrika s višim Curiejevim temperaturama, poželjno iznad sobne temperature, te stabilnim feroelektričnim svojstvima u temperaturnom području relevantnom za njihovu primjenu.

2.1.1.1. Kvazi-sferični molekulski feroelektrici

Kvazi-sferične molekule vrlo su pogodne gradivne jedinice za pripremu novih organsko-anorganskih feroelektričnih materijala, zbog približno izotropne geometrije, dinamičke pokretljivosti i mogućnosti orijentacijskog uređenja unutar kristalne rešetke.⁴⁴ Takve molekule često posjeduju rotacijsku slobodu, što omogućuje pojavu faznih prijelaza povezanih s prijelazom iz dinamički neuređenog u uređeno stanje. Takvo orijentacijsko uređenje može biti praćeno promjenom simetrije kristalne strukture i nastankom polarne faze. Posebno su zanimljivi kavezasti organski kationi poput derivata 1-azabicyklo[2.2.2]oktana tj. kinuklidina (ABCO-derivati), derivata (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktana (DABCO-derivati) (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktana) te srodnih bicykličkih spojeva (slika 4).

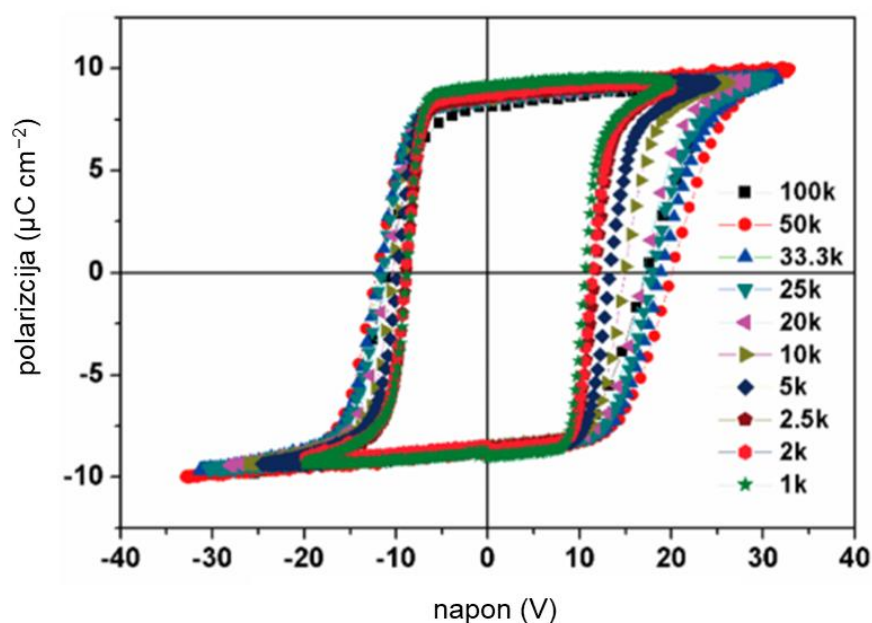


Slika 4. Kvazi-sferične gradivne jedinice u molekulskim feroelektricima:

a) 1-azabicyklo[2.2.2]oktan (ABCO) i b) 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO).

Njihova približno sferična geometrija omogućuje više mogućih orijentacija unutar kristalne strukture, dok se njihovo uređenje i stabilizacija ostvaruju supramolekulskim interakcijama, među kojima značajnu ulogu imaju vodikove veze.²¹

Tang i suradnici¹⁹ pripravili su molekulski feroelektrični tanki film (H-DABCO)[ReO₄] metodom kapljice (engl. *drop-casting*) na staklenom supstratu prevučenom indij-kositrovim oksidom (engl. *indium tin oxide*, ITO). Dobiveni materijal pokazuje iznimno visoku Curieovu temperaturu od 499 K, što je jedna od najviših vrijednosti zabilježenih za molekulske feroelektrike. U ovom sustavu protonirani DABCO-kation djeluje kao dinamička kvazi-sferična jedinica čija je reorijentacija povezana s faznim prijelazom i promjenom simetrije kristalne strukture. Film pokazuje stabilnu polarizaciju pri frekvencijama do 100 kHz te remanentnu polarizaciju od približno 9 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Dodatno, koercitivni napon od približno 10 V omogućuje promjenu polarizacije pri relativno niskom primijenjenom naponu.¹⁹

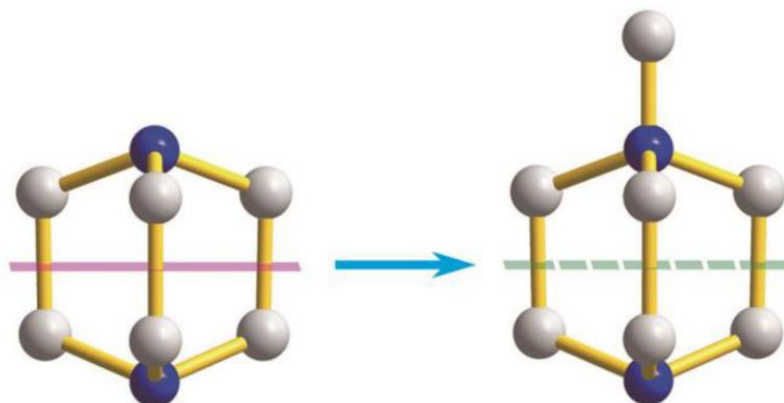


Slika 5. Petlja histereze P – E tankog filma (H-DABCO)[ReO₄] pri različitim frekvencijama.

Preuzeto i dorađeno iz reference 19.

Kvazi-sferične molekule mogu se jednostavno kemijski modificirati radi prilagodbe svojih svojstava. Male strukturne promjene, poput protonacije, alkilacije ili uvođenja supstituenata na određena mjesta u molekuli, mogu značajno utjecati na dipolni moment, energijsku barijeru rotacije i stabilnost polarne faze.^{19,21,44} Time se promjene kemijske strukture i molekulske dinamike kvazi-sferičnih molekula mogu povezati s promjenama makroskopskog feroelektričnog odziva.²¹

Primjer utjecaja kemijske modifikacije kvazi-sferičnog kationa na molekulsku simetriju i feroelektrična svojstva predstavlja spoj (M,H-DABCO)RbI₃, pri čemu (M,H-DABCO)²⁺ označava *N*-metil-1,4-diazoniabiciklo[2.2.2]oktanski kation.²¹ Spoj pripada trodimenzionalnim organsko-anorganskim perovskitima, a kation (M,H-DABCO)²⁺ ima važnu ulogu u nastanku polarne kristalne strukture. Uvođenjem metilne skupine na jedan dušik molekule DABCO mijenja se molekulska simetrija kationa, pri čemu nestaje σ_h ravnina zrcalne simetrije prisutna u kationu (H₂-DABCO)²⁺ (slika 6). Spoj (M,H-DABCO)RbI₃ pri sobnoj temperaturi nalazi se u feroelektričnoj fazi, a feroelektrično–paraelektrični fazni prijelaz odvija se pri $T_c = 430$ K.²¹



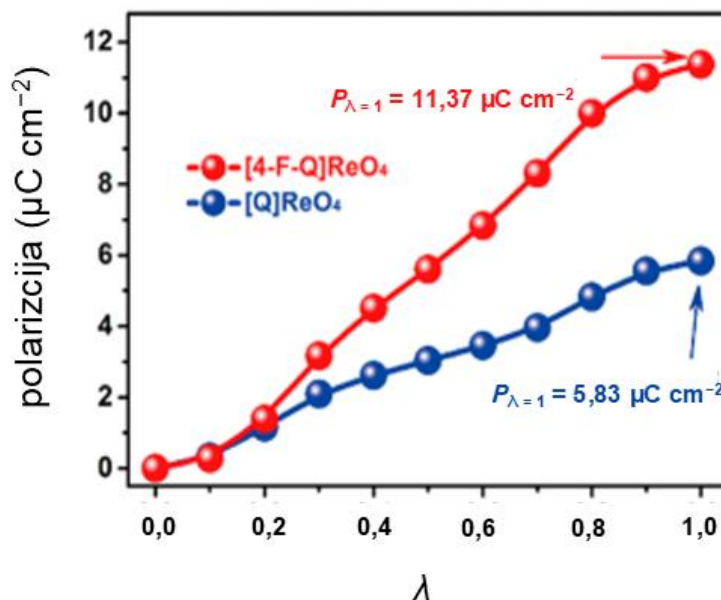
Slika 6. Promjena molekulske simetrije molekule DABCO uvođenjem metilne skupine. Ravnina zrcalne simetrije σ_h prisutna u $(H_2\text{-DABCO})^{2+}$ nije prisutna u *N*-metiliranom kationu $(M,H\text{-DABCO})^{2+}$. Atomi vodika izostavljeni su radi preglednosti. Preuzeto iz reference 21.

Osim DABCO-derivata, u dizajnu molekulskih feroelektrika, primjenjuju se i derivati 1-azabicyklo[2.2.2]oktana (ABCO, kinuklidin). Kemijskom modifikacijom kinuklidinijsva kationa moguće je utjecati na njegovu molekulsku simetriju i intermolekulske interakcije te na taj način mijenjati feroelektrična svojstva dobivenog materijala.

Yang i suradnici¹¹ prikazali su uspješnu pripravu tankih filmova molekuskog feroelektrika 3-oksokinuklidinijsva perklorata, $(O\text{-ABCO})(ClO_4)$. U svom radu demonstrirali su koncept višeosnih (engl. *multiaxial*) molekulskih feroelektričnih tankih filmova, u kojima spontana polarizacija može poprimiti više ekvivalentnih orijentacija. Sustav pokazuje remanentnu polarizaciju od $6,7 \mu C \text{ cm}^{-2}$. Za razliku od klasičnih jednoosnih (engl. *uniaxial*) molekulskih feroelektrika, ovakav pristup omogućuje veću slobodu reorijentacije feroelektričnih domena te smanjuje ovisnost o preciznoj kristalnoj orijentaciji tankog filma. Time se poboljšavaju stabilnost i funkcionalnost feroelektričnog odziva u obliku tankog filma, što je ključno za njegovu primjenu u fleksibilnoj i minijaturiziranoj elektronici te memorijskim uređajima.^{11,19}

U novijem radu Tang i suradnici⁴⁵ naglašavaju važnost molekuskog inženjeringa u razvoju organskih feroelektrika, pri čemu ciljane strukturne modifikacije omogućuju kontrolu funkcionalnih svojstava. Supstitucijom atoma vodika atomom fluora u kinuklidinijsvu perrenatu, $(H\text{-ABCO})[ReO_4]$, gdje $(H\text{-ABCO})$ označava kinuklidinijsvu kation, dobiven je 4-fluorokinuklidinijsvu perrenat, $(F\text{-ABCO})[ReO_4]$.⁴⁵ Izračunata spontana polarizacija pritom se povećava s $5,83 \mu C \text{ cm}^{-2}$ za $(H\text{-ABCO})[ReO_4]$ na $11,37 \mu C \text{ cm}^{-2}$ za $(4\text{-F-ABCO})[ReO_4]$, uz

istodobno povišenje Curieove temperature s 367 K na 466 K. Ovi rezultati pokazuju da supstitucija vodika fluorom u kvazi-sferičnom kinuklidinijevom kationu može znatno utjecati na spontanu polarizaciju i temperaturu feroelektričnog faznog prijelaza.⁴⁵

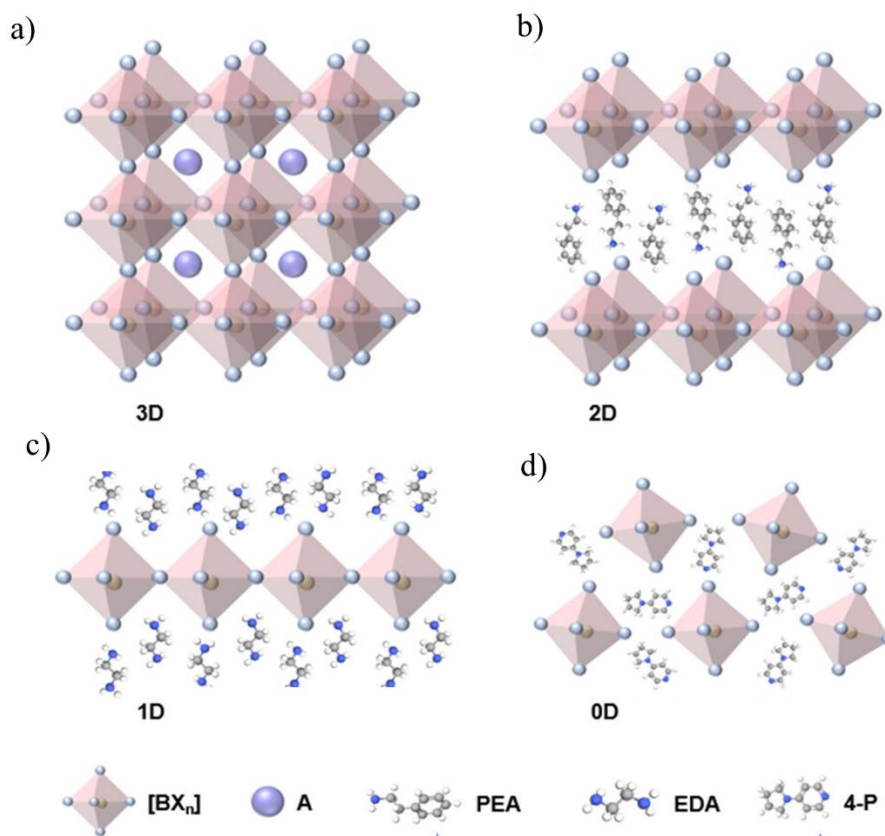


Slika 7. Promjena feroelektrične polarizacije spojeva (H-ABCO)[ReO₄] i (F-ABCO)[ReO₄] tijekom postupne promjene strukture od referentne konfiguracije ($\lambda = 0$) do feroelektrične konfiguracije ($\lambda = 1$). Bezdimenzijski parametar λ označava napredovanje duž tog puta, pri čemu $\lambda = 0$ odgovara početnoj referentnoj konfiguraciji, a $\lambda = 1$ konačnoj feroelektričnoj konfiguraciji. Vrijednosti λ između 0 i 1 predstavljaju međustrukture između tih dviju konfiguracija, pri čemu strukturna promjena uključuje reorijentaciju organskih kationa i aniona [ReO₄]⁻. Preuzeto iz reference 45.

2.1.1.2. Halogenidometalatne gradivne jedinice

Halogenidometalatne gradivne jedinice imaju važnu ulogu u pripravi molekulskih i hibridnih feroelektričnih materijala. Pod pojmom halogenidometalata podrazumijevaju se koordinacijski spojevi u kojima su metalni centri koordinirani halogenidnim ionima. Ovisno o načinu povezivanja koordinacijskih poliedara, anorganska podstruktura može biti trodimenzijska (3D), dvodimenzijska (2D, slojevita), jednodimenzijska (1D, lančasta) ili diskretna (0D) (slika 8).⁴⁶ Zahvaljujući velikoj strukturnoj raznolikosti, fleksibilnosti koordinacijskog okruženja metalnog centra i polarizabilnosti halogenidnih iona, halogendometalatne jedinice predstavljaju

pogodne gradivne elemente za ciljano oblikovanje polarnih kristalnih struktura i kontrolu njihovih dielektričnih svojstava.⁴⁶⁻⁴⁸



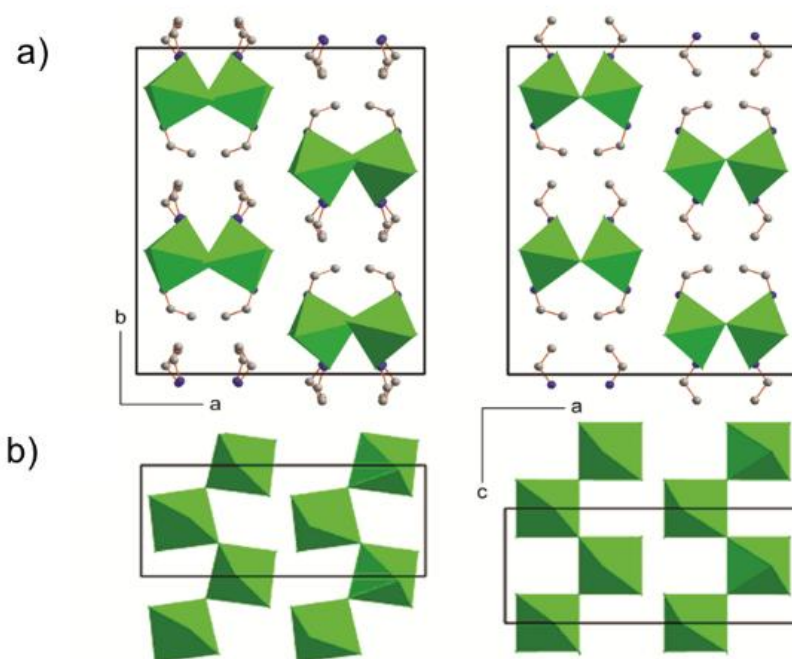
Slika 8. Podjela halogenidometalata prema dimenzionalnosti anorganske podstrukture: a) trodimenzijska (3D), b) dvodimenzijska (2D; PEA = feniletilamin), c) jednodimenzijska (1D; EDA = etilendiamin) i d) diskretna (0D; 4-P = 4-(pirolidin-1-il)piridin) struktura. Anorgansku podstrukturu čine metal-halogenidni koordinacijski poliedri $[BX_n]$, pri čemu B predstavlja metalni kation, a X halogenidni ligand, Cl^- , Br^- ili I^- . Prikazani organski kationi služe kao reprezentativni primjeri. Preuzeto i prilagođeno iz reference 48.

Uloga halogenidometalatne komponente u nastanku polarnih kristalnih struktura može se ostvariti na različite načine. U sustavima s međusobno povezanim koordinacijskim poliedrima strukturne promjene unutar same anorganske podstrukture, poput pomaka metalnih i halogenidnih iona te deformacija koordinacijskih poliedara, mogu dovesti do promjene njezine polarnosti i pridonijeti ukupnoj polarizaciji materijala.^{5,46,47} S druge strane, halogenidometalatne jedinice mogu sudjelovati u stvaranju polarne kristalne arhitekture preko

međumolekulskih interakcija s organskim kationima, ponajprije vodikovih veza u kojima koordinirani halogenidni ligandi djeluju kao akceptori.

Kod diskretnih tetraedarskih halogenidometalatnih aniona idealna tetraedarska raspodjela veza sama po sebi ne rezultira trajnim dipolnim momentom. Međutim, odstupanjem od idealne tetraedarske geometrije mogu nastati neekvivalentne veze metal–halogen i asimetrična raspodjela naboja, čime se može ostvariti lokalni dipolni doprinos.^{5,49,50} Da bi takav doprinos rezultirao makroskopskom spontanom polarizacijom, potrebno je odgovarajuće necentrosimetrično uređenje strukturnih jedinica u kristalu.^{5,49,50} Stoga je kod halogenidometalatnih feroelektrika potrebno razmatrati ne samo geometriju pojedinačnih koordinacijskih jedinica nego i način njihova međusobnog uređenja te interakcije s organskom komponentom. Posebno izražen doprinos strukturnih promjena anorganske komponente nastanku polarne strukture pronalazi se u halogenidoantimonatima(III) i halogenidobizmutatima(III).⁵¹ Kod iona Sb^{3+} i Bi^{3+} stereokemijska aktivnost slobodnog elektronskog para može uzrokovati asimetrično koordinacijsko okruženje metalnog centra i deformaciju anorganske podstrukture. U takvim spojevima oktaedri $[\text{MX}_6]$ mogu se međusobno povezivati na različite načine, pri čemu su za nastanak polarnih struktura posebno zanimljivi jednodimenzijski $[\text{MX}_5]_\infty$ lanci. Relativni pomaci metalnih i premošćujućih halogenidnih iona mogu mijenjati raspodjelu naboja i polaritet anorganske podstrukture, zbog čega ona može aktivno sudjelovati u mehanizmu nastanka polarne faze.

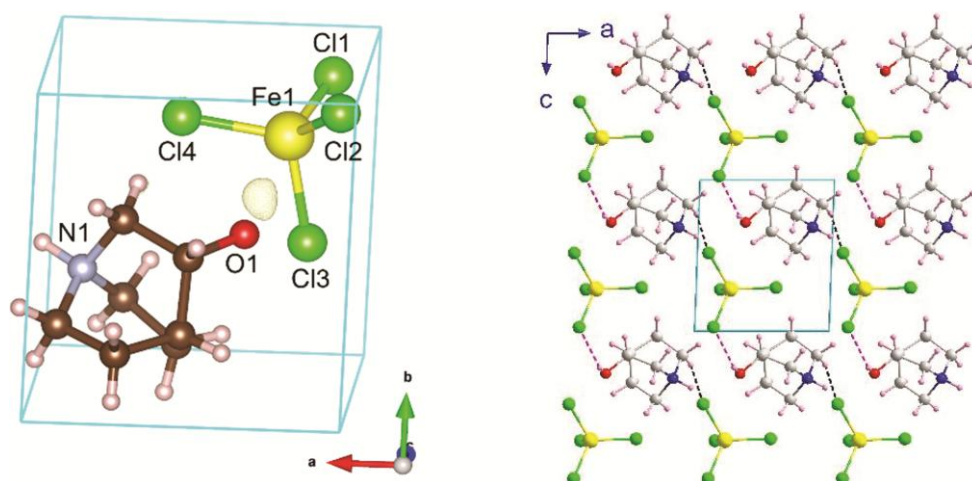
Konkretni primjer takvog ponašanja predstavlja bis(etilamonijev) pentakloridobizmutat(III), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{BiCl}_5]$, čiju anorgansku podstrukturu čine jednodimenzijski anionski cis-lanci $[\text{BiCl}_5]_\infty$ izgrađeni od međusobno povezanih oktaedara BiCl_6 , pri čemu ponavljajuća jedinica $[\text{BiCl}_5]$ ima formalni naboj -2 .⁵² Spoj prolazi kroz feroelektrični fazni prijelaz, pri čemu su strukturne promjene povezane sa značajnom deformacijom anorganskih lanaca $[\text{BiCl}_5]_\infty$. Time je pokazano da anorganska halogenidometalatna komponenta nije samo pasivna strukturna okosnica, nego izravno sudjeluje u promjenama povezanim s nastankom polarne faze. U faznom prijelazu sudjeluje i organska komponenta, odnosno uređenje etilamonijevih kationa, pa konačni feroelektrični odziv proizlazi iz međusobno povezanih promjena organske i anorganske podstrukture.



Slika 9. Kristalna struktura bis(etilamonijeva) pentakloridobizmutata(III), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{BiCl}_5]$, u a) feroelektričnoj i b) paraelektričnoj fazi te prikaz deformacije jednodimenzijskih *cis*-lanaca $[\text{BiCl}_5]_\infty$ tijekom feroelektričnog faznog prijelaza. Preuzeto iz reference 52.

Osim strukturnih promjena unutar same anorganske podstrukture, halogenidometalatne jedinice mogu sudjelovati u nastanku polarnih kristalnih struktura i preko međumolekulskih interakcija s organskim kationima. Posebno su važne vodikove veze u kojima halogenidni ligandi koordinirani na metalni centar djeluju kao akceptori. Brammer i suradnici⁵³ pokazali su da perhalogenidometalatni anioni posjeduju prostorno definirana akceptorska mjesta za vodikove veze te da se njihovim povezivanjem s organskim komponentama koje sadrže odgovarajuće donore mogu ostvariti organizirane supramolekulske mreže različite dimenzionalnosti. Takve interakcije omogućuju usmjeravanje međusobnog slaganja organske i anorganske komponente, zbog čega mogu imati važnu ulogu u određivanju konačne kristalne simetrije.^{5, 53} Sposobnost koordiniranih halogenidnih liganada da djeluju kao akceptori vodikovih veza ovisi i o prirodi halogena. Razlike u elektronegativnosti, veličini i polarizabilnosti halogenidnih liganada utječu na geometriju i jakost ostvarenih interakcija. Teži i manje elektronegativni halogeni, osobito jod, općenito pokazuju slabiju sposobnost prihvaćanja protona, zbog čega su vodikove veze koje uključuju takve halogene često dulje ili izostaju. Promjena halogena stoga može

promijeniti mrežu međumolekulskih interakcija i posljedično utjecati na način kristalnog slaganja organskih i anorganskih gradivnih jedinica.^{49,54} Konkretni primjer uloge takvih međumolekulskih interakcija u sustavu s kvazisferičnim organskim kationom predstavlja (*R*)-(-)-3-hidroksikinuklidinijev tetrakloridoferat(III), (HO-ABCO)[FeCl₄].⁸ Spoj se sastoji od derivata kinuklidinijeva kationa i diskretnog tetraedarskog aniona [FeCl₄]⁻ te objedinjuje kiralnost, feroelektričnost i magnetsko uređenje.⁸ Kristalno slaganje organske i anorganske komponente stabilizirano je mrežom nekovalentnih interakcija, među kojima su vodikove veze O–H···Cl i C–H···Cl između organskog kationa i koordiniranih kloridnih liganada aniona [FeCl₄]⁻. Neutronskom difrakcijom određeni su položaji atoma vodika, što je omogućilo detaljniju analizu geometrije ovih interakcija. Kao najizraženija, izdvojena je vodikova veza O–H···Cl, s udaljenošću H···Cl od 2,58(4) Å i kutom O–H···Cl od 150(3)°. Autori ističu važnu ulogu vodikovih veza u izgradnji kristalne strukture ove vrste kompleksa. Preko koordiniranih kloridnih liganada koji djeluju kao akceptori vodikovih veza, anioni [FeCl₄]⁻, sudjeluju u supramolekulskom povezivanju s organskim komponentama. Ovaj primjer pokazuje da diskretna halogenidometalatna jedinica ne mora biti neposredni nositelj spontane polarizacije kako bi imala važnu ulogu u nastanku polarne kristalne arhitekture, već preko usmjerenih međumolekulskih interakcija može sudjelovati u stabilizaciji odgovarajućeg kristalnog slaganja.



Slika 10. Kristalno pakiranje spoja (HO-ABCO)[FeCl₄] u niskotemperaturnoj feroelektričnoj fazi s prikazom vodikovih veza O–H···Cl (crvene isprekidane linije) i C–H···Cl (plave isprekidane linije) između organske i halogenidometalatne komponente. Preuzeto i prilagođeno iz reference 8.

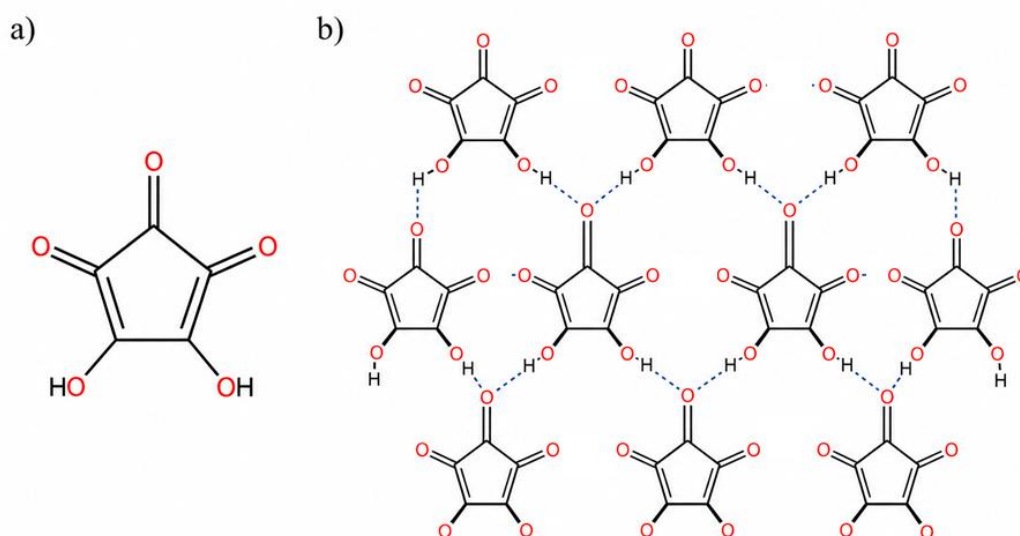
Navedeni primjeri pokazuju da halogenidometalatne jedinice mogu sudjelovati u nastanku polarnih kristalnih struktura na najmanje dva međusobno povezana načina. U povezanim anorganskim podstrukturama pomaci iona i deformacije koordinacijskih poliedara mogu izravno mijenjati polarnost anorganske komponente, kao što je pokazano za lance $[\text{BiCl}_5]_\infty$ u spoju $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{BiCl}_5]$. S druge strane, kod diskretnih halogenidometalatnih aniona koordinirani halogenidni ligandi predstavljaju akceptorska mjesta za vodikove veze i druge nekovalentne interakcije kojima se može usmjeravati međusobno slaganje organske i anorganske komponente, što je ilustrirano primjerom spoja $(\text{HO-ABCO})[\text{FeCl}_4]$.^{5,46,47,49,50} Nastanak polarne kristalne strukture u hibridnim halogenidometalatima stoga proizlazi iz međusobne povezanosti geometrije i strukturne fleksibilnosti anorganske gradivne jedinice, prirode metalnog centra i halogenidnog liganda te međumolekulskih interakcija s organskim kationima.

2.2.2. Morfološka podjela feroelektrika

Osim o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi, feroelektrična svojstva ovise i o morfologiji materijala. S obzirom na oblik uzorka, feroelektrični materijali mogu se proučavati kao *bulk* materijali, primjerice monokristali i polikristalni uzorci, ili u obliku tankih filmova. Tanki film predstavlja sloj materijala nanesen na odgovarajući supstrat čija je debljina znatno manja od njegovih lateralnih dimenzija. Smanjenjem debljine povećava se relativni značaj površina i međupovršina, a svojstva filma mogu dodatno ovisiti o interakciji sa supstratom, mehaničkom naprezanju, kristalnoj orijentaciji, veličini kristalnih zrna i mikrostrukтури.^{30,31} Zbog toga se strukturna, dielektrična i feroelektrična svojstva tankog filma mogu razlikovati od svojstava odgovarajućeg *bulk* materijala. Tanki filmovi posebno su važni za primjenu feroelektričnih materijala u minijaturiziranim elektroničkim i senzorskim sustavima, ali istodobno predstavljaju prikladan model za proučavanje utjecaja smanjenih dimenzija, supstrata i međupovršina na feroelektrični odziv.³¹ Stoga su kontrola kristalnog rasta, debljine, morfologije i orijentacije filma važni čimbenici pri pripravi feroelektričnih tankih filmova. Feroelektrični tanki filmovi već desetljećima privlače interes istraživača. Iako su prvi eksperimenti provedeni još 1960-ih godina, njihov je tehnološki značaj osobito porastao tijekom 1980-ih, zahvaljujući napretku metoda priprave.³¹ Danas nalaze primjenu u mikroelektronici, radiofrekvencijskim i mikrovalnim uređajima, senzorima i aktuatorima.^{30,31,55} Metaloorganski i molekularni sustavi ističu se kao osobito zanimljivi kandidati jer i male

promjene u njihovu sastavu mogu značajno utjecati na njihova svojstva. Međutim, istraživanja u ovom području još su uvijek ograničena zbog izazova povezanih s pripravljanjem homogenih i kontinuiranih filmova kontrolirane debljine, kristalnosti i orijentacije te s postizanjem dobre adhezije filma na supstrat.^{30,31} Na konačna svojstva filma značajno utječu metoda priprave, vlažnost zraka, temperatura, koncentracija otopine, pH-vrijednost i stabilnost samog spoja, zbog čega je optimizacija procesa ključna za razvoj funkcionalnih feroelektričnih tankih filmova.³¹

Kao primjer organskog feroelektrika pripravljenog u obliku tankog filma, može se izdvojiti krokonska kiselina ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$), koja je opisana kao prvi jednokomponentni organski feroelektrik. U kristalnoj strukturi molekule krokonske kiseline međusobno su povezane vodikovim vezama u dvodimenzionalnu mrežu, a feroelektrično ponašanje povezano je sa sinkroniziranim prijenosom protona duž vodikovih veza i promjenom raspodjele π -elektrona. U *bulku* krokonska kiselina pri sobnoj temperaturi pokazuje spontanu polarizaciju od približno $20 \mu\text{C cm}^{-2}$.⁵⁶ Krokonska kiselina pripravljen je i u obliku ultratankih filmova, pri čemu je pokazano da uvjeti priprave značajno utječu na njihovu morfologiju. Costa i suradnici⁵⁷ pripremili su kontinuirani film krokonske kiseline debljine približno 20 nm primjenom električnog polja tijekom fizikalnog taloženja iz pare. Primijenjeno električno polje pogodovalo je usmjeravanju polarnih molekula tijekom rasta filma, pri čemu je dobiven film površinske hrapavosti od približno ± 2 nm, koji je zadržao makroskopska feroelektrična svojstva krokonske kiseline.⁵⁷ Na primjeru krokonske kiseline pokazana je i važnost izbora supstrata za feroelektrični odziv tankog filma. Mohapatra i suradnici⁵⁸ pripremili su filmove krokonske kiseline debljine približno 50–150 nm toplinskim isparavanjem na površinama zlata (Au) i kobalta (Co), a njihova feroelektrična svojstva pri sobnoj temperaturi ispitana su mikroskopijom piezoelektričnog odziva (engl. *piezoresponse force microscopy*, PFM). Na supstratu kobalta opaženo je robusno i reproducibilno preklapanje polarizacije, pretežno u ravnini filma, dok je na supstratu zlata preklapanje polarizacije bilo znatno slabije izraženo. Autori su opaženu razliku povezali s utjecajem supstrata na organizaciju molekulske mreže krokonske kiseline. Ovi rezultati pokazuju da na svojstva molekulskih feroelektričnih tankih filmova, osim kemijskog sastava materijala, značajno utječu uvjeti priprave, morfologija filma i međudjelovanje filma sa supstratom.⁵⁸



Slika 11. a) Strukturna formula krokonske kiseline ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) i b) shematski prikaz povezivanja molekula krokonske kiseline vodikovim vezama $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ u dvodimenzijisku mrežu. Isprekidane linije označavaju vodikove veze.

2.3. Mehanizmi nastanka polarizacije

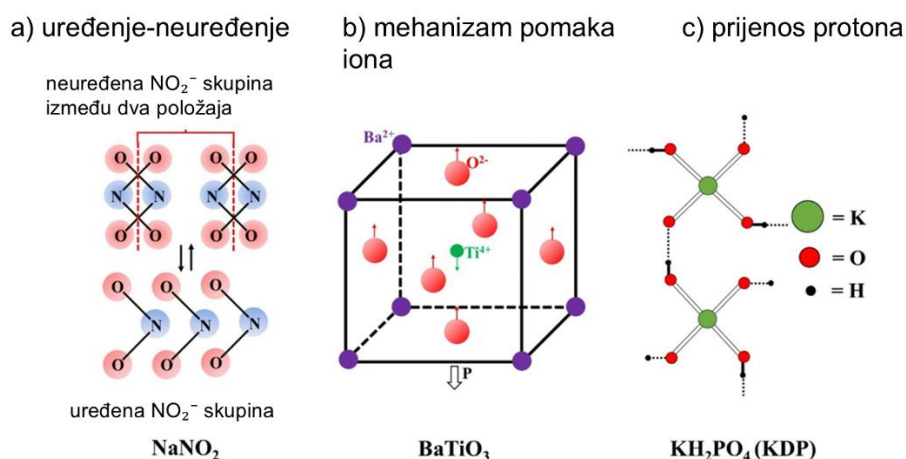
Feroelektrično ponašanje u metaloorganskim i hibridnim sustavima može nastati različitim mehanizmima, ovisno o kemijskom sastavu i strukturnim značajkama materijala. S obzirom na strukturne promjene povezane s paraelektrično–feroelektričnim faznim prijelazom, razlikuju se mehanizam uređenje–neuređenje (engl. *order–disorder*), mehanizam pomaka (engl. *displacive*) i mehanizam prijenosa protona (engl. *proton transfer*), itd. (slika 12). Navedeni mehanizmi nisu nužno međusobno isključivi, već se u pojedinim feroelektricima mogu istodobno pojavljivati i zajednički doprinositi strukturnim promjenama povezanim s pojavom spontane polarizacije.^{4,9-11,42,43,59}

Kod mehanizma uređenje–neuređenje, strukturne jedinice koje posjeduju lokalni dipolni moment u visokotemperaturnoj paraelektričnoj fazi, nalaze se u orijentacijski neuređenom stanju, zbog čega se njihovi dipolni momenti međusobno poništavaju. Snižanjem temperature dolazi do njihova uređenja i prijelaza u polarno stanje. Takav je mehanizam posebno značajan u molekulskim feroelektricima, u kojima može uključivati reorijentaciju ili uređenje polarnih organskih kationa ili drugih molekulskih jedinica.^{4,9-11,42,59}

Kod mehanizma pomaka, strukturna promjena povezana je s relativnim pomacima iona ili molekulskih jedinica iz njihovih centrosimetričnih položaja. Klasičan primjer predstavlja

barijev titanat (BaTiO_3), prototipni perovskitni feroelektrik.⁶⁰ U visokotemperaturnoj kubičnoj paraelektričnoj fazi struktura je centrosimetrična, dok pri sniženju temperature dolazi do distorzije kristalne rešetke i relativnog pomaka kationa u odnosu na kisikovu podstrukturu. Time se gubi centar simetrije i uspostavlja polarna feroelektrična faza.⁶⁰

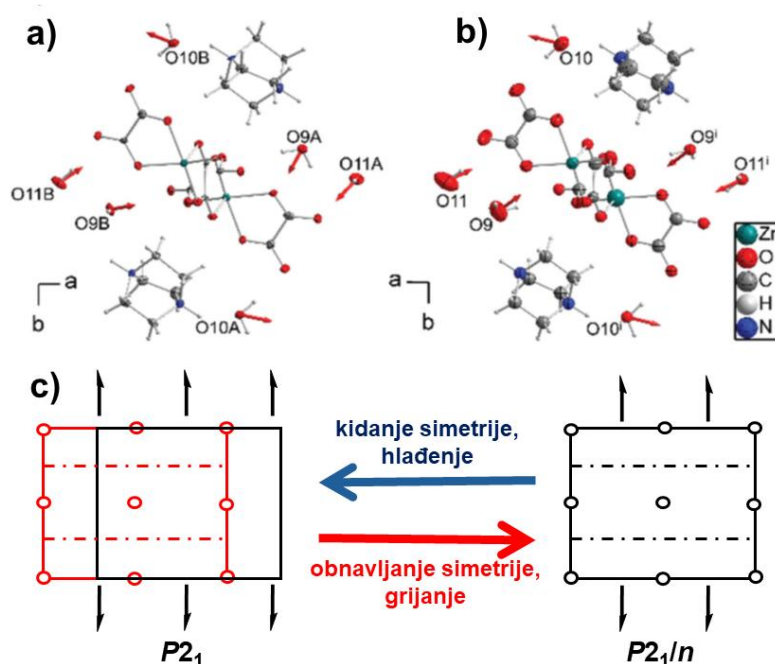
Treći mehanizam povezan je s prijenosom i uređenjem protona unutar vodikovih veza. U feroelektricima u kojima dominiraju vodikove veze, protoni mogu zauzimati različite položaje između donorskih i akceptorskih mjesta, a njihovo kooperativno uređenje ili prijenos duž vodikovih veza može biti povezano s paraelektrično–feroelektričnim faznim prijelazom. Klasičan primjer takvog ponašanja predstavlja kalijev dihidrogenfosfat, KH_2PO_4 , kod kojega je feroelektrični fazni prijelaz povezan s uređenjem protona unutar vodikovih veza $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Pritom mehanizam prijenosa protona i mehanizam pomaka nisu nužno međusobno neovisni. U KH_2PO_4 , uređenje protona sudjeluje u faznom prijelazu, dok spontanoj polarizaciji doprinose i relativni pomaci fosfatnih i kalijevih iona.⁶¹



Slika 12. Prikaz strukturnih mehanizama povezanih s paraelektrično–feroelektričnim faznim prijelazom: a) mehanizam uređenje–neuređenje na primjeru NaNO_2 , b) mehanizam pomaka na primjeru BaTiO_3 i c) prijenos protona u sustavu vodikovih veza spoja KH_2PO_4 . Preuzeto i prilagođeno iz reference 61.

Važnu skupinu molekulskih i hibridnih feroelektrika čine sustavi u kojima vodikove veze imaju značajnu ulogu u strukturnim promjenama tijekom faznog prijelaza. Njihova uloga pritom ne mora nužno uključivati prijenos protona, već može proizlaziti i iz reorganizacije cjelokupne mreže vodikovih veza. Primjerice, koordinacijski polimer $\{(\text{H}_2\text{-DABCO})[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ pokazuje reverzibilni paraelektrično–feroelektrični prijelaz pri

207 K, pri čemu reorganizacija mreže vodikovih veza uzrokuje značajno narušavanje simetrije kristalne strukture (slika 13).⁶²



Slika 13. Kidanje i obnavljanje simetrije u koordinacijskom polimeru $\{(H_2-DABCO)[Zn(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O\}_n$: a) i b) promjene unutar kristalne strukture uslijed grijanja i hlađenja uzorka; c) i d) usporedba elemenata simetrije dviju faza. Elementi simetrije koji uslijed faznog prijelaza nestaju na c) prikazani su crvenom bojom. Preuzeto iz reference 62.

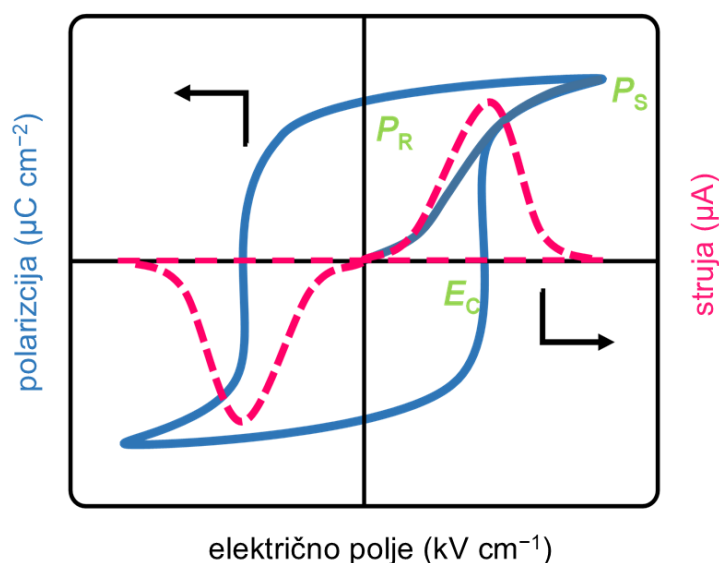
Sličan primjer orijentacijskog uređenja molekulskih jedinica predstavlja rotator–stator sustav $[CuCl_3(H-DABCO)(H_2O)]$, u kojem kation $(H-DABCO)^+$ djeluje kao rotator, dok anorganski fragment $[Cu(H_2O)Cl_3]$ predstavlja statorsku jedinicu. Ovaj sustav pokazuje paraelektrično–feroelektrični fazni prijelaz pri $T_c = 235$ K. U paraelektričnoj fazi prisutno je dinamičko rotacijsko gibanje kationa $(H-DABCO)^+$, dok se pri sniženju temperature to gibanje „zamrzava” te dolazi do orijentacijskog uređenja kationa i uspostave polarne feroelektrične faze ($P_s \approx 0,12 \mu C \text{ cm}^{-2}$).³⁵ Ovaj primjer pokazuje kako se mehanizam uređenje–neuređenje u molekulskim feroelektricima može ostvariti kroz dinamičku reorijentaciju organske komponente.

Prikazani primjeri pokazuju da feroelektrično ponašanje molekulskih i hibridnih sustava može biti povezano s različitim strukturnim procesima, uključujući pomake iona i molekulskih jedinica, orijentacijsko uređenje polarnih komponenti, prijenos i uređenje protona te reorganizaciju mreže vodikovih veza. U složenim sustavima pojedini procesi mogu biti

međusobno povezani te zajednički dovesti do narušavanja simetrije sustava (gubitka centra simetrija) i stabilizacije polarne feroelektrične faze.

2.4. Feroelektrične domene i eksperimentalno određivanje polarizacije

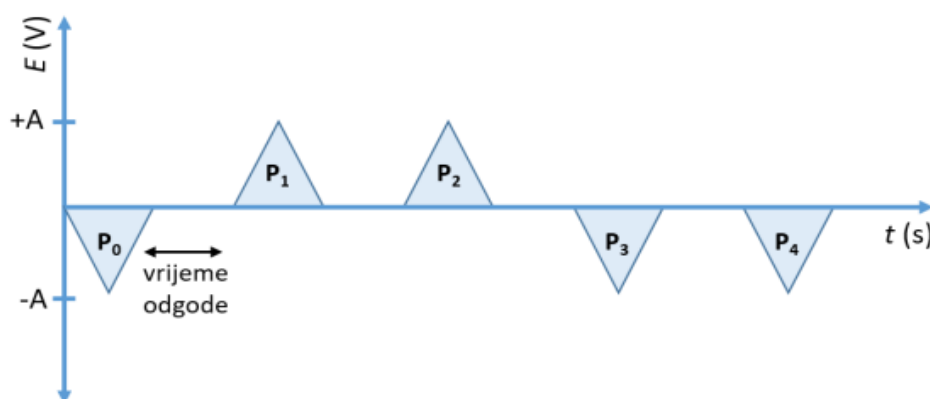
U feroelektričnim materijalima spontana polarizacija najčešće nije jednoliko usmjerena kroz cijeli uzorak, već je kristal podijeljen na područja unutar kojih je spontana polarizacija jednoliko orijentirana. Ta se područja nazivaju feroelektrične domene.⁴¹ Susjedne domene razlikuju se prema smjeru polarizacije, a međusobno su odvojene granicama domena, odnosno prijelaznim područjima u kojima dolazi do promjene smjera polarizacije između susjednih domena. Nastanak domenske strukture omogućuje smanjenje ukupne slobodne energije sustava, osobito elektrostatske i elastične energije.^{63,64} Ovisno o relativnoj orijentaciji polarizacije susjednih domena, mogu se razlikovati različite vrste granica domena. Kutovi među granicama domena strogo su definirani dopuštenim smjerovima u kojima se atomi unutar kristalne rešetke mogu pomaknuti iz svog simetričnog položaja kako bi stvorili trajni električni dipol. Kod kuta od 180° između granica domena polarizacije susjednih domena usmjerene su antiparalelno, dok su kod kuta od 90° između granica domena smjerovi polarizacije susjednih domena okomiti su jedan na drugog. Domenska struktura pritom nije statična, već se položaj, gustoća i orijentacija granica domena mogu mijenjati pod djelovanjem vanjskih podražaja.^{63,64} Feroelektrične domene i granice domena značajne su i u organsko-anorganskim hibridnim materijalima. U takvim sustavima domenska struktura može biti povezana sa strukturnim uređenjem organske i anorganske komponente, a različito polarizirane domene i njihove granice mogu imati različita lokalna električna, optička i druga funkcionalna svojstva. Razvoj metoda karakterizacije visoke prostorne razlučivosti omogućio je detaljnije proučavanje lokalne strukture feroelektričnih domena i njihovih granica i u ovoj skupini materijala.⁶⁵ Djelovanjem vanjskog električnog polja domenska se struktura može mijenjati pomicanjem granica domena i preorijentacijom spontane polarizacije prema smjeru primijenjenog polja. Kada je primijenjeno električno polje dovoljno veliko da uzrokuje preokret spontane polarizacije, dolazi do preorijentacije feroelektričnih domena. Promjena polarizacije tijekom njezina preokreta praćena je pojavom prolazne struje, odnosno struje preokreta, koja pokazuje karakteristične maksimume u blizini koercitivnog električnog polja (slika 14). Petlja histereze P – E može se eksperimentalno odrediti, primjerice, primjenom Sawyer–Towerova sklopa.⁶⁶



Slika 14. Krivulja histereze polarizacija–električno polje (plava krivulja) i odgovarajući strujni odziv (crvena iscrtkana krivulja) tipični za feroelektrike.

Ispitivanje makroskopskih feroelektričnih svojstava moguće je provesti mjerenjima ovisnosti polarizacije o električnom polju na monokristalnim uzorcima odgovarajuće kvalitete, prešanim praškastim pastilama ili u tankom filmu. Osiguravanje dobrog električnog kontakta između uzorka i mjernog uređaja preduvjet je uspješnih mjerenja. Električni kontakti najčešće se ostvaruju pomoću vodljivih premaza (npr. srebrne paste) ili naparenih metalnih slojeva poput zlata i platine. Za feroelektrična mjerenja tankih filmova potrebno je film pripremiti na električki vodljivoj podlozi, pri čemu se najčešće koristi supstrat stakla s indij-kositarovim oksidom na površini (engl. *indium-tin oxide*, ITO), odnosno In_2O_3 i SnO_2 u težinskom omjeru 90 : 10, koji ujedno služi kao donja elektroda. Gornja elektroda zatim se formira nanošenjem tankog metalnog sloja (npr. Au ili Ag) tehnikama poput termalnog isparavanja ili magnetronskog raspršivanja, čime se dobiva tipična „sendvič” struktura elektroda–feroelektrik–elektroda, standardna za električna mjerenja tankih filmova. Budući da dinamička mjerenja P – E ne obuhvaćaju isključivo remanentnu polarizaciju, već i doprinose zbog parazitske struje curenja i dielektrične kapacitivne struje, dolazi do sustavnog precjenjivanja stvarnih vrijednosti P_S i P_R . Zbog toga se primjenjuju metode koje omogućuju izdvajanje isključivo remanentne komponente polarizacije, među kojima se ističe metoda PUND (engl. *positive-up negative-down*). Ova metoda temelji se na slijedu dvaju uzastopnih pozitivnih (triangularnih) i dvaju

negativnih impulsa jednake amplitude i trajanja te jednakih vremenskih odgoda između impulsa, čime se omogućuje oduzimanje neremanentnog doprinosa i preciznije određivanje remanentnih polarizacijskih svojstava materijala (slika 15).



Slika 15. Impulsni niz primijenjen na uzorak tijekom metode PUND. Početni puls (P_0) polarizira uzorak u određenom polarizacijskom smjeru. Nakon vremenske odgode primjenjuje se puls 1 (P_1) koji prebacuje polarizaciju u drugi smjer. Puls 2 (P_2) se primjenjuje u istom smjeru kao i puls 1, odnosno ne mijenja smjer polarizacije uzorka. Puls 3 (P_3) prebacuje polarizaciju u suprotni smjer. Puls 4 (P_4) se primjenjuje u istom smjeru kao i puls 3, odnosno ne mijenja smjer polarizacije uzorka.

Osim makroskopskih električnih mjerenja, feroelektrične domene i lokalno prebacivanje polarizacije mogu se ispitivati mikroskopijom piezoodziva (engl. *piezoresponse force microscopy*, PFM). Metoda PFM je temeljena na mikroskopiji atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM), pri kojoj se površina uzorka skenira vodljivim vrhom sonde, a između vrha i uzorka primjenjuje se izmjenični električni napon.⁶⁵⁻⁶⁸ Zbog obrnutog piezoelektričnog učinka dolazi do lokalne elektromehaničke deformacije materijala, koju sonda registrira kao piezoelektrični odziv. Analizom amplitude i faze PFM-odziva moguće je dobiti informacije o prostornoj raspodjeli feroelektričnih domena i relativnoj orijentaciji njihove polarizacije. Amplituda PFM-odziva povezana je s veličinom lokalnog elektromehaničkog odziva, dok fazni PFM-odziv omogućuje razlikovanje područja različite orijentacije polarizacije.⁶⁵⁻⁶⁸

Mjerenja PFM se mogu provoditi u vertikalnoj i lateralnoj konfiguraciji, čime se dobivaju informacije o različitim komponentama lokalnog piezoelektričnog odziva. Kombiniranjem podataka PFM s istodobno snimljenom topografijom površine moguće je analizirati povezanost između morfologije uzorka i opaženog elektromehaničkog odnosno

domenskog odziva. Takva je karakterizacija osobito korisna kod tankih filmova jer visoka prostorna razlučivost PFM-a omogućuje razlikovanje lokalnog piezoelektričnog odziva pojedinih feroelektričnih domena i njihovih granica.⁶⁷ Primjenom dodatnog istosmjernog napona kroz vodljivi vrh PFM-sonde moguće je lokalno inducirati preokret polarizacije i pratiti promjene domenske strukture. Metoda PFM stoga omogućuje ne samo prostorno razlučivanje domenske strukture nego i lokalno ispitivanje odziva polarizacije na djelovanje električnog polja. Na taj način moguće je povezati lokalnu domensku strukturu i lokalni elektromehanički odziv s makroskopskim feroelektričnim svojstvima određenima makroskopskim mjerenjima $P-E$.^{67,68}

Primjena metode PFM za proučavanje domenske strukture u hibridnim tankim filmovima pokazana je, primjerice, na tankim filmovima metilamonijeva olovljeva jodida, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{PbI}_3]$.⁶⁸ Primjenom vertikalnog i lateralnog PFM-odziva opažena su područja izmjenične polarizacije nanometarskih dimenzija, koja su pripisana feroelektričnim domenama. Takva mjerenja predstavljaju primjer primjene PFM-odziva za lokalno proučavanje feroelektrične polarizacije u hibridnim tankim filmovima i nadopunjuju informacije dobivene makroskopskim električnim mjerenjima.⁶⁸ Pri interpretaciji mjerenja PFM potrebno je uzeti u obzir da opaženi elektromehanički odziv sam po sebi nije dovoljan dokaz feroelektričnosti. Osim intrinzičnog piezoelektričnog odziva, na izmjereni signal mogu utjecati i drugi procesi te različiti artefakti koji mogu rezultirati odzivom sličnim feroelektričnom. Zbog toga je pri interpretaciji PFM-rezultata potrebno uzeti u obzir strukturu i fizikalno-kemijska svojstva ispitivanog materijala te ih, kada je moguće, povezati s rezultatima komplementarnih metoda karakterizacije.⁶⁸ Metoda PFM stoga predstavlja komplementarnu metodu makroskopskim električnim mjerenjima. Dok dinamička i remanentna $P-E$ mjerenja daju informacije o ukupnom polarizacijskom odzivu uzorka, metoda PFM omogućuje prostorno razlučivanje lokalnog elektromehaničkog odziva, prikaz domenske strukture i ispitivanje lokalnog preokreta polarizacije. Kombinacija makroskopskih (*bulk*) i mikroskopskih (lokalnih) metoda osobito je korisna pri karakterizaciji feroelektričnih tankih filmova, kod kojih morfologija površine, veličina kristalnih zrna i lokalna struktura mogu utjecati na izmjereni feroelektrični odziv.

2.5. Primjena feroelektrika

Specifična električna, elektromehanička i optička svojstva feroelektrika omogućuju njihovu primjenu u različitim funkcionalnim uređajima.^{31,69} Mogućnost postojanja stabilnih polarizacijskih stanja i preokreta polarizacije djelovanjem vanjskog električnog polja koristi se za pohranu informacija u feroelektričnim memorijama s neposrednim pristupom (engl. *ferroelectric random access memory*, FRAM). Dva suprotna polarizacijska stanja pritom mogu predstavljati dva binarna stanja, dok zadržavanje polarizacije nakon uklanjanja električnog polja omogućuje pohranu podataka bez stalnog napajanja.^{41,69-71} Za takve primjene značajni su, između ostaloga, feroelektrični materijali na temelju olovovog(II) cirkonat-titanata, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT).⁷⁰ Elektromehanička sprega omogućuje pretvorbu električne energije u mehaničku i obrnuto, zbog čega se feroelektrični materijali poput PZT i barijeva titanata (BaTiO_3) primjenjuju u senzorima, aktuatorima i akustičkim pretvornicima.^{64,71} Izravni piezoelektrični učinak omogućuje pretvorbu mehaničkog podražaja u električni signal, dok obrnuti piezoelektrični učinak omogućuje nastanak mehaničke deformacije djelovanjem električnog polja. Takva svojstva pogodna su za primjenu u različitim elektromehaničkim uređajima, uključujući ultrazvučne i sonarne sustave, mikroelektromehaničke sustave te uređaje za prikupljanje energije.^{70,71} Necentrosimetrična kristalna struktura pojedinih feroelektričnih materijala omogućuje i nelinearni optički te elektrooptički odziv. Jedan od najznačajnijih materijala za takve primjene jest litijev niobat (LiNbO_3), koji se primjenjuje u elektrooptičkim modulatorima, nelinearnoj pretvorbi frekvencije i drugim fotoničkim uređajima. Razvoj tehnologije tankih filmova LiNbO_3 dodatno je omogućio njegovu integraciju u fotoničke sklopove malih dimenzija.^{6,64,70,71}

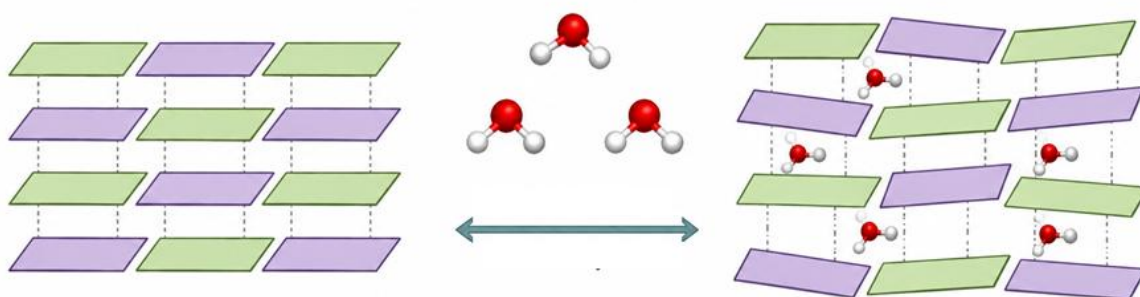
Posebno mjesto u razvoju funkcionalnih feroelektričnih uređaja zauzimaju tanki filmovi, budući da omogućuju integraciju feroelektričnih materijala u minijaturizirane elektroničke, elektromehaničke i optičke komponente. Feroelektrični tanki filmovi primjenjuju se i istražuju u memorijskim elementima, senzorima, aktuatorima, fotonaponskim sustavima i drugim funkcionalnim uređajima.^{30,31,55} Njihova svojstva pritom mogu značajno ovisiti o debljini filma, kristalnoj strukturi i orijentaciji, mehaničkom naprezanju, domenskoj strukturi te međupovršini sa supstratom. Priprava feroelektrika u obliku tankog filma stoga ne predstavlja samo način smanjenja dimenzija uređaja, već omogućuje i dodatnu kontrolu njegovih strukturnih i funkcionalnih svojstava.^{30,31,55} Mogućnost pripreme funkcionalnih tankih filmova posebno je zanimljiva i u području organsko-anorganskih hibridnih molekulskih feroelektrika,

kod kojih se funkcionalna svojstva anorganske komponente mogu kombinirati sa strukturnom prilagodljivošću molekulskih sustava.^{6,35,44} Konkretni primjer predstavlja dvodimenzijanski Ruddlesden–Popperov hibridni perovskit $(\text{EA})_2(\text{MA})_2[\text{Pb}_3\text{Br}_{10}]$ (EA = etilamonij, MA = metilamonij), koji je pripravljen u obliku tankog filma i primijenjen kao aktivni sloj u fotonaponskom uređaju. Autori su pokazali izražen fotonaponski odziv, pri čemu je gustoća struje kratkog spoja bila reda veličine mA cm^{-2} . Dodatno, primjenom vanjskog električnog polja, odnosno promjenom polarizacijskog stanja feroelektričnog sloja, bilo je moguće značajno mijenjati fotonaponski odziv uređaja i ostvariti njegovu višerazinsku regulaciju. Time je pokazano da spontana polarizacija hibridnog molekuskog feroelektrika nije samo strukturno svojstvo materijala, već se može izravno iskoristiti za upravljanje funkcionalnim odzivom uređaja.⁷² Ovaj primjer ujedno pokazuje potencijal hibridnih molekulskih feroelektrika za razvoj novih tankoslojnih elektroničkih i optoelektroničkih uređaja.⁷² Mogućnost kemijskog podešavanja organske i anorganske komponente, u kombinaciji s električki induciranim preokretom polarizacije i mogućnošću pripreme funkcionalnih filmova, čini ovu skupinu materijala zanimljivom za daljnji razvoj minijaturiziranih i višefunkcionalnih uređaja.^{35,44,72}

2.6. Materijali koji reagiraju na podržaje

Materijali koji reagiraju na podražaje (engl. *stimuli-responsive materials*) mijenjaju jedno ili više svojih fizikalnih ili kemijskih svojstava kao odgovor na promjenu uvjeta u okolini. Vanjski podražaji mogu uključivati promjenu temperature, tlaka, električnog ili magnetskog polja, svjetlosti te prisutnost određenih kemijskih vrsta u plinovitoj ili tekućoj fazi.^{12,13} Ovisno o prirodi materijala i podražaja, odziv se može očitovati kao promjena električnih, optičkih, magnetskih, mehaničkih ili toplinskih svojstava. Posebno su zanimljivi sustavi kod kojih je odziv reverzibilan i ponovljiv jer omogućuju višestruke cikluse promjene svojstava bez značajne degradacije materijala.¹² Promjene svojstava mogu nastati različitim mehanizmima te nisu nužno povezane s faznom pretvorbom ili promjenom kristalne rešetke. Odziv može biti posljedica promjene molekulske konformacije ili uređenja, preraspodjele naboja, promjene međumolekulskih interakcija, adsorpcije ili desorpcije molekula gosta te, u pojedinim kristalnim materijalima, strukturne ili fazne pretvorbe. U organsko-anorganskim hibridnim materijalima relativno slabe nekovalentne interakcije i strukturna prilagodljivost mogu omogućiti izražen odziv na promjene vanjskih uvjeta.^{13,73,74} Jedan od mogućih mehanizama odziva kristalnih materijala na kemijski podražaj uključuje reverzibilno vezanje i otpuštanje

molekula gosta, primjerice vode. Ulazak molekula vode u kristalnu strukturu ili njihovo uklanjanje može promijeniti međumolekulske interakcije i lokalno strukturalno uređenje, a posljedično i mjerljiva fizikalna svojstva materijala. Takav proces može se shematski prikazati kao prijelaz između hidratiziranog i dehidratiziranog oblika kristalnog materijala (slika 16).⁷² Za primjenu takvih materijala u senzorima važni su osjetljivost i selektivnost prema određenom podražaju, vrijeme odziva i oporavka, stabilnost materijala te ponovljivost odziva tijekom većeg broja ciklusa.⁷² Osjetljivost kemijskih senzorskih materijala ovisi, između ostalog, o jakosti interakcije s molekulama koje se detektiraju, kinetici njihova vezanja i otpuštanja te veličini nastale promjene mjerljivog svojstva. Stoga su za razvoj funkcionalnih senzorskih sustava osobito važni materijali kod kojih izlaganje određenom podražaju uzrokuje dovoljno veliku, reverzibilnu i reproducibilnu promjenu mjerljivog signala.^{73,74}



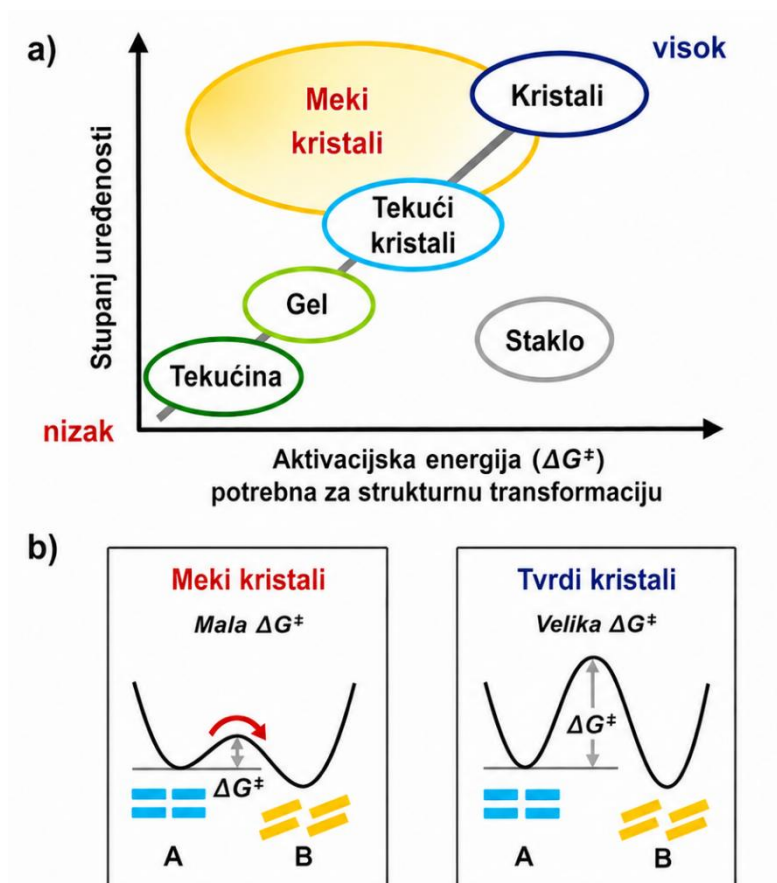
Slika 16. Promjena strukture uslijed izlaganja kristalnog uzorka molekulama vode u plinovitoj fazi.

2.6.1. Meko kristalno pakiranje

Meko kristalno pakiranje (engl. *soft crystal packing*) opisuje način organizacije molekula u čvrstoj fazi u kojem prevladavaju relativno slabe, usmjerene nekovalentne interakcije, poput aromatskih interakcija, vodikovih veza, halogenskih veza te van der Waalsovih sila.^{73,74} Strukturna uređenost atoma i molekula raste od tekućina prema gelovima, tekućim kristalima i, naposljetku, kristalima. Stupanj uređenosti može se približno povezati s Gibbsovom aktivacijskom energijom strukturne transformacije ($\Delta G^\ddagger$), koja predstavlja energijsku barijeru između početnog i prijelaznog stanja. Gibbsova energija aktivacije može se izraziti kao:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1)$$

gdje je $\Delta H^\ddagger$ promjena entalpije aktivacije, $\Delta S^\ddagger$ promjena entropije aktivacije, a T apsolutna temperatura. Stakla ili amorfne krutine nalaze se u području visoke $\Delta G^\ddagger$, ali niske strukturne uređenosti (slika 17a). Nasuprot tome, postoji kategorija materijala koja se nalazi u području visoke strukturne uređenosti, ali relativno niske $\Delta G^\ddagger$. Ti se materijali nazivaju meki kristali (engl. *soft crystals*).⁷⁴ Meke kristale posjeduju visoko uređene strukture, ali mogu relativno lako mijenjati svoju strukturu zbog niže Gibbsove energije aktivacije strukturne transformacije u usporedbi s klasičnim tvrdim kristalima (slika 17b). Zbog toga mogu reagirati na blage vanjske podražaje i prolaziti kroz reverzibilne strukturne promjene, pri čemu zadržavaju visok stupanj kristalne uređenosti.⁷⁴



Slika 17. Shematski prikazi koji prikazuju a) strukturni red u kondenziranoj tvari i energiju aktivacije strukturnih transformacija ($\Delta G^\ddagger$) te b) energetske karakteristike mekih kristala u usporedbi s konvencionalnim tvrdim kristalima. Preuzeto i dorađeno iz reference 74.

Meke kristale karakterizira sposobnost odgovora na blage vanjske podražaje, poput mehaničkog djelovanja, promjene temperature, svjetlosti, tlaka ili izlaganja parama, pri čemu

zadržavaju visok stupanj strukturne uređenosti (slika 18). Kato i suradnici⁷⁴ definirali su meke kristale kao kristalne materijale visokog strukturnog reda koji pokazuju izražen strukturni i funkcionalni odziv na relativno blage vanjske podražaje. Takav odziv može uključivati promjene optičkih, električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava, a omogućen je relativno niskom energijskom barijerom između različitih strukturnih stanja.⁷⁴⁻⁷⁶



Slika 18. Prikaz reagiranja mekih kristala na blage podražaje poput izloženosti parama i mehaničkih pobuda, pri čemu zadržavaju svoj strukturni red te pokazuju izražene vizualne promjene u obliku, boji i luminiscenciji. Preuzeto i dorađeno iz reference 74.

Strukturna prilagodljivost mekih kristala povezana je s ravnotežom između različitih međumolekulskih interakcija. U organskim, organometalnim i organsko-anorganskim kristalima promjene relativnog položaja molekula ili iona mogu promijeniti aromatske interakcije, vodikove i halogenske veze te disperzijske interakcije, a time i svojstva materijala.⁷⁴ Promjenom eksperimentalnih uvjeta kristalizacije, primjerice otapala, temperature, pH-vrijednosti, protuiona ili množinskog omjera početnih tvari, moguće je utjecati na način kristalnog rasta i pakiranja te u pojedinim slučajevima dobiti različite polimorfne oblike istog spoja.⁷³⁻⁷⁶ Povezanost kristalnog pakiranja i fizikalnih svojstava osobito je izražena kod mehanokromne luminiscencije (engl. *mechanochromic luminescence*), odnosno reverzibilne promjene boje luminiscencije čvrstog materijala izazvane mehaničkim podražajem, primjerice mljevenjem, smicanjem ili pritiskom.⁷⁷⁻⁸⁰ Mehaničko djelovanje može promijeniti molekulsku konformaciju i način pakiranja molekula, a time i njihove međumolekulske interakcije te fotofizikalna svojstva. U tipičnim sustavima mljevenjem može doći do djelomičnog gubitka kristalne uređenosti i promjene valne duljine emitiranog zračenja, dok se početno stanje može ponovno uspostaviti zagrijavanjem ili izlaganjem parama odgovarajućeg otapala. Na molekulsko pakiranje, a time i na mehanokromni odziv, može se utjecati promjenom kemijske strukture spoja, posebice uvođenjem supstituenata različitih steričkih i elektronskih svojstava.^{74,77-80} Promjene duljine i strukture alkilnih ili oksietilenskih lanaca mogu, primjerice,

utjecati na pokretljivost molekula i njihovu organizaciju u kristalu. Drugi pristup uključuje pripremu različitih polimorfa istog spoja, pri čemu različiti načini pakiranja iste molekule mogu rezultirati različitim emisijskim svojstvima. Na taj se način uspostavlja izravna povezanost između kemijske strukture, kristalnog pakiranja i odziva materijala na vanjski podražaj.

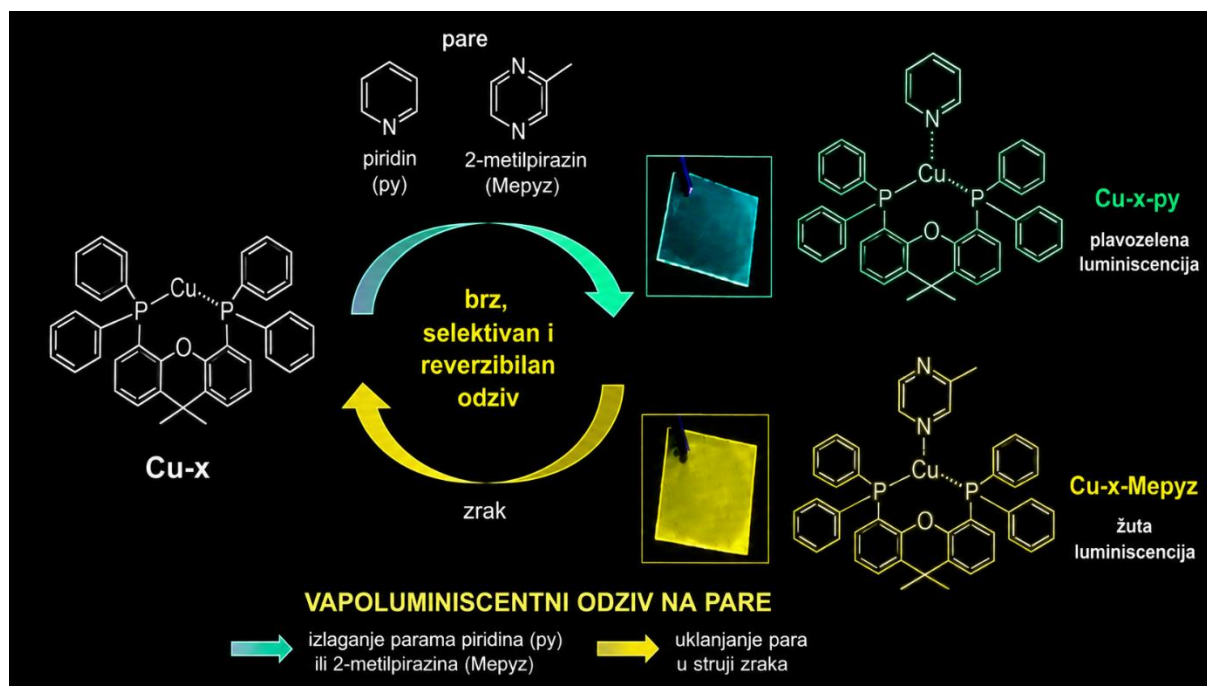
2.6.2. Senzori

Senzori su osnovna komponenta sustava za detekciju plinova jer omogućuju pretvorbu kemijskih ili fizikalnih promjena u mjerljivi električni signal (slika 19). U području detekcije hlapljivih organskih spojeva posebno su važni rezistivni senzori plina, čiji je princip rada temeljen na promjeni električnog otpora aktivnog materijala pri adsorpciji molekula ciljnog plina. Takvi senzori odlikuju se jednostavnom konstrukcijom, malom potrošnjom energije i mogućnošću rada pri sobnoj temperaturi.



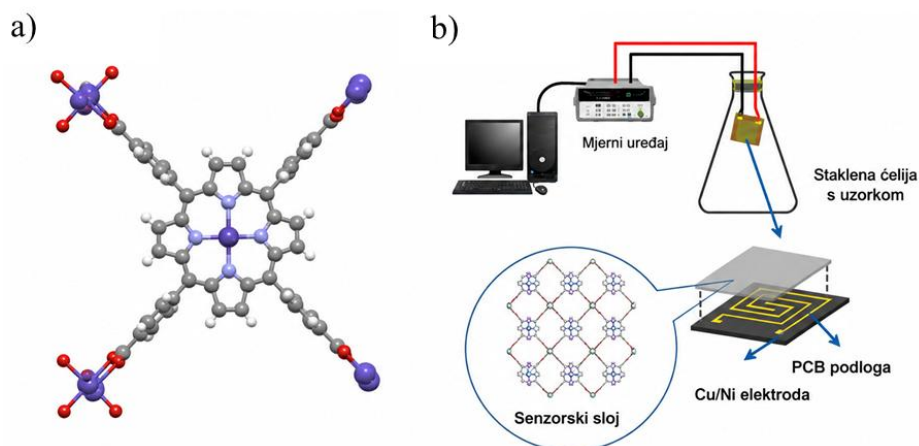
Slika 19. Prikaz funkcioniranja senzora.

Kao primjer materijala koji pokazuje optički odziv na prisutnost molekula u plinovitoj fazi, Kondo i suradnici⁸¹ istražili su koordinacijski nezasićeni kompleks bakra(I) [CuI(xantphos)], gdje je xantphos 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilksanten. Izlaganjem parama piridina ili 2-metilpirazina dolazi do koordinacije molekula gosta na Cu(I) centar i promjene koordinacijske geometrije kompleksa, što rezultira pojavom intenzivne luminiscencije. Pri izlaganju parama piridina opažena je plavozelena, a pri izlaganju parama 2-metilpirazina žuta luminiscencija. Proces je reverzibilan jer se uklanjanjem molekula gosta ponovno uspostavlja početno stanje kompleksa bez luminiscencije. Materijal je pripremljen i u obliku kompozitnog tankog filma s polimerom poli(*N*-vinil-2-pirolidnom) (PVP) metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. Odziv kompozitnog filma na paru bio je unutar 15 s, znatno brže u odnosu na praškasti uzorak, što pokazuje prednost oblikovanja funkcionalnog materijala u tanki film za detekciju molekula u plinovitoj fazi (slika 20).



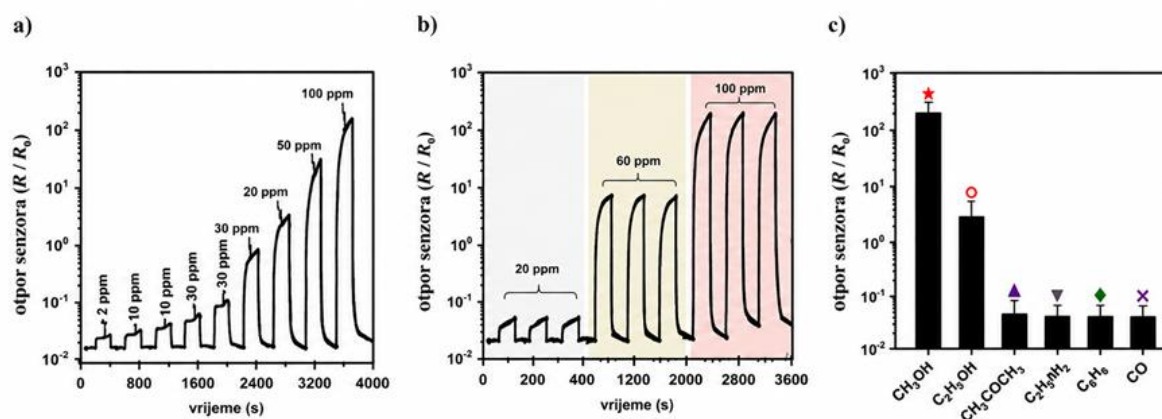
Slika 20. Reverzibilni vapoluminiscentni odziv tankog filma kompleksa [CuI(xantphos)] (Cu-x) na pare piridina (py) i 2-metilpirazina (Mepyz), praćen pojavom plavozelene, odnosno žute luminiscencije. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 81.

Strukturna fleksibilnost mekih kristala omogućuje njihovu pripravu u obliku tankih filmova uz očuvanje sposobnosti odziva na promjene. Dai i suradnici⁸² razvili su ultratanke anionske nanostrukturirane listove dvodimenzijske metaloorganske mreže [Co(Ac)TCPP] (engl. *metal-organic framework nanosheets*), izgrađene od kobaltovih iona, acetata (Ac) i porfirinskog liganda 5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirina (TCPP), za primjenu u detekciji metanola u plinovitoj fazi (slika 21). Prosječna debljina pojedinačnih nanolistova, određena mikroskopijom atomskih sila (AFM), iznosila je približno 10 nm.⁸² Sintetizirani materijal pokazao je električnu vodljivost od $3,77 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pri sobnoj temperaturi, prije izlaganja metanolu, te visoku osjetljivost na metanol.⁸² Senzor je izrađen nanošenjem [Co(Ac)TCPP] nanolistova metodom nanošenja na rotirajuću podlogu na printanu električnu ploču (engl. *printed circuit board*, PCB) s interdigitalnim elektrodama bakra i nikla koje su služile kao električni kontakti. Nanošenje je provedeno pri brzini vrtnje od 800 okretaja u minuti tijekom 30 s, nakon čega je senzorski sloj [Co(Ac)TCPP] sušen 3 h pri 60 °C.⁸²



Slika 21. a) Struktura dvodimenzijске metaloorganske mreže [Co(Ac)TCPP], izgrađene od kobaltovih iona i porfirinskog liganda 5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirina (TCPP), te b) shematski prikaz eksperimentalnog postava za rezistivnu detekciju metanola u plinovitoj fazi. Preuzeto i dorađeno iz reference 82.

Senzor je ostvario brz odziv i kratko vrijeme oporavka (slika 22a i 22b) te dobru selektivnost u odnosu na druge ispitivane plinove i pare (slika 22c). Izlaganjem metanolu dolazi do smanjenja električnog otpora aktivnog sloja, pri čemu se odziv senzora povećava s povećanjem koncentracije metanola u rasponu od 0,5 do 100 ppm. Pri koncentraciji metanola od 100 ppm omjer električnog otpora senzora u prisutnosti metanola (R) i početnog otpora senzora (R_0), odnosno R/R_0 , iznosio je 363,2, dok je granica detekcije iznosila 100 ppb.⁸² Pri koncentraciji metanola od 20 ppm vrijeme odziva iznosilo je približno 6 s, a vrijeme oporavka približno 2 s (slika 22b). Selektivnost je ispitana izlaganjem različitim plinovima i parama pri koncentraciji od 100 ppm, pri čemu je odziv prema metanolu bio znatno izraženiji od odziva prema ostalim ispitivanim analitima (slika 22c).⁸²



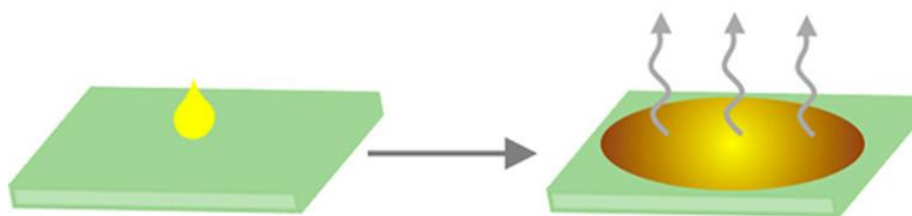
Slika 22. a) Odziv senzora [Co(Ac)TCPP] pri različitim koncentracijama metanola, b) krivulje odziva i oporavka pri koncentracijama metanola od 20, 60 i 100 ppm te c) usporedba odziva senzora prema metanolu i drugim ispitivanim plinovima i parama pri koncentraciji od 100 ppm. Preuzeto i dorađeno iz reference 82.

2.7. Metode priprave tankih filmova

Tanki filmovi su slojevi materijala čija se debljina kreće u rasponu od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara.^{30,31} Najčešće se nanose na različite čvrste ili fleksibilne podloge, odnosno supstrate (engl. *substrate*), poput silicija, stakla, kvarca, metala ili polimernih materijala. Pri njihovoj pripravi važna je precizna kontrola debljine, kemijskog sastava i strukture filma jer ti parametri izravno utječu na njegova fizikalna i kemijska svojstva te konačnu funkcionalnost. Pri razvoju suvremenih metoda priprave tankih filmova sve se veća pozornost posvećuje i primjeni načela zelene kemije, posebice smanjenju uporabe opasnih otapala, potrošnje energije i količine nastalog otpada. Za pripravu molekulskih tankih filmova uglavnom se primjenjuju otopinske tehnike kao što su: metoda kapljice (engl. *drop-casting*), metoda uranjanja (engl. *dip-coating*), metoda nanošenja na rotirajuću podlogu (engl. *spin-coating*), metoda sloj-po-sloj (engl. *layer-by-layer method*) i nanošenje filma uz korištenje električnog polja (engl. *electrospinning*). Na formiranje kvalitetnog filma utječu niz faktora. Osim same metode priprave, vlažnost zraka, temperatura, koncentracija otopine, pH-vrijednost i stabilnost samih spojeva također znatno utječu na konačan rezultat, što zahtjeva optimizaciju procesa.^{31,83}

2.7.1. Metoda kapljice

Metoda kapljice (engl. *drop-casting*) jedna je od najjednostavnijih i vrlo često korištenih tehnika pripreme tankih filmova iz otopine. Temelji se na nanošenju točno definiranog volumena otopine na površinu supstrata, nakon čega otapalo spontano isparava, ostavljajući za sobom sloj materijala (slika 23).⁸⁴⁻⁸⁶ Zbog svoje jednostavnosti, minimalnih zahtjeva za opremom i mogućnosti primjene širokog raspona materijala, ova metoda se često koristi u laboratorijskim istraživanjima, osobito u ranim fazama ispitivanja novih sustava. Proces pripreme filma započinje odabirom odgovarajućeg supstrata, koji može biti staklo, silicij, metal ili polimerni materijal, ovisno o namjeni filma.^{87,88} Površina supstrata mora biti čista kako bi se osigurala dobra adhezija nanesenog materijala i reproducibilnost procesa depozicije. U tu se svrhu često provodi prethodno ultrazvučno čišćenje u organskim otapalima radi uklanjanja površinskih nečistoća, masnoća i drugih organskih ostataka. Dodatno se može primijeniti tretman plazmom ili UV-ozonom, pri kojem se djelovanjem reaktivnih vrsta uklanjaju preostala organska onečišćenja te modificira kemijski sastav površine.⁸⁷ Takav tretman u pravilu povećava površinsku energiju i poboljšava močenje supstrata otopinom, čime se olakšava ravnomjerno nanošenje materijala.^{87,88} Nakon pripreme, određeni volumen otopine nanosi se izravno na površinu supstrata pomoću pipete. Nakon nanošenja, kap se spontano širi po površini zbog neravnoteže površinskih napetosti na granicama otopina–podloga, otopina–zrak i zrak–podloga, što omogućuje formiranje filma.⁸⁴⁻⁸⁶ U toj je fazi oblik tekućeg sloja određen je ravnotežom između močenja supstrata i viskoznih svojstava otopine. Na dobro močivim površinama otopina se ravnomjerno razlijeva, dok se na slabije močivim supstratima mogu pojaviti lokalna zadržavanja i neuniformnosti u debljini.^{89,90} S vremenom dolazi do isparavanja otapala, pri čemu se koncentracija otopljene tvari postupno povećava sve do formiranja čvrstog filma.⁹¹



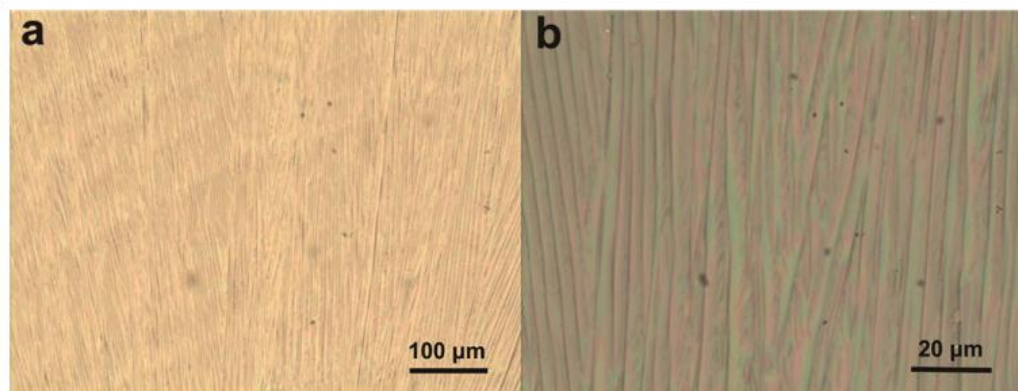
Slika 23. Shematski prikaz metode kapljice. Preuzeto iz reference 86.

Jedna od ključnih karakteristika ove metode je razvoj gradijenta koncentracije unutar tekuće kapi tijekom isparavanja. Budući da se rubni dijelovi kapi brže suše zbog veće izloženosti zraku,

unutar kapi nastaju konvekcijski tokovi poznati kao Marangonijevi tokovi, koji značajno utječu na konačnu morfologiju filma.⁹² Marangonijevi tokovi često dovode do redistribucije otopljene tvari prema rubovima, što rezultira tzv. „*coffee-ring*” efektom, odnosno nakupljanjem materijala na rubu kapljice i smanjenjem uniformnosti filma.⁹² Debljina i morfologija filma dobivenog ovom metodom ovise o više parametara, uključujući početnu koncentraciju otopine, volumen kapi, brzinu isparavanja otapala, temperaturu okoline te svojstva supstrata poput površinske energije i hrapavosti.^{84,86} Općenito, veće koncentracije i veći volumeni rezultiraju debljim filmovima, dok brže isparavanje pogoduje nastanku izraženijih neuniformnosti i strukturnih defekata.^{84-86,89-91} Kontrola ovih parametara ključna je za postizanje reproducibilnih rezultata, iako sama metoda inherentno pokazuje veću varijabilnost u odnosu na tehnike poput metode uranjanja ili metode nanošenja na rotirajuću podlogu.

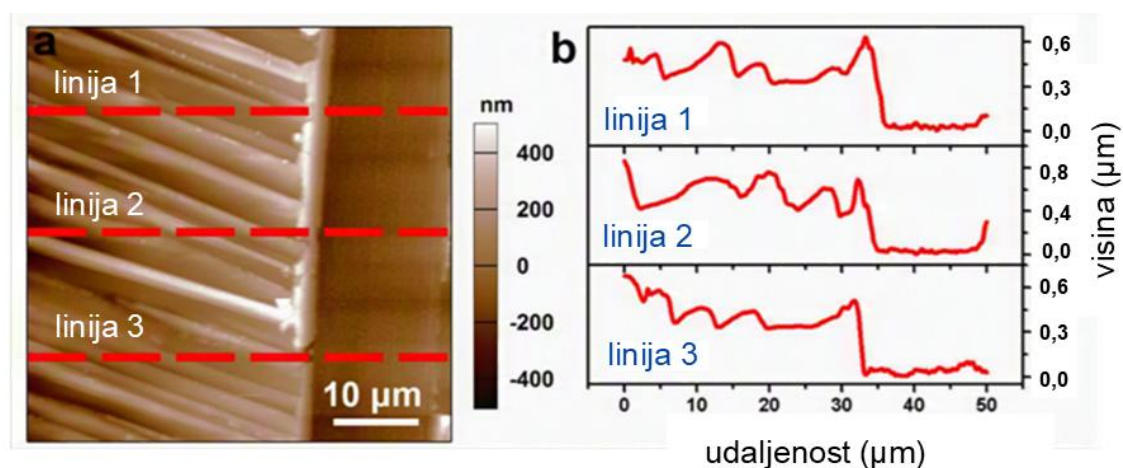
Unatoč ograničenjima u kontroli uniformnosti, metoda kapljice ima neke prednosti. Prije svega, omogućuje jednostavnu pripravu filmova bez potrebe za složenom opremom, što je čini prikladnom za preliminarna ispitivanja materijala.^{87,88} Također je pogodna za materijale osjetljive na mehanička opterećenja ili smične sile, budući da ne uključuje rotaciju ni prisilno razmazivanje otopine.^{87,88} Zbog toga se često primjenjuje u istraživanjima organskih materijala, nanočestica, polimera i kompozita, kao i u pripremi uzoraka za optička, električna i strukturna mjerenja.^{87,93} Glavna ograničenja metode odnose se na slabiju kontrolu debljine filma, pojavu neuniformnosti te snažan utjecaj uvjeta isparavanja, što može dovesti do varijacija između uzoraka.^{87,94} Posebno izražen problem predstavlja „*coffee-ring*” efekt, koji može otežati dobivanje homogenih slojeva potrebnih za precizna mjerenja.^{92,94} Zbog toga se u nekim slučajevima primjenjuju dodatni postupci, poput kontroliranog sušenja ili nagiba supstrata, kako bi se poboljšala uniformnost filma. Sveukupno, metoda kapljice predstavlja jednostavnu i prilagodljivu tehniku priprave tankih filmova koja se može primijeniti na različite vrste otopina i supstrata. Metoda kapljice može biti korisna i za pripravu uzoraka namijenjenih različitim analitičkim mjerenjima. Tang i suradnici¹⁹ metodom kapljice pripravili su tankoslojne filmove perrenata s protoniranim 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanom, (H-DABCO)[ReO₄]. Homogena vodena otopina spoja koncentracije približno 0,054 mol dm⁻³ pripremljena je otapanjem spoja u deioniziranoj vodi pri sobnoj temperaturi uz blago miješanje do potpunog otapanja. Otopina je potom nanosena na staklene supstrate prevučene vodljivim slojem indijeva kositrova oksida (ITO). Nakon nanošenja supstrati su održavani pri kontroliranoj temperaturi od 323 K, čime je omogućeno postupno isparavanje otapala i

kristalizacija spoja. Tijekom sušenja formirani su kontinuirani filmovi sastavljeni od gusto pakiranih igličastih kristala (slika 24), što upućuje na anizotropni rast kristala tijekom isparavanja otapala.



Slika 24. Snimke filma (H-DABCO)[ReO₄] na supstratu ITO dobivene polarizacijskim mikroskopom pri različitim povećanjima. Preuzeto i dorađeno iz reference 19.

Debljina pripremljenog filma određena je mikroskopijom atomskih sila mjerenjem visinske razlike između površine filma i nepokrivenog dijela supstrata. Visinski profili određeni su duž triju linija na prijelazu između filma i supstrata (slika 25a), pri čemu izmjerena visinska razlika odgovara debljini filma. Na temelju dobivenih profila (slika 25b) utvrđena je debljina filma od približno 600 nm.¹⁹



Slika 25. Određivanje debljine filma (H-DABCO)[ReO₄] mikroskopijom atomskih sila: a) topografska AFM-snimka prijelaza između filma i supstrata s označenim linijama duž kojih su provedena mjerenja i b) pripadajući visinski profili korišteni za određivanje debljine filma.

Preuzeto i prilagođeno prema referenci 19.

2.7.2. Metoda uranjanja

Metoda uranjanja (engl. *dip-coating*) jedna je od važnih tehnika pripreme tankih filmova i funkcionalnih premaza.⁹⁵⁻⁹⁷ Temelji se na uranjanju supstrata u otopinu koja sadrži željeni materijal, nakon čega se supstrat kontroliranom brzinom izvlači iz otopine. Tijekom izvlačenja na površini supstrata zaostaje tanki sloj otopine iz kojeg nakon isparavanja otapala nastaje čvrsti film. Zbog jednostavne izvedbe, mogućnosti oblaganja supstrata različitih oblika i dimenzija te kontrole svojstava nastalog filma, metoda uranjanja široko se primjenjuje za pripremu različitih funkcionalnih tankih filmova i prevlaka.⁹⁸

Proces pripreme obuhvaća nekoliko uzastopnih koraka: uranjanje supstrata u otopinu, zadržavanje u otopini tijekom određenog vremena, kontrolirano izvlačenje te sušenje nastalog sloja. Na svojstva dobivenog filma pritom utječu procesni parametri poput brzine izvlačenja, vremena zadržavanja supstrata u otopini, svojstava otopine te uvjeta isparavanja otapala. U nekim se slučajevima uzorci nakon nanosa filma dodatno termički obrađuju kako bi se poboljšala kristalna struktura, adhezija ili mehanička stabilnost premaza.⁹⁵⁻⁹⁹ Osim brzine izvlačenja supstrata, na svojstva i debljinu dobivenog filma utječu viskoznost, površinska napetost te gustoća otopine.⁹⁹⁻¹⁰² Općenito, povećanjem brzine izvlačenja ili viskoznosti otopine povećava se količina tekućine koja zaostaje na površini, što rezultira debljim filmom. Međutim, pri vrlo velikim brzinama mogu se pojaviti neravnomjernosti i defekti na površini filma, pa je za dobivanje homogenih filmova potrebno pažljivo optimizirati uvjete.

Ovisnost debljine filma o procesnim parametrima opisuje Landau–Levich–Derjaguin (LLD) model (jednadžba 2), koji predstavlja temeljnu teorijsku osnovu za razumijevanje nastanka filma metodom uranjanja.^{97,103} Prema ovom modelu, debljina vlažnog filma određena je ravnotežom između viskoznih sila koje povlače tekućinu uz podlogu i površinske napetosti koja nastoji minimizirati zakrivljenost slobodne površine:

$$h = c \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

U ovoj jednadžbi oznaka h predstavlja debljinu vlažnog filma, η dinamičku viskoznost otopine, U brzinu izvlačenja podloge, γ površinsku napetost tekućine, ρ gustoću otopine, a g gravitacijsko ubrzanje. Konstanta c povezana je sa zakrivljenošću dinamičkog meniskusa te predstavlja svojstvo otopine i uvelike ovisi o njezinim reološkim svojstvima, a za većinu tekućina iznosi približno 0,8. Jednadžba pokazuje da debljina filma raste s povećanjem brzine

izvlačenja i viskoznosti otopine. Pri vrlo malim brzinama izvlačenja, može doći do odstupanja od klasičnog režima LLD. U tom području proces nanošenja premaza više nije dominantno određen hidrodinamičkim tokom tekućine, već značajnu ulogu preuzima isparavanje otapala. Takav način često se opisuje kao kapilarni ili evaporacijski režim, pri čemu procesi sušenja imaju znatan utjecaj na konačnu debljinu i morfologiju filma.^{95,97-99}

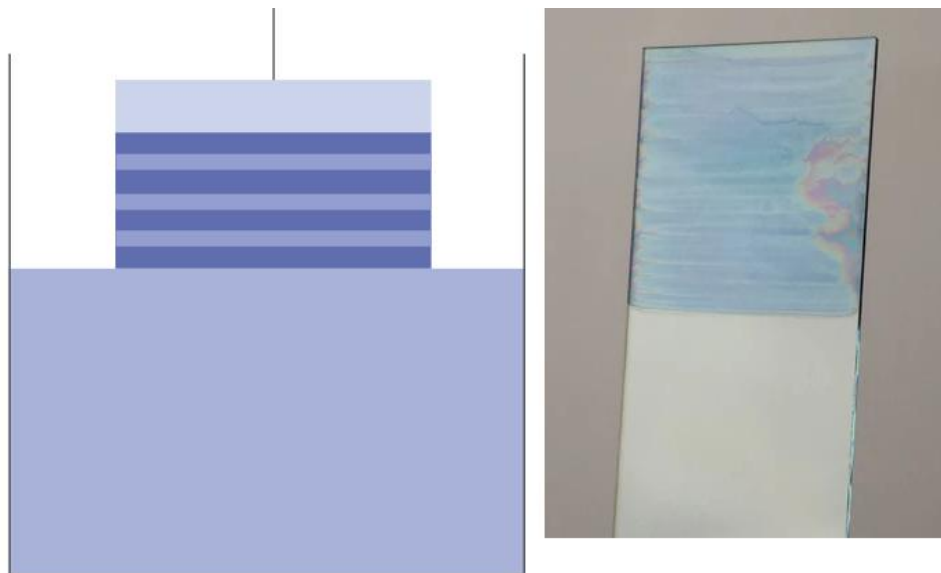
Za izvođenje postupka koriste se uređaji za uranjanje (engl. *dip-coaters*) (slika 26),⁹⁷ koji omogućuju preciznu kontrolu brzine uranjanja i izvlačenja supstrata. Suvremeni sustavi opremljeni su programiranim motorima i digitalnim upravljanjem, što omogućuje definiranje brzine gibanja, vremena zadržavanja u otopini te broja ciklusa uranjanja.⁹⁷ Takva je precizna kontrola procesa ključna za postizanje dobre reproducibilnosti i željenih svojstava tankih filmova.



Slika 26. Primjer uređaja za metodu uranjanje. Preuzeto iz reference 97.

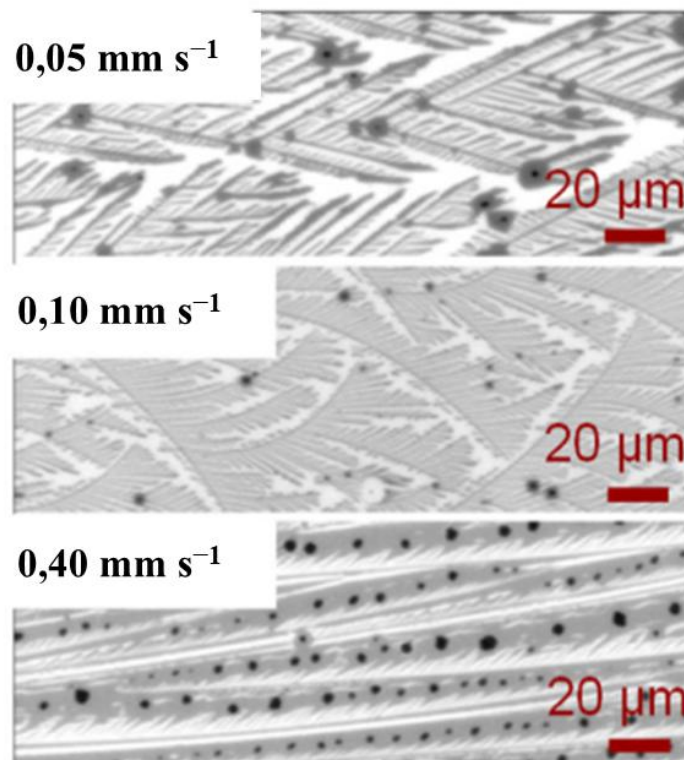
Glavne prednosti metode uranjanja su jednostavnost izvedbe, mogućnost pripreme homogenih premaza na različitim vrstama supstrata te relativno niski troškovi opreme.^{97,104,105} Metoda se može primijeniti na staklene, metalne, keramičke i polimerne supstrate, kao i na složenije geometrije poput vlakana i cijevi.⁹⁵ Dodatna prednost je mogućnost povećanja debljine filma ponavljanjem više uzastopnih ciklusa uranjanja. Glavna ograničenja metode uranjanja uključuju osjetljivost na uvjete sušenja, ograničenu preciznost kontrole debljine na nanoskali,

te pojavu neuniformnosti i defekata uzrokovanih gravitacijskim efektima i nestabilnostima tijekom isparavanja otapala (slika 27).^{97,106,107}



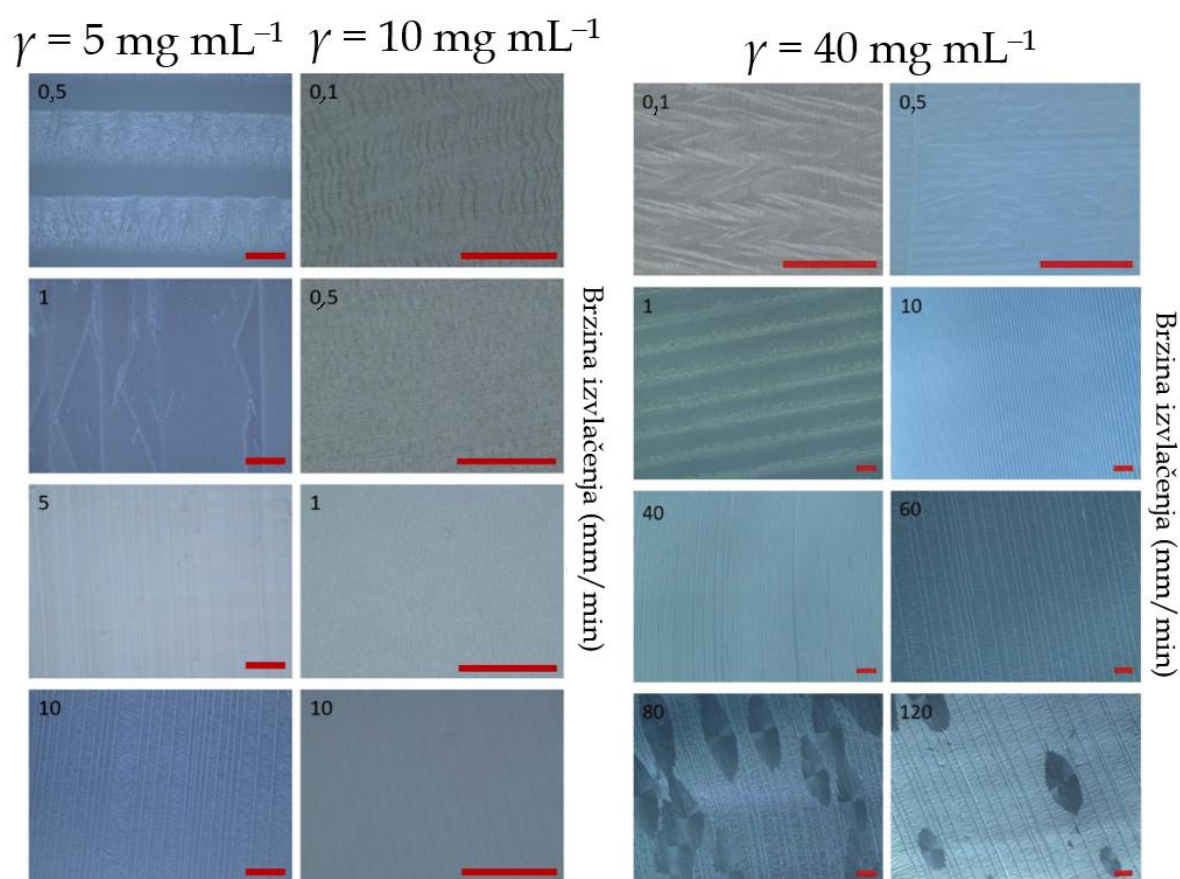
Slika 27. Prikaz defekata u filmu pri malim brzinama izvlačenja. Preuzeto iz reference 97.

Osim na debljinu filma, procesni parametri metode uranjanja, poput brzine uranjanja i izvlačenja supstrata, vremena njegova zadržavanja u otopini te koncentracije i viskoznosti otopine, značajno utječu na morfologiju površine, homogenost sloja i razvoj mikrostrukture tijekom sušenja.^{95-99,104-107} Kod metaloorganskih prekursorskih otopina dodatno su važni uvjeti isparavanja otapala i naknadne toplinske obrade, koji utječu na raspodjelu prekursora te u konačnici na kristalnu strukturu i funkcionalna svojstva dobivenog filma. U pripravi metaloorganskih feroelektričnih tankih filmova metoda uranjanja često se koristi zbog relativno dobre kontrole debljine sloja, dobre homogenosti premaza i jednostavne prilagodbe procesnih parametara. Wang i suradnici⁹⁵ ističu da se povećanjem brzine izvlačenja mijenja dominantni mehanizam prijenosa mase, što se odražava na morfologiji filma kroz prijelaz iz difuzijsko/kapilarnog u viskozni režim rasta. Kao posljedica toga, dolazi do formiranja izduženijih struktura te smanjenja lateralne razgranatosti i lokalne neuniformnosti (slika 28).



Slika 28. Snimke monoslojnih mikrotraka organskog poluvodiča 2,7-diheksil-ditieno[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofena (DTBBDT-C6) na silicijskom supstratu, dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) pri različitim brzinama izvlačenja supstrata iz otopine. Tamna područja odgovaraju mikrotrakama DTBBDT-C6, a svijetla područja površini silicijskog supstrata. Skala iznosi 20 μm. Preuzeto i dorađeno iz reference 95 i 108.

Butkevich i suradnici¹⁰⁹ pokazali su da koncentracija otopine i brzina izvlačenja supstrata značajno utječu na morfologiju tankih filmova. Promjene morfologije i prostorne raspodjele različito orijentiranih molekulskih domena na mikrometarskoj skali praćene su polarizacijskom optičkom mikroskopijom. Promjenom koncentracije otopine i brzine izvlačenja uočene su razlike u kontinuiranosti filma i raspodjeli materijala po površini supstrata, pri čemu odgovarajući uvjeti depozicije omogućuju postizanje ujednačenije morfologije filma (slika 29).¹⁰⁹



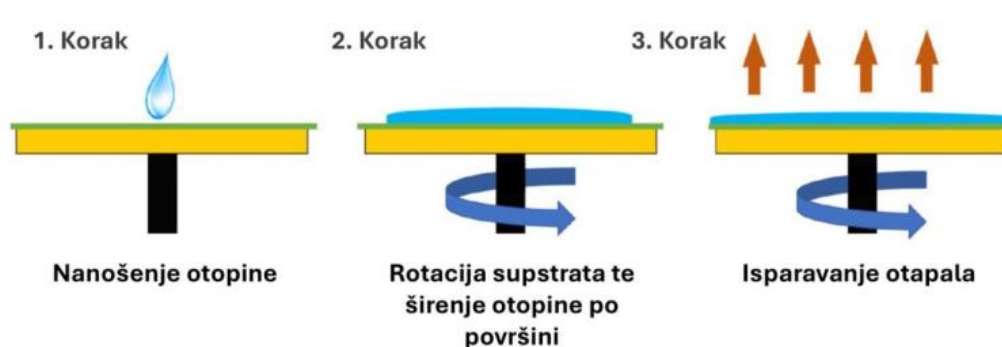
Slika 29. Snimke morfologije tankih filmova *N,N',N''*-trioktilbenzen-1,3,5-trikarboksamida (BTA-C₈) dobivene polarizacijskom optičkom mikroskopijom. Filmovi su pripremljeni metodom uranjanja iz otopina BTA-C₈ u kloroformu masenih koncentracija 5, 10 i 40 mg mL⁻¹, što odgovara množinskim koncentracijama od približno 0,009, 0,018 i 0,074 mol dm⁻³.

Skala na svim snimkama iznosi 100 μm. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 109.

2.7.3. Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu

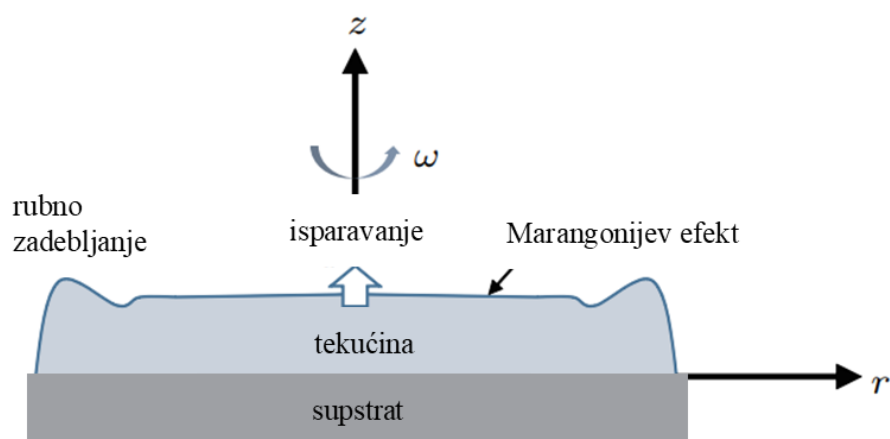
Metoda nanošenja na rotirajuću podlogu (engl. *spin-coating*) jedna je od najčešće korištenih tehnika pripreme tankih filmova iz otopine, a temelji se na djelovanju centrifugalne sile na supstrat.^{105,110} Tijekom procesa supstrat se postavlja na rotirajuće postolje i vrti velikom brzinom, pri čemu se na njegovu površinu nanosi otopina željenog materijala za depoziciju. Otopina se može dodati prije početka rotacije, a tijekom vrtnje dolazi do njezina ravnomjernog širenja i uklanjanja viška otopine s površine supstrata. Istodobno dolazi do intenzivnog isparavanja otapala, što rezultira postupnim povećanjem koncentracije otopljene tvari i konačnim formiranjem tankog filma.^{105,110} Shematski prikaz procesa pripreme filma metodom nanošenja na rotirajuću podlogu prikazan je na slici 30. Za postizanje uniformnog filma

potrebno je supstrat pravilno postaviti u središte rotirajućeg nosača, tako da njegova površina bude okomita na os rotacije.



Slika 30. Prikaz pripreve tankog filma metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. Slika je preuzeta i dorađena iz reference 105.

Na debljinu i svojstva dobivenih filmova utječe niz parametara, uključujući viskoznost otopine, koncentraciju otopljenog tvari, površinsku napetost, brzinu sušenja, brzinu vrtnje (izraženu u okretajima u minuti ili sekundi), ubrzanje do zadane brzine te ukupno vrijeme vrtnje.^{105,110-114} Općenito, povećanjem brzine vrtnje smanjuje se debljina filma jer se višak otopine učinkovitije uklanja s površine supstrata. Osim uvjeta pripreve, na uniformnost dobivenog filma značajno utječu veličina i geometrija supstrata. Na rubovima supstrata može doći do nakupljanja materijala i povećanja debljine filma, odnosno pojave rubnog zadebljanja (engl. *edge-bead effect*), koje nastaje kao posljedica međudjelovanja raspodjele otopine po površini supstrata, površinske napetosti i procesa isparavanja otapala (slika 31).¹¹¹⁻¹¹⁴ Takva neuniformnost može biti izraženija pri većoj viskoznosti otopine, zbog otežanog razlijevanja i uklanjanja viška materijala tijekom rotacije. Povećanjem viskoznosti smanjuje se pokretljivost otopine po površini supstrata, što može rezultirati većom debljinom filma i izraženijim lokalnim razlikama u njegovoj debljini.



Slika 31. Shematski prikaz nastajanja tankog filma na čvrstoj podlozi, pod utjecajem isparavanja, Laplaceova tlaka i Marangonijeva efekta te nastanka rubnog zadebljanja filma.

Preuzeto i doradeno iz reference 113.

Glavni nedostatak ove metode jesu veliki gubici materijala, budući da približno 90 % otopine nanese na površinu supstrata tijekom procesa bude odbačeno centrifugalnim djelovanjem te završava na stijenkama uređaja za nanošenje na rotirajuću podlogu. Zbog toga je metoda vrlo pogodna za laboratorijsku pripravu tankih filmova, ali je manje pogodna za industrijsku proizvodnju velikog opsega.¹⁰⁵ S druge strane, prednosti metode uključuju jednostavnost izvedbe, kratko vrijeme pripreve, dobru reproducibilnost te mogućnost dobivanja homogenih filmova kontrolirane debljine.¹⁰⁵



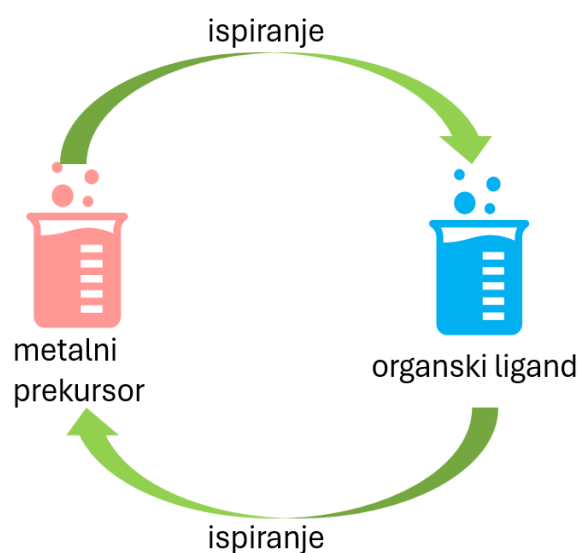
Slika 32. Uređaj za nanošenje na rotirajuću podlogu.

Osim parametara samog procesa depozicije, odgovarajuća priprema i čišćenje površine supstrata važni su za postizanje kvalitetnih i reproducibilnih tankih filmova. Han i suradnici¹¹⁵ prije nanošenja filma molekulskog feroelektrika $(\text{HA}_2)(\text{EA}_2)[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$, gdje HA označava *n*-heksilamonij, a EA etilamonij na fleksibilne supstrate od polietilen-naftalata (PEN) prevučene vodljivim slojem indijeva kositrova oksida (ITO), proveli su proces čišćenja supstrata koji je uključivao tretman UV-ozon. To je postupak u kojem se djelovanjem ultraljubičastog zračenja u prisutnosti kisika stvaraju reaktivne kisikove vrste koje uklanjaju organske površinske nečistoće i povećavaju hidrofilnost površine. Takva obrada poboljšava močenje površine otopinom i pogoduje ravnomjernom formiranju filma. Nakon pripreme supstrata filmovi molekulskog feroelektrika $(\text{HA}_2)(\text{EA}_2)[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ nanoseni su metodom nanošenja na rotirajuću podlogu pri brzini rotacije od 3000 okretaja u minuti.¹¹⁵ Daljnom termičkom obradom tako dobivenih filmova dobiveni su filmovi čija je orijentacija približno paralelna slojevitoj perovskitnoj strukturi. Feroelektrično ponašanje pripremljenih filmova potvrđeno je mjerenjem spontane polarizacije u ravnini filma, čija vrijednost iznosi $1,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Za spoj $(\text{HA}_2)(\text{EA}_2)[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ koji pripada skupini 2D višeslojnih hibridnih perovskita utvrđeno je postojanje osam ekvivalentnih smjerova spontane polarizacije.

2.7.4. Ostale metode priprave filmova

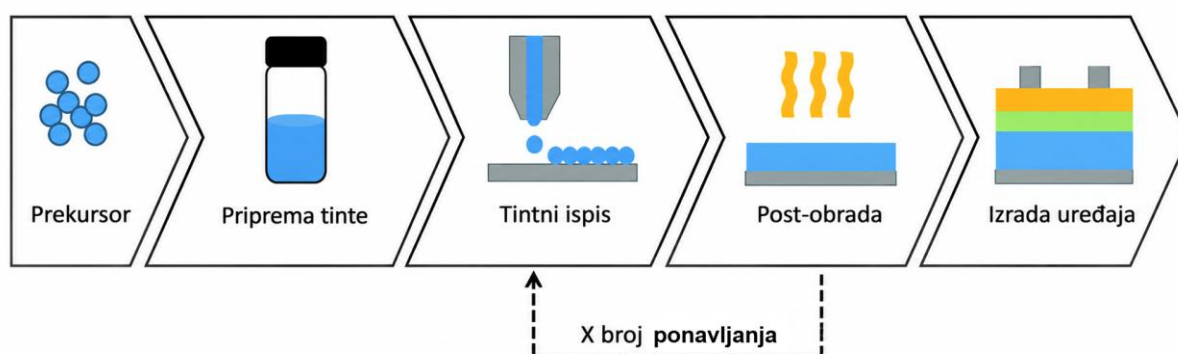
Uz već opisane otopinske metode depozicije, u istraživanjima se koriste i brojne druge tehnike za pripravu tankih filmova metaloorganskih materijala i feroelektrika. Iako ove metode u pravilu omogućuju višu razinu kontrole nad uniformnošću, debljinom i strukturnom organizacijom filma, one su istovremeno znatno kompleksnije, zahtijevaju skuplju i specijaliziranu opremu te su manje prikladne za brzo dobivanje funkcionalnih slojeva u ranim fazama istraživanja materijala. U tom smislu, prethodno opisane metode posebno su važne zbog svoje jednostavnosti, niskih troškova i mogućnosti relativno lakog skaliranja, što ih čini pogodnima za širok raspon eksperimentalnih uvjeta.^{105,116,117}

Metoda sloj-po-sloj (engl. *layer-by-layer*, LbL) temelji se na sekvencijalnom taloženju komplementarnih ili suprotno nabijenih komponenti, pri čemu se nakon svakog ciklusa formira pojedinačni sloj materijala (slika 33). Ovakav pristup omogućuje kontrolirano podešavanje debljine, sastava i arhitekture filma na nanometarskoj skali, što je posebno značajno za metaloorganske sustave i feroelektrike kod kojih su funkcionalna svojstva snažno povezana sa strukturnom organizacijom. Prednost LbL-metode očituje se u visokoj uniformnosti i mogućnosti preciznog inženjeringa slojeva, dok su njezina glavna ograničenja povezana s dugotrajnošću procesa, potrebom za višestrukim depozicijskim ciklusima te potencijalnim poteškoćama pri formiranju debljih, volumenski homogenih filmova.^{118,119}



Slika 33. Metoda priprave filma sloj-po-sloj.

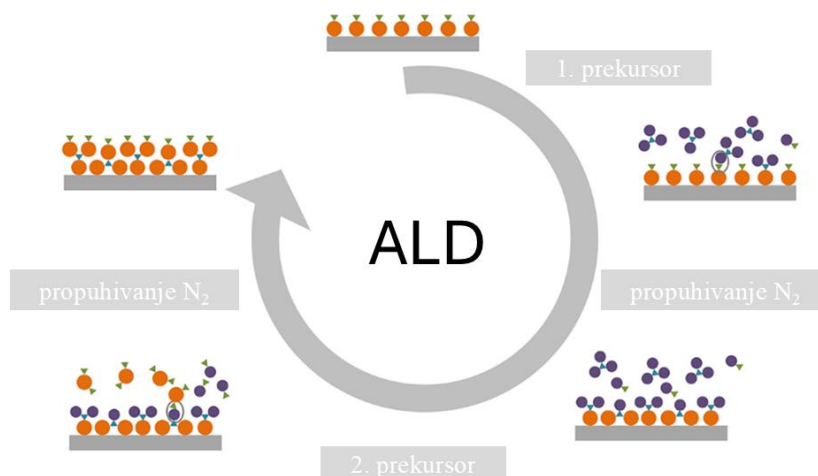
Tintni ispis (engl. *ink-jet printing*) digitalna je metoda depozicije u kojoj se kontrolirane mikropaljice otopine precizno nanose na definirane pozicije supstrata (slika 34).^{120,121} Ova tehnika omogućuje izradu kompleksnih uzoraka i višeslojnih struktura bez uporabe fizičkih maski, odnosno predložaka kojima se tijekom depozicije prostorno definiraju područja nanošenja materijala, što je čini posebno pogodnom za izradu funkcionalnih uređaja temeljenih na tankim filmovima, uključujući feroelektrične mikrostrukture i elemente za pohranu naboja. Prednost tintnog ispisa jest mogućnost preciznog i selektivnog nanošenja materijala uz računalno definiranje geometrije uzorka, čime se omogućuje jednostavna prilagodba dizajna bez izrade novih fizičkih predložaka. S druge strane, glavna ograničenja metode povezana su s potrebom za strogom optimizacijom reoloških svojstava otopine i preciznim usklađivanjem brojnih procesnih parametara, kao što su stvaranje i izbacivanje kapljica, njihovo širenje i sušenje na supstratu. Dodatno ograničenje predstavlja relativno niska brzina izrade, osobito pri obradi velikih površina i pripravi višeslojnih struktura.^{126,127}



Slika 34. Prikaz priprave filma pomoću tintnog ispisa. Preuzeto i doradeno iz reference 121.

Depozicija atomskih slojeva (engl. *atomic layer deposition*, ALD) metoda je taloženja tankih filmova koja se temelji na uzastopnim, samoograničavajućim površinskim reakcijama plinovitih prekursora.^{111,112,122} Odvajanjem pojedinih reakcija u zasebne korake omogućuje se kontrolirani rast filma na atomskoj razini, pri čemu se debljina sloja precizno određuje brojem provedenih ciklusa ALD (slika 35). Glavne prednosti metode su izvrsna kontrola debljine i sastava filma, visoka uniformnost te izrazita konformnost prevlake, što omogućuje taloženje i na strukturama složene geometrije i velikog omjera dimenzija. Dodatna je prednost mogućnost priprave širokog raspona materijala i primjene u različitim područjima nanotehnologije. S druge strane, zbog sekvencijalnog provođenja reakcijskih ciklusa ALD karakterizira relativno niska

brzina taloženja, dok izbor procesa može biti ograničen dostupnošću odgovarajućih prekursora i uvjetima potrebnima za ostvarivanje samoograničavajućih površinskih reakcija.¹²²



Slika 35. Postupak provođenja metode depozicija atomskih slojeva. Preuzeto i doradeno iz reference 123.

Unatoč prednostima ovih tehnika u pogledu kontrole strukture i morfologije, metoda uranjanja, metoda nanošenja na rotirajuću podlogu te metoda kapljice i dalje ostaju prikladne metode u istraživanju anorgansko-organskih i feroelektričnih tankih filmova. Njihova glavna prednost proizlazi iz jednostavne izvedbe, niskih troškova i brze implementacije, što ih čini posebno pogodnima za inicijalna ispitivanja materijala i optimizaciju sastava prije prelaska na kompleksnije depozicijske metode.^{105,116,117}

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Korištene kemikalije i reagensi:

- cinhoninijev klorid dihidrat ($(H-Cn)Cl \cdot 2H_2O$, 85 %), Sigma-Aldrich
- kobaltov(II) klorid heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 98 %), Alfa Aesar
- 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan ($C_6H_{12}N_2$, DABCO), Alfa Aesar
- jodometan (CH_3I , 96 %), Thermo Scientific Chemicals
- 1-azabiciklo[2.2.2]oktan-3-on hidroklorid, $((H(O)ABCO)Cl$, 99 %), Alfa Aesar
- dimetilformamid ($HCON(CH_3)_2$, DMF, 99,8 %), Sigma-Aldrich
- dietil-eter ($(C_2H_5)_2O$, 97 %), Kefo
- etanol (C_2H_5OH , 98 %), Gram-mol
- aceton ($(CH_3)_2CO$, 98 %), J.T. Baker
- metanol (CH_3OH , 99,8 %), Fisher Scientific
- acetonitril (CH_3CN , 99,9 %), Fisher Scientific
- etil-acetat ($CH_3COOCH_2CH_3$, $\geq 99,5\%$), Merck
- srebrna pasta, SPI

Pripravljeni reagensi:

- bezvodni kobaltov(II) klorid ($CoCl_2$), pripravljen termičkom obradom $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ pri 393 K
- kobaltov(II) klorid dihidrat ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$), pripravljen termičkom obradom $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ pri 373 K
- 1-metil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijev jodid ($(M-DABCO)I$), pripravljen je prema prethodno opisanom literaturnom postupku¹²⁴ reakcijom 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana (DABCO) i metil-jodida (CH_3I) u etil-acetatu

Supstrati za pripravu tankih filmova:

- supstrati Si(100) *p*-tipa, (100) orijentacije, dopirani borom, jednostrano polirani, promjera 10 cm, debljine $525 \pm 20 \mu m$, Siegert Wafer GmbH
- stakleni supstrati sa slojem indij-kositrovog oksida (ITO), Ossila BV
- ultraravno kvarcno staklo, Ossila BV
- polipropilenske folije

3.1. Priprava spojeva

3.1.1. *Sinteza kompleksne soli (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O*

Hidrat kompleksne soli (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O je pripravljen mehanokemijskom sintezom provedenom pomoću mlinu Retsch MM 400 pri frekvenciji od 25 Hz, u ahatnim posudama za mljevenje volumena 5 mL, koristeći jednu ahatnu kuglicu promjera 7 mm. Polazni reaktanti (H-(O)ABCO)Cl ($m = 64$ mg, $n = 0,4$ mmol) i CoCl₂·2H₂O ($m = 33$ mg, $n = 0,2$ mmol) pomiješani su i mljeveni 30 minuta, čime je dobiven spoj (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O.

3.1.2. *Sinteza kompleksne soli (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]*

Kompleksna sol (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄] pripravljena je mehanokemijskom sintezom pomoću mlinu Retsch MM 400 pri frekvenciji od 25 Hz, u ahatnim posudama za mljevenje volumena 5 mL, koristeći jednu ahatnu kuglicu promjera 7 mm. Polazni reaktanti (H-(O)ABCO)Cl ($m = 64$ mg, $n = 0,4$ mmol) i bezvodni CoCl₂ ($m = 26$ mg, $n = 0,2$ mmol) pomiješani su i mljeveni 30 min pri čemu je dobiven spoj (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄].

3.1.3. *Sinteza kompleksnog spoja [CoCl₃(Cn)]*

Kompleksni spoj [CoCl₃(Cn)] dobiven je tako da su polazni reaktanti CnCl·2H₂O ($m = 92$ mg, $n = 0,25$ mmol) i CoCl₂ ($m = 65$ mg, $n = 0,50$ mmol) otopljeni u metanolu, nakon čega su dobivene otopine pomiješane. Dobiven je produkt u skladu sa stehiometrijskim omjerom reaktanata. Tijekom stajanja reakcijske smjese, unutar 24 sata, formirali su se plavi, prizmatični monokristali kompleksa cinhoninijevatrikloridokobalta(II), [CoCl₃(Cn)].

3.1.4. Sinteza α -polimorfa kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

α -polimorf kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pripremljen je mehanokemijskom sintezom. Sinteza je provedena u ahatnoj posudi za mljevenje s ahatnim tučkom. U posudu su dodani (M-DABCO)I ($m = 25,4$ mg, $n = 0,10$ mmol) i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 23,7$ mg, $n = 0,10$ mmol), nakon čega je reakcijska smjesa mljevena jednu minutu. Dobiven je α -polimorf kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Plavi prizmatični jedinični kristali α -polimorfa dobiveni su prekrizalizacijom iz otopine etanola uz dodatak acetona.

3.1.5. Sinteza β -polimorfa kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

β -polimorf kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pripremljen je otopinskom sintezom. Metanolna otopina ($V = 1,5$ mL) polaznog reaktanta (M-DABCO)I ($m = 66$ mg, $n = 0,26$ mmol) i metanolna otopina ($V = 0,5$ mL) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 30$ mg, $n = 0,13$ mmol) su pomiješane, te je reakcijska smjesa ostavljena stajati pri sobnim uvjetima. Polaganim isparavanjem otapala dobiveni su plavi štapičasti jedinični kristali β -polimorfa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$.

3.1.6. Priprava γ -polimorfa kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

γ -polimorf kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pripremljen je zagrijavanjem prethodno pripremljenog α - odnosno β -polimorfa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Zagrijavanjem α -polimorfa pri 505 K, odnosno β -polimorfa pri 488 K, u trajanju od 30 minuta dobiven je γ -polimorf $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. U oba slučaja dobiveni γ -polimorf ostao je stabilan nekoliko sati nakon hlađenja na sobnu temperaturu.

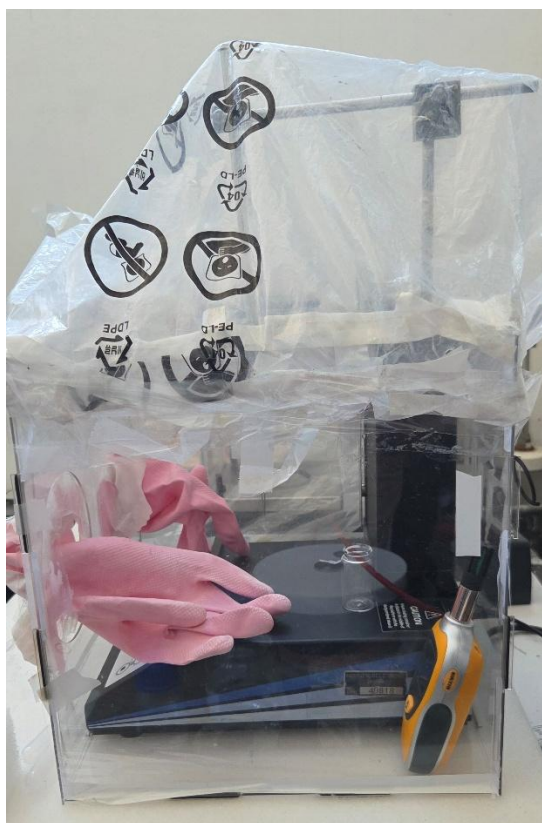
3.1.7. Priprava kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$

Kompleksni spoj $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ pripremljen je sintezom iz otopine. (MDABCO)I ($m = 66$ mg, $n = 0,26$ mmol) otopljen je uz miješanje u smjesi acetona ($V = 1,5$ mL) i dimetilformamida (DMF, $V = 0,5$ mL) pri sobnim uvjetima do nastanka bistre otopine. U zasebnoj posudi $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 30$ mg, $n = 0,13$ mmol) otopljen je u etanolu ($V = 0,5$ mL), pri čemu je dobivena homogena plava otopina. Otopina kobaltovog(II) klorida pomiješana je s otopinom (M-DABCO)I, pri čemu je odmah došlo do taloženja kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$. Plavi prizmatični jedinični kristali $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ dobiveni su prekrizalizacijom iz smjese acetona i DMF-a.

3.2. Priprava tankih filmova

3.2.1. Priprava tankih filmova $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$

Za pripravu tankih filmova kompleksne soli $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$ prethodno priređeni kristali spoja ($m = 27$ mg) otopljeni su u smjesi metanola (3 mL) i acetonitrila (3 mL), dajući otopinu poznate koncentracije ($c = 0,01$ mol dm⁻³). Tanki filmovi pripremljeni su metodom uranjanja pomoću uređaja za metodu uranjanja (Dip Coater L2006A1, Ossila) pri brzini izvlačenja od 50 mm s⁻¹ na supstratima Si(100) i ITO-staklo, u komori s kontroliranom relativnom vlagom (engl. *relative humidity*, RH) (slika 36) od 30 % pri 293 K. Po završetku depozicijskog procesa, svježe pripremljeni filmovi preneseni su na grijaću ploču zagrijanu pri 343 K radi dovršetka procesa sušenja i kondenzacije.



Slika 36. Komora za kontrolu relativne vlage.

3.2.2. Priprava tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$

Za pripravu tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ prethodno priređeni kristali spoja ($m = 27$ mg) otopljeni su u smjesi otapala metanol (3 mL) i acetonitril (3 mL), što je dalo otopinu koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Tanki filmovi pripremljeni su metodom uranjanja na supstratima Si(100), ITO-staklo, ultraravnom kvarcu (komercijalna staklena ultra ravna podloga, presvučena slojem sintetskog kvarca (SiO_2) debljine 20 nm; pogodna za pripravu i karakterizaciju tankih filmova, posebice za mjerenja apsorpcijskih i fotoluminiscencijskih spektara) i polipropilenskim folijama, u komori s kontroliranom vlagom. Tijekom depozicije filmova varirani su različiti parametri, uključujući brzinu izvlačenja (30 i 1 mm s^{-1}), relativnu vlagu ($\text{RH} = 5, 20$ i 45%), temperaturu komore (293 ili 302 K).

3.2.3. Priprava tankih filmova α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

Tanki filmovi polimorfa α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pripremljeni su metodom uranjanja. Za pripravu filmova priređena je prekursorska otopina koja je sadržavala (M-DABCO)I ($m = 15,24$ mg) otopljen u metanolu (1,5 mL) i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 14,27$ mg) također otopljen u metanolu (1,5 mL). Dobivene dvije otopine zatim su pomiješane, čime je dobivena homogena otopina konačne koncentracije $c = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Filmovi su pripremljeni pri brzini izvlačenja 30 mm s^{-1} te su dobiveni u uvjetima brzog isparavanja otapala, bilo zagrijavanjem supstrata pri 333 K nakon nanošenja otopine ili provođenjem postupka uranjanja u izrazito suhim uvjetima ($\text{RH} < 1 \%$).

3.2.4. Priprava tankih filmova β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

Tanki filmovi polimorfa β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pripremljeni su metodom uranjanja u uvjetima kontrolirane vlažnosti. Prekursorska otopina pripravljena je otapanjem $30,7$ mg polimorfa β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ u metanolu (4,0 mL), čime je dobivena otopina koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Otopina je prije procesa depozicije filtrirana (otopina se propusti kroz membranske filtere s veličinom pora od $0,2 \mu\text{m}$) kako bi se uklonile moguće nečistoće. Metoda uranjanja provedena je pri brzini izvlačenja od 50 mm s^{-1} . Tijekom sušenja relativna vlažnost održavana je u rasponu 5 – 10% , čime je omogućeno ravnomjernije isparavanje otapala i kontinuirano formiranje filma. Osim toga, filmovi polimorfa β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ s promijenjenom preferiranom kristalografskom orijentacijom dobiveni su i metodom nanošenja na rotirajuću podlogu pomoću uređaja Spin-coater SCC-200, KLM. Nanošenje je provedeno pri brzini vrtnje od 25 okretaja po sekundi (25 rps) tijekom 30 s .

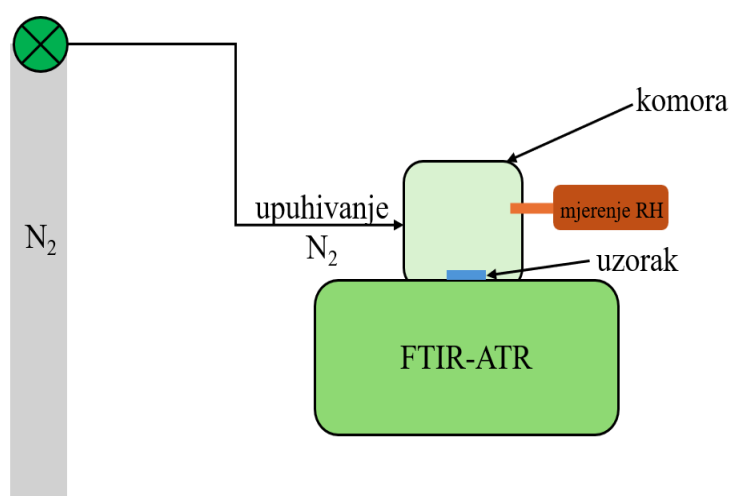
3.2.5. Priprava tankih filmova γ -[CoCl₂I(M-DABCO)]

Tanki filmovi polimorfa γ -[CoCl₂I(M-DABCO)] dobiveni post-depozicijskim termičkim tretmanom, odnosno zagrijavanjem prethodno priređenih tankih filmova polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)]. Pri zagrijavanju iznad 483 K, polimorf β prolazi transformaciju u čvrstom stanju u polimorf γ . Dobiveni polimorf γ -[CoCl₂I(M-DABCO)] nakon hlađenja na sobnu temperaturu ostaje stabilan duže vrijeme, te postepeno (kroz tjedne) prelazi natrag u polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)].

3.3. Metode karakterizacije priređenih spojeva

3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Svi pripremljeni spojevi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom uz primjenu metode prigušene totalne refleksije (FTIR-ATR). Spektri su snimljeni na spektrometru PerkinElmer FT-IR Frontier opremljenom dijamantnim ATR nastavkom, u području valnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ pri spektralnoj rezoluciji od 4 cm⁻¹. Mjerenja FTIR-ATR u ovisnosti o relativnoj vlažnosti provedena su *in situ* korištenjem komore s mogućnošću protoka plinovitog dušika ili vlažnog zraka te uređajem za mjerenje relativne vlažnosti (slika 37). Također, provedena su mjerenja i u transmisijskom načinu rada pri promjenjivom temperaturnom području 295–500 K. Za mjerenja u transmisijskom načinu rada uzorci su pripremljeni nanošenjem tankog sloja uzorka metodom kapljice iz metanolne otopine na NaCl pastilu (provela dr.sc. Glorija Medak Spahić, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB). Za obradu i analizu spektara korišteni su programi *Spectrum v10.6.1* i *OriginPro 2018*.



Slika 37. Eksperimentalni postav za mjerenje *in situ* spektara ATR-FTIR u ovisnosti o relativnoj vlažnosti.

3.3.2. Elektronska spektroskopija

Elektronski spektri u čvrstom stanju snimljeni su u refleksijskom načinu rada na spektrofotometru Shimadzu UV-Vis-NIR UV-3600 opremljenom integriranom sferom, u valnom području od 300 do 1500 nm. Barijev sulfat korišten je kao standard. Mjerenja su provedena nanošenjem praškastih uzoraka na nosač od barijeva sulfata. UV/Vis apsorpcijski spektri otopine za metodu uranjanja i tako pripravljenog tankog filmove također su snimljeni na istom spektrofotometru. Spektri otopina zabilježeni su u transmisijском načinu rada koristeći kvarcne kivete optičkog puta 1 cm, pri čemu je kao referenca korišteno čisto otapalo. Tanki filmovi dobiveni metodom uranjanja nanášeni su na prozirne supstrate (kvarc ili staklo), a referentni spektar snimljen je na čistom supstratu. Njihovi spektri snimani su u transmisijском načinu rada, a po potrebi su korištene integrirane sfere radi uključivanja difuzno reflektirane i transmitirane komponente zračenja. Emisijski i pobudni spektri *bulk* uzoraka i tankih filmova izmjereni su pomoću spektrofotometra Agilent Cary Eclipse. Za obradu i analizu spektara korišteni su programi *Spectrum v10.6.1* i *OriginPro 2018*.

3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Kristalografski podaci za spojeve $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$, $\alpha\text{-}[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i $\beta\text{-}[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ prikupljeni su na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy, korištenjem monokromatskog zračenja Cu-K α ($\lambda = 1,54179 \text{ \AA}$) pri sobnoj temperaturi 293 K dok je za $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ mjerenje provedeno i pri 100 K (mjerenja proveo dr. sc. Zoran Štefanić, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju, IRB). Za obradu izmjerenih intenziteta i numeričkih korekcija apsorpcije korišten je programski paket CrysAlis PRO.¹²⁵ Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korišten je skup programa WinGX.¹²⁶ Strukture su riješene direktnim metodama programom SIR2019,¹²⁷ a utočnjene prema metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 korištenjem programa SHELXL-2014/7.¹²⁸ Položaji vodikovih atoma određeni su iz razlike elektronske gustoće ili su postavljeni u idealizirane položaje. Program Platon¹²⁹ koristio se za izračun molekulskih geometrija i geometrija intermolekulskih kontakata, a za izradu slika molekulskih struktura i kristalnog slaganja korišten je program CCDC-Mercury.¹³⁰

3.3.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalu

Kvalitativna analiza metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalu (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Empyrean u refleksijskom načinu rada uz zračenje Cu-K α_1 ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Analizirana je čistoća faza te je napravljena identifikacija faza novopripređenih sustava (H-(O)ABCO) $_2$ [CoCl $_4$], (H-(O)ABCO) $_2$ [CoCl $_4$] $\cdot$ H $_2$ O, [CoCl $_3$ (Cn)], [CoCl $_3$ (M-DABCO)], α -, β - i γ -[CoCl $_2$ I(M-DABCO)]. Također provedena su mjerenja difrakcije rendgenskog zračenja u tankim filmovima spojeva (H-(O)ABCO) $_2$ [CoCl $_4$], [CoCl $_3$ (Cn)] te α -, β - i γ -[CoCl $_2$ I(M-DABCO)] polimorfa. Za prikupljanje i obradu podataka koristio se programski paket *PANalytical Data Collector*. Uzorak je mjeran na nosaču od silicija, u kutnom području u rasponu 2θ vrijednosti od 4° do 50° . Intenzitet difraktiranog zračenja praćen je kontinuirano s određenim pomakom (npr. $0,013^\circ$) i vremenom zadržavanja (npr. 20 sekundi po koraku). Podaci su analizirani i obrađeni pomoću programa *DiffraX* 1.3.0.1 i *X'Pert HighScore Plus*¹³¹ v2.2.3. Za indeksiranje i određivanje parametara jedinične ćelije, te utočnjavanje Rietveldovom metodom korišteni su programi *X'Pert HighScore Plus* v2.2.3 i *TOPAS*¹³² (proveo dr. sc. Andreas Puškarić, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB). Za *in situ* mjerenja pri povišenim temperaturama korištena je visokotemperaturna komora HTK 1200N (proveo dr. sc. Marko Dunatov, Laboratorij za sintezu novih materijala, IRB).

3.3.5. Termička analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetry analysis*, TGA) i razlikovna termička analiza (engl. *differential thermal analysis*, DTA) provedene su na termičkom analizatoru Shimadzu DTG-60H. Mjerenja su provedena u posudicama od platine u struji sintetskog zraka uz brzinu protoka plina od 50 mL min^{-1} te brzinom zagrijavanja od 2 ili 10 K min^{-1} . Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 290 do 1000 K. Rezultati su analizirani i obrađeni programima *ta60 v2.01* i *OriginPro 2018*. Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) provedena je na uređaju Netzsch DSC 214 Polyma kalibriranom pomoću šest standarda: adamantan, indij, kositar, bizmut, cink i cezijev klorid. Mjerenja su provedena u dinamičkom načinu rada u struji dušika uz brzine zagrijavanja 5 ili 10 K min^{-1} u aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani i hlađeni u temperaturnom području od 290 do 575 K. Rezultati su obrađeni programom *Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.3*.

3.3.6. Priprema uzoraka za električna mjerenja

Za potrebe električnih mjerenja praškasti uzorci priređeni su u obliku kompaktnih pastila prešanjem pri opterećenju od pet tona. Na obje strane pastila nanese su zlatne elektrode poznate površine metodom naprašivanja pomoću uređaja SC7620 Sputter Coater (Quorum Technologies). Za mjerenje feroelektričnih svojstava tanki filmovi priređeni su na vodljivim supstratima ITO/staklo, pri čemu je ITO-sloj služio kao donja elektroda. Na površinu tankih filmova nanese su zlatne elektrode pomoću uređaja SC7620 Sputter Coater (Quorum Technologies). Geometrija zlatnih elektroda definirana je pomoću maske postavljene iznad površine tankog filma tijekom naprašivanja, pri čemu je površina pojedinačne elektrode iznosila $0,1 \text{ mm}^2$, a međusobna udaljenost elektroda $0,2 \text{ mm}$. Na taj je način, ovisno o položaju elektroda, omogućeno provođenje električnih mjerenja u planarnoj (engl. *in-plane*) i vertikalnoj (engl. *out-of-plane*) konfiguraciji.

3.3.7. Kronoamperometrija

Za mjerenje odziva električne struje koja prolazi kroz uzorak u vremenu korištena je elektrokemijska metoda kronoamperometrija pomoću potenciostata PalmSens4. Senzorska svojstva tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s nasumično raspoređenim rupicama na površini ispitana su praćenjem promjene električne struje tijekom izlaganja parama metanola. Mjerenja su provedena u atmosferskim uvjetima pri temperaturi od 298 K, tlaku od približno 1010 hPa i

relativnoj vlažnosti zraka od približno 45 %. Za provedbu mjerenja konstruirana je zatvorena mjerna komora u koju je smješten tanki film $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ povezan električnim kontaktima s uređajem PalmSens 4. Kronoamperometrijski strujni odziv mjeren je u ravnini filma (engl. *in-plane*) pri primijenjenom naponu od 10 V. Metanol je u zatvorenu komoru uveden ubrizgavanjem odgovarajuće količine tekućeg metanola, koji je potom ispario unutar zatvorenog sustava, pri čemu je postignuta koncentracija para metanola od 100 ppm. Promjena električne struje kroz tanki film kontinuirano je praćena tijekom izlaganja parama metanola, čime su praćene promjene električne vodljivosti filma. Nakon izlaganja metanolu komora je otvorena te je u sustav uveden suhi dušik kako bi se uklonile zaostale pare metanola i ubrzao povratak električne struje na početnu vrijednost.

3.3.8. Feroelektrična testiranja

Feroelektrična svojstva ispitana su feroelektričnim analizatorom aixACCT TF 1000 mjerenjem polarizacije (P) u ovisnosti o primijenjenom električnom polju pri sobnoj temperaturi i frekvencijama u rasponu 0,1–100 Hz. Princip mjerenja temelji se na primjeni vremenski promjenjivog napona na uzorak i istodobnom praćenju strujnog odziva. Polarizacija se određuje iz električnog naboja dobivenog integracijom izmjerene struje tijekom vremena, uzimajući u obzir površinu elektrode.¹³³ Dobiveni podatci prikazani su u obliku petlje histereze polarizacije u ovisnosti o električnom polju (P – E). U dinamičkom načinu mjerenja na uzorak je primijenjen periodički bipolarni naponski signal, pri čemu je kontinuirano praćen strujni odziv uzorka tijekom promjene primijenjenog električnog polja. Mjerenja pri različitim frekvencijama u području od 0,1 do 100 Hz omogućila su praćenje ovisnosti polarizacijskog odziva o frekvenciji pobudnog signala. Dinamički dobivena petlja histereze P – E predstavlja ukupni električni odziv uzorka te, osim doprinosa povezanog s preklapanjem polarizacije, može sadržavati vodljive i kapacitivne doprinose.

Za određivanje remanentne, odnosno preklopive komponente polarizacije provedena su PUND-mjerenja (engl. *positive-up negative-down*), što uključuje primjenu slijeda od pet trokutastih naponskih pulseva. Slijed pulseva omogućuje usporedbu odziva pri kojem dolazi do preklapanja polarizacije s odzivom pri kojem se polarizacijsko stanje uzorka ne mijenja. Na taj se način oduzimanjem odgovarajućih strujnih, odnosno polarizacijskih odziva mogu umanjiti nepreklopivi doprinosi, poput kapacitivnih i vodljivih struja, te izdvojiti komponenta povezana s preklapanjem polarizacije. Prvi puls služi za postavljanje početnog polarizacijskog stanja

uzorka. Nakon njega slijede dva pulsa istog polariteta, od kojih prvi uzrokuje preokret polarizacije, dok drugi ispituje odziv već polariziranog uzorka bez ponovnog preokreta polarizacije. Zatim se primjenjuju odgovarajući pulsevi suprotnog polariteta kako bi se odredio odziv povezan s preokretom polarizacije u suprotnom smjeru. Razlika između odziva izmjerenih tijekom pulsa s preokretom polarizacije i pulsa bez preokreta omogućuje izdvajanje preklapne, odnosno remanentne komponente polarizacije.

Feroelektrična mjerenja na tankim filmovima provedena su u posebnoj probnoj stanici za tanke filmove. Električni kontakt s elektrodama tijekom mjerenja ostvaren je pomoću mekih kontaktnih igala izrađenih od legure berilija i bakra (Be–Cu), s promjerom vrha od 125 µm. Podatci dinamičkih i remanentnih feroelektričnih mjerenja prikupljeni su i obrađeni programom *aixPlover*, verzija 3.0.53.0.

3.3.9. Pretražna elektronska mikroskopija i energijski disperzivna rendgenska spektroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*, SEM) korištena je za snimanje morfologije i određivanje debljine tankih filmova. Snimke su dobivene korištenjem pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja elektrona (engl. *field-emission scanning electron microscope*, uređaj FE-SEM) JSM-7000F (JEOL). Uređaj radi na principu emisije elektrona u jakom električnom polju (Schottkyjeva emisija), pri čemu se kao izvor elektrona koristi volframov monokristal presvučen slojem ZrO₂. Morfologija *bulk* uzoraka analizirana je i pretražnim elektronskim mikroskopom proizvođača Thermo Fisher Scientific, model Axia ChemiSEM. Snimke su dobivene pri naponu od 10 kV te povećanjima od 1 000 do 50 000 puta. Za elementnu analizu korišten je energijsko disperzijski rendgenski analizator (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) integriran u Thermo Fisher Scientific Axia ChemiSEM, dok je za analizu tankih filmova korišten Oxford Instruments EDS/INCA 350 energijsko disperzijski rendgenski analizator. Elementna mikroanaliza zasniva se na principu da su rendgenske zrake emitirane iz uzorka karakteristične za svaki kemijski element prisutan u uzorku (kvalitativna kemijska analiza). Intenzitet karakterističnog zračenja proporcionalan je udjelu svakog pojedinog kemijskog elementa u uzorku (kvantitativna kemijska analiza).

3.3.10. Mikroskopija atomskih sila i mikroskopija piezoelektričnog odziva

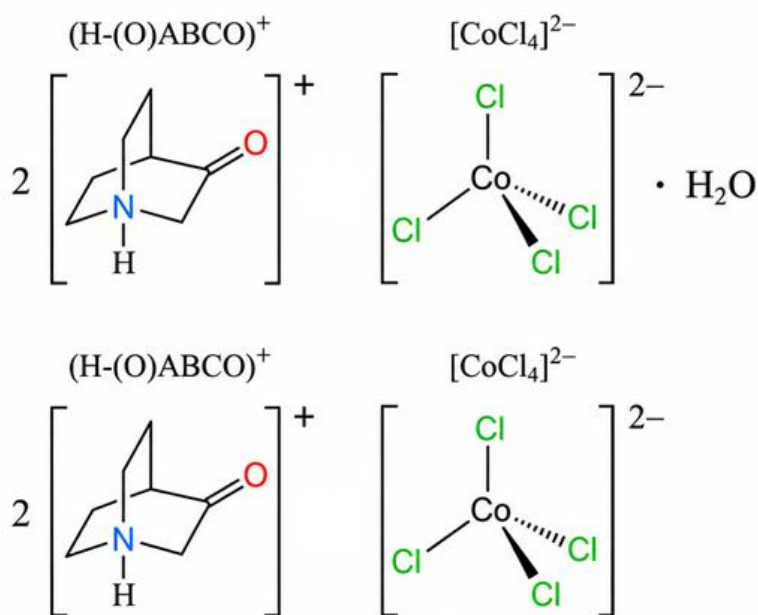
Mikroskopija atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM) omogućuje karakterizaciju topografije površine uzorka praćenjem međudjelovanja između površine uzorka i vrha sonde. Mikroskopija piezoelektričnog odziva (engl. *piezoresponse force microscopy*, PFM) izvedenica je AFM-a kojom se ispituju lokalna piezoelektrična i feroelektrična svojstva materijala. U mjerenju PFM vodljivi vrh sonde djeluje kao lokalna elektroda kojom se na uzorak primjenjuje izmjenični električni napon. Ako uzorak pokazuje piezoelektrična svojstva, primijenjeno električno polje uzrokuje periodičnu deformaciju uzorka koja se prenosi na sondu i registrira kao mehanički odziv. Piezoelektrični odziv pritom predstavlja lokalnu mehaničku deformaciju materijala izazvanu primijenjenim električnim poljem kao posljedicu obrnutog piezoelektričnog učinka. Amplituda PFM-odziva povezana je s veličinom lokalnog elektromehaničkog odziva, dok PMF-faza daje informaciju o smjeru polarizacije.

Mjerenja AFM i PFM uzorka β -[CoCl₂I(M-DABCO)] i pripadajućeg tankog filma provedena su pomoću mikroskopa atomskih sila MFP-3D (Asylum Research, Santa Barbara, CA, SAD) opremljenog visokonaponskim PFM-modulom. Za snimanje je korištena silicijska sonda presvučena slojem Ti/Ir (ASYELEC.01-R2, Oxford Instruments) s radijusom vrha od 25 nm. Konstanta opruge (k) i rezonantna frekvencija (f) sonde iznosile su $2,8 \text{ N m}^{-1}$ odnosno 75 kHz. PFM-amplitudne i PFM-fazne slike odziva izvan ravnine (engl. *out-of-plane*) dobivene su u načinu dvostrukog praćenja izmjenične (AC) rezonancije (DART, engl. *dual AC resonance tracking*) primjenom izmjeničnog napona amplitude 5 V pri frekvenciji od približno 370–390 kHz. Nakon PFM-mjerenja provedena je PFM-preklopna spektroskopija (SS-PFM, engl. *switching spectroscopy PFM*) radi ispitivanja lokalnog preklapanja polarizacije. Lokalne petlje histereze tj. odzivi amplitude i faze dobiveni su u SS-PFM načinu bez primijenjenog istosmjernog električnog polja (engl. *off-electric-field mode*). U tom se načinu piezoelektrični odziv mjeri nakon uklanjanja istosmjerne (DC) pobude, čime se smanjuje utjecaj elektrostatskih doprinosa i drugih artefakata na izmjereni odziv te omogućuje pouzdanije određivanje preklopne polarizacije.¹³⁴ Tijekom mjerenja SS-PFM primijenjen je pulsirajući DC-signal u nizu rastućih naponskih koraka pri frekvenciji od 20 Hz i maksimalnoj amplitudi od 7 V. Frekvencija trokutastog omotača iznosila je 0,2 Hz, a istodobno je primijenjen pobudni sinusni AC-signal amplitude 2 V i frekvencije približno 290 kHz. U SS-PFM načinu bez primijenjenog DC-polja izmjerena su tri ciklusa (mjerenja proveo Nejc Suban, mag. inž. kem. Odjel za elektronsku keramiku, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija)

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Kompleksne soli 3-oksokinuklidinijeva tetrakloridokobaltata(II)

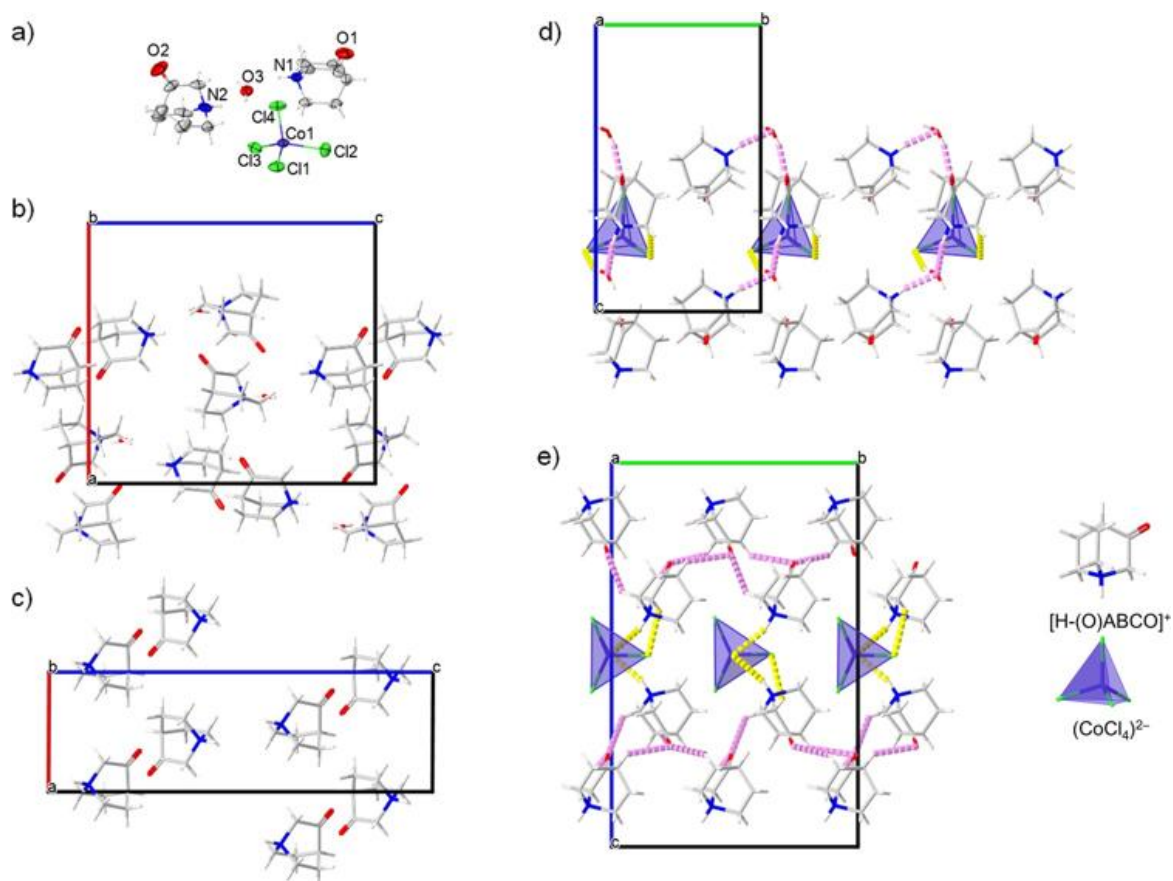
U reakcijama s polaznim reaktantima, 3-oksokinuklidinijevim kloridom i kobaltovim(II) kloridom, dobivene su kompleksne soli koje sadrže 3-oksokinuklidinijev kation i anion tetrakloridokobaltata(II), $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Korištenjem bezvodnih reaktanata, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})\text{Cl}$ i CoCl_2 , u mehanokemijskoj sintezi bez otapala nastaje kompleksna sol $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, dok se korištenjem $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobiva hidrat kompleksne soli, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Navedene kompleksne soli moguće je prirediti i otopinskom sintezom: hidratnu fazu iz vodenih otopina polaznih prekursora, a anhidridnu fazu iz otopina odgovarajućih prekursora u smjesi etanola i dietil-etera.¹³⁵



Slika 38. Kemijske strukture 3-oksokinuklidinijeva kationa i aniona tetrakloridokobaltata(II) u kompleksnim solima $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.1.1. Strukturna karakterizacija

Kristalne strukture hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i anhidrida $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ određene su metodom difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu. Osnovni kristalografski podaci te parametri određivanja i utočnjavanja struktura prikazani su u Dodatku (Tablica D1). Spoj $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, u necentrosimetričnoj polarnoj prostornoj grupi $Pc2_1n$. Asimetrična jedinica sastoji se od dviju protoniranih molekula $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})^+$, jednog tetraedarskog aniona $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i jedne molekule vode (slika 39a). Uočeno je značajno odstupanje od idealne tetraedarske geometrije aniona $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, pri čemu su duljine veza $\text{Co}-\text{Cl}$ u rasponu od 2,084(1) do 2,497(1) Å, a kutovi $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ u rasponu od 103,83(6) do 113,88(5)°.



Slika 39. a) Molekulska struktura hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) i c) kristalno pakiranje kationa u spojevima $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, d) i e) vodikove veze u spojevima $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$. Žutom bojom označeni su kontakti koji uključuju tetrakloridokobaltatne(II) anione, a ljubičastom kontakti nastali isključivo između 3-oksokinuklidinijevog kationa.

U hidratnom spoju $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ molekule kristalne vode tvore vodikove veze s dvama susjednim anionima $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, pri čemu se tako povezani strukturni motivi protežu duž c -osi. Molekula vode također djeluje kao akceptor vodikovih veza koje ostvaruju skupine N–H dvaju kristalografski neovisnih kationa $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})^+$. Kristalografski neovisni kationi međusobno su dodatno povezani vodikovim vezama u kojima karbonilni kisikovi atomi djeluju kao akceptori, a skupine N–H i C–H kao donori (slika 39b). Ovim kontaktima ostvaruje se trodimenzijska mreža vodikovih veza u kristalnoj strukturi hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Udaljenost između težišta najbližeg kationa i aniona u ovom spoju iznosi 5,485 Å, između težišta dvaju kationa 6,370 Å, a između težišta dvaju aniona 8,364 Å.

Anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u necentrosimetričnoj polarnoj prostornoj grupi $P2_1$. Asimetrična jedinica sadrži četiri kristalografski neovisna kationa $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})^+$ i dva kristalografski neovisna tetraedarska aniona $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. U usporedbi s hidratom $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, duljine veza Co–Cl u anionima anhidridnog spoja ujednačenije su i nalaze se u rasponu od 2,239(1) do 2,331(7) Å, dok su kutovi Cl–Co–Cl u rasponu od 103,5(3) do 125,5(4)°. Svaki anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ u bezvodnom spoju ostvaruje dvije vodikove veze tipa N–H $\cdots$ Cl s okolnim kationima $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})^+$, koje utječu na produljenje odgovarajućih veza Co–Cl, te tri dodatna kontakta tipa C–H $\cdots$ Cl. Kationi $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})^+$ dodatno su povezani vodikovim vezama u kojima karbonilni kisikovi atomi djeluju kao akceptori, a skupine C–H kao donori. Udaljenost između težišta najbližeg kationa i aniona iznosi 5,017 Å, između težišta dvaju kationa 6,066 Å, a između težišta dvaju aniona 6,572 Å.

Pri 100 K anhidridni spoj $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ nalazi se u niskotemperaturnoj kristalnoj fazi, koja također kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1$. U odnosu na strukturu spoja pri sobnoj temperaturi, c -os niskotemperaturne faze gotovo je upola kraća. Smanjeno toplinsko gibanje kationa pri 100 K dovodi do skraćivanja udaljenosti između težišta najbližeg kationa i aniona na 4,910 Å te između težišta dvaju kationa na 5,879 Å, dok se udaljenost između težišta dvaju aniona povećava na 8,228 Å, što je usporedivo s njihovom udaljenošću u hidratnom spoju $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Usporedbom kristalnih struktura hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i anhidrida $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pri sobnoj temperaturi uočava se da najveća razlika u kristalnom pakiranju proizlazi iz geometrije vodikovih veza. U hidratu anioni $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sudjeluju u vodikovim vezama s molekulama kristalne vode, pri čemu nastaju beskonačni lanci vodikovih veza koji se protežu duž c -osi (slika 39d). Nasuprot tomu,

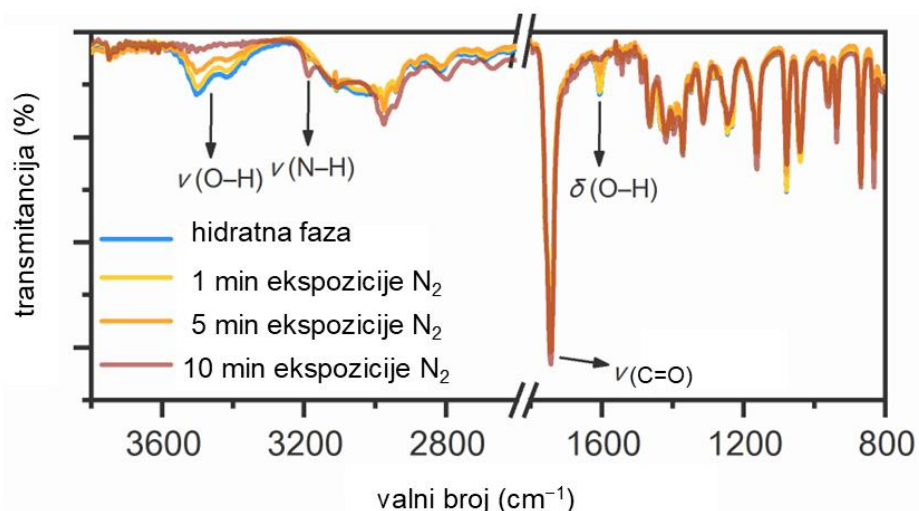
u bezvodnom spoju anioni i kationi blago su rotirani, čime ostvaruju bliže međusobne kontakte i višestruke vodikove veze (slika 39e).

4.1.2. Strukturne pretvorbe

Hidratna kompleksna sol $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ podliježe transformaciji u anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ zagrijavanjem pri 333 K kada dolazi do izlaska molekule vode iz strukture i promjene kristalne strukture popraćene narušavanjem njezine simetrije. Povećanjem relativne vlažnosti utvrđeno je kako je moguće potaknuti reverzibilnu transformaciju $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ u $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u čvrstom stanju (slika D1). Strukturne transformacije potaknute promjenom relativne vlažnosti ili temperature detaljnije su proučavane povezivanjem spektroskopskih (FTIR-ATR), termičkih (DSC) i strukturnih (PXRD) mjerenja.

4.1.2.1. Spektroskopska karakterizacija

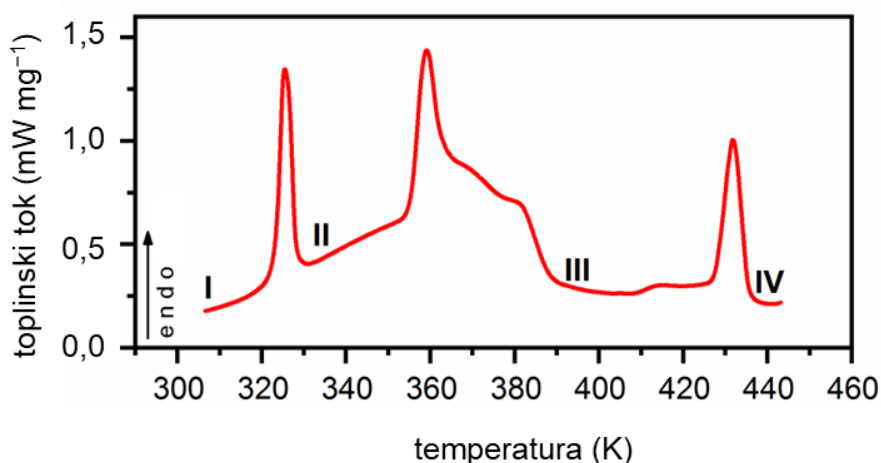
Kako bi se u vremenu pratila transformacija hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pri promjeni relativne vlažnosti, provedena su *in situ* mjerenja FTIR-ATR u komori s kontroliranom relativnom vlažnošću, koja se podešavala protokom suhog ili vlažnog plina dušika. Na slici 40 prikazan je spektar FTIR-ATR hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zajedno sa spektrima snimljenima u različitim vremenskim intervalima nakon uvođenja suhog dušika u mjernu komoru. Vidljivo je da transformacija hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ započinje već nakon 1 minute izlaganja suhim uvjetima ($\text{RH} < 5\%$). Široke vrpce pri 3500 i 3412 cm^{-1} , koje odgovaraju vibracijama istezanja veze O–H molekula vode, postupno se smanjuju tijekom sušenja te potpuno nestaju nakon 10 minuta izlaganja suhoj atmosferi.¹³⁶ Ostale vrpce u spektru gubitkom molekula vode ne mijenjaju se značajno, što upućuje na očuvanost kationskih i anionskih fragmenata. Primjerice, položaj najintenzivnije vrpce u spektru, koja odgovara vibraciji istezanja karbonilne skupine, tijekom sušenja mijenja se samo neznatno, s 1745 cm^{-1} na 1743 cm^{-1} .¹³⁷ Transformacija je reverzibilna te se ponovnim povećanjem relativne vlažnosti ($\text{RH} > 60\%$) anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ ponovno prevodi u hidrat $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Slika 40. *In situ* spektri FTIR-ATR tijekom transformacije spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u spoj $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, potaknute izlaganjem atmosferi suhog dušika.

4.1.3. DSC-analiza

DSC-krivulja hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pokazuje endotermni proces u temperaturnom području od 320 do 333 K (slika 41). U skladu s rezultatima *in situ* PXRD-mjerenja, prema kojima zagrijavanjem do 333 K dolazi do prijelaza hidratne u anhidridnu fazu $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, ovaj se termički događaj može povezati s dehidracijom i odgovarajućom strukturnom transformacijom. Pri višim temperaturama opaženi su dodatni endotermni procesi, uključujući tri uzastopna maksimuma pri 360, 366 i 381 K te maksimum pri 433 K. Njihova povezanost sa strukturnim transformacijama potvrđena je temperaturno ovisnim PXRD-mjerenjima, kojima su utvrđene dvije visokotemperaturne faze anhidridne kompleksne soli. Kombinacija DSC mjerenja i temperaturno ovisnih PXRD-mjerenja pokazuje izraženu strukturnu fleksibilnost kompleksne soli te postojanje više temperaturno ovisnih kristalnih faza.



Slika 41. Krivulja DSC tijekom ciklusa zagrijavanja kompleksne soli (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O brzinom od 10 K min⁻¹, koja prikazuju termički inducirane procese.

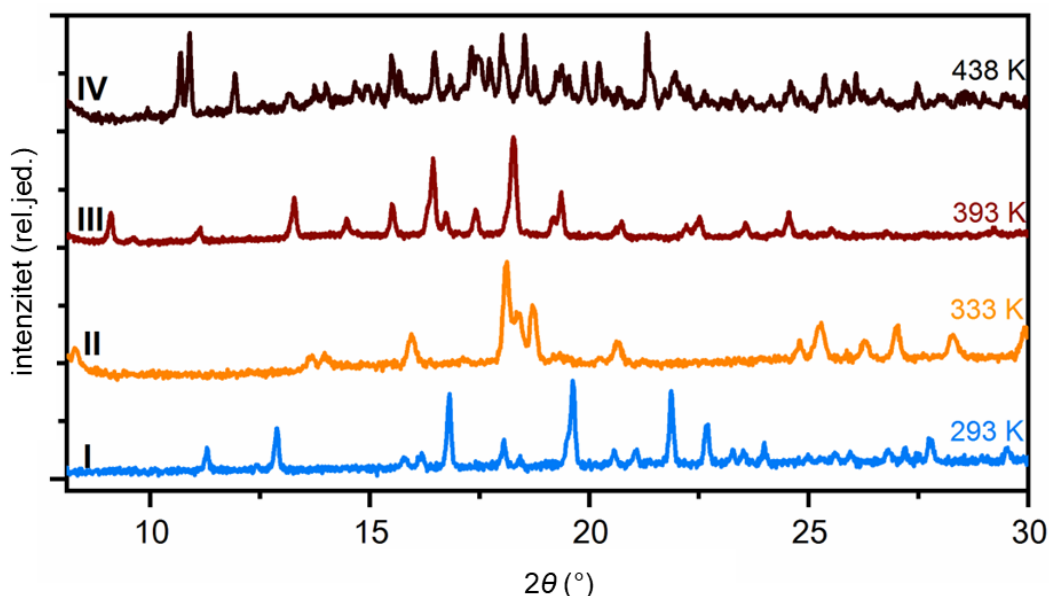
Vrijednosti pripadajuće promjene specifične entalpije prijelaza (ΔH) i promjene specifične entropije (ΔS), dobivene integracijom površine ispod maksimuma krivulje toplinskog toka, prikazane su u tablici 2. Vrijednosti promjene entalpije i entropije po veličini su slične prethodno objavljenima za spoj 3-oksokinuklidinijev tetrakloridoferat(III), (H-(O)ABCO)[FeCl₄], za koji promjena specifične entalpije prijelaza u plastičnu fazu pri zagrijavanju iznosi¹³⁸ 48,7 J g⁻¹ te s toplinskim ponašanjem spoja kinuklidinijeva tetrakloridokobaltata(II), (H-ABCO)₂[CoCl₄], za koji je opisan strukturni fazni prijelaz iznad 322 K.¹³⁹

Tablica 2. Termodinamički parametri faznih prijelaza dobiveni analizom DSC tijekom zagrijavanja hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i anhidrida $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$.

fazni prijelaz	opis faznog prijelaza	raspon temperature (K)	promjena specifične entalpije, ΔH (J g ⁻¹)	promjena specifične entropije, ΔS (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
I u II	prijelaz hidrata u anhidrid	320–333	23,5	72,1
II u III	prijelaz anhidrida u visokotemperaturni anhidrid	350–395	65,4	181,4
III u IV	nastanak nove visokotemperaturne faze	413–436	22,1	51,2

4.1.4. Strukturna analiza

Dodatni uvid u strukturne transformacije kompleksnih soli $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ dobiven je analizom difraktograma prikupljenih tijekom *in situ* PXRD-mjerenja u visokotemperaturnoj komori (slika 42). Zagrijavanje spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ do 333 K dovodi do gubitka molekula vode iz strukture i nastanka spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$. Strukturni modeli iz podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu za spojeve $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ odgovaraju modelu dobivenom utočnjavanjem Rietveldovom metodom iz difraktograma praškastog uzorka (slike D2 i D3). Struktura spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ daljnjim zagrijavanjem ostaje nepromijenjena do 393 K (slika D4), kada nastaje prva visokotemperaturna faza. Rietveldovom analizom pokazano je kako prva visokotemperaturna faza spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ kristalizira u polarnoj prostornoj grupi *Pc* (slika D5, tablica D2).



Slika 42. Difraktogrami snimljeni *in situ* tijekom grijanja ukazuju na strukturne pretvorbe spojeva $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$.

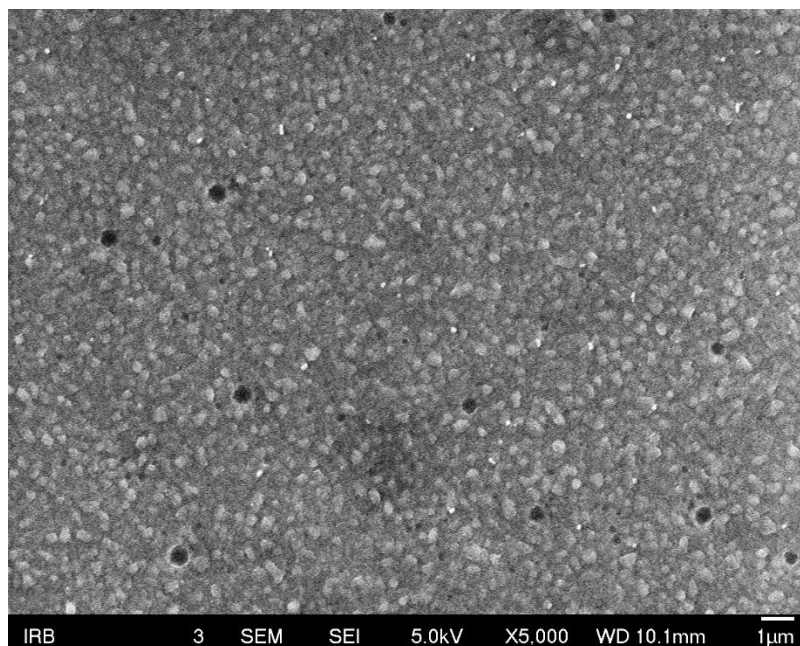
Dodatna strukturna transformacija spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ opažena je pri 438 K, pri čemu nastaje druga visokotemperaturna faza. Za ovu visokotemperaturnu fazu određivanje parametara jedinične ćelije iz PXRD-podataka nije bilo uspješno zbog značajnog preklapanja difrakcijskih maksimuma. Daljnjim zagrijavanjem do 453 K opažene su promjene koje upućuju na ireverzibilnu termičku razgradnju materijala. Na temelju PXRD-podataka dobivenih nakon zagrijavanja pri 393 i 438 K utvrđeno je da se visokotemperaturne faze spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ nakon hlađenja na sobnu temperaturu vraćaju u polaznu anhidridnu fazu. Transformacija hidrata $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ u anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ može se potaknuti povećanjem temperature ili izlaganjem uvjetima niske relativne vlažnosti u atmosferi suhog dušika, dok se reverzibilni proces hidratacije odvija povećanjem relativne vlažnosti.

4.1.5. Priprava i karakterizacija tankih filmova $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$

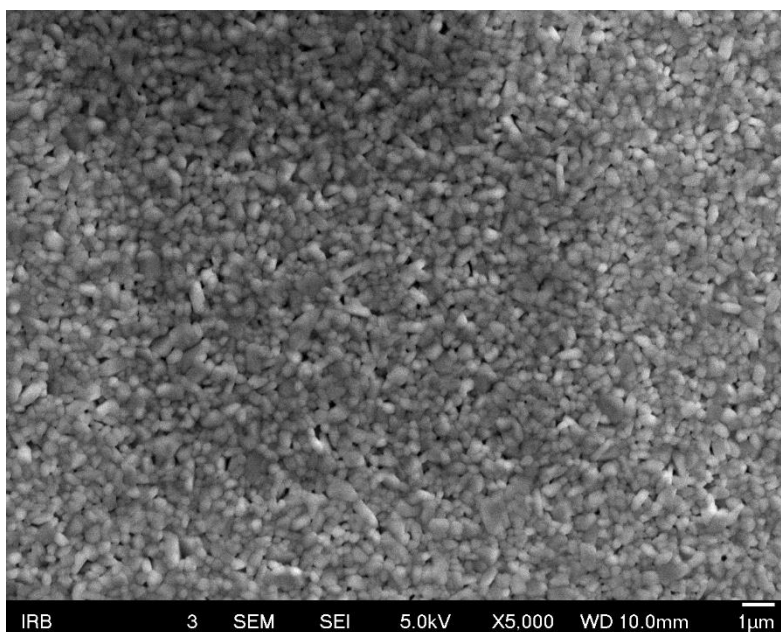
Tanki filmovi kompleksne soli $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ nanoseni su na supstrate Si(100) i ITO-staklo metodom uranjanja. Postupak nanošenja uranjanjem omogućuje prekrivanje velikih površina supstrata različitim vrstama materijala, uključujući anorganske okside, organske i metaloorganske spojeve, što ovu metodu čini vrlo prikladnom za pripremu tankih filmova za različite primjene.^{140,141} Postupak priprave filmova metodom uranjanja temelji se na pripravi

filmova iz otopine, pri čemu filmovi nastaju kao rezultat procesa samoorganizacije inducirane isparavanjem otapala. Za dobivanje kristalnih i homogenih tankih filmova potrebno je optimizirati niz parametara. Prvi je korak priprava otopine podešavanjem koncentracije prekursora, pH-vrijednosti i kombinacije otapala kako bi se osigurale odgovarajuća viskoznost i gustoća otopine za pripravu filma.¹⁴² Osim navedenih parametara, vrsta supstrata također je važan čimbenik, zajedno s brzinom izvlačenja supstrata iz otopine, relativnom vlažnošću, temperaturom i vremenom sušenja.^{143,144} U pripravi organsko-anorganskih tankih filmova metoda uranjanja predstavlja jednostavan i učinkovit postupak kojim se mogu dobiti lagani, fleksibilni i netoksični tanki filmovi uz niske troškove pripreme.¹⁴⁵ Zbog mogućnosti pripreme homogenih tankih filmova uz preciznu kontrolu procesnih parametara koji određuju njihovu strukturu i morfologiju, metoda uranjanja odabrana je kao postupak pripreme tankih filmova u ovom istraživanju.¹⁴⁰⁻¹⁴⁵

Za pripravu filmova najprije su ispitani uvjeti pripreme otopine kompleksne soli (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]. Kao prikladan sustav otapala odabrana je smjesa metanola i acetonitrila u volumnom omjeru 1 : 1. Koncentracija otopine bila je ograničena topljivošću spoja u odabranom sustavu otapala te je za pripravu filmova odabrana koncentracija od 0,01 mol dm⁻³. Pri višim koncentracijama nije bilo moguće postići potpuno otapanje spoja, zbog čega povećanje koncentracije nije bilo moguće primijeniti kao parametar daljnje optimizacije. Stoga je koncentracija 0,01 mol dm⁻³ zadržana tijekom ispitivanja utjecaja ostalih procesnih parametara na morfologiju filmova. Tijekom optimizacije postupka pripreme filmova ispitan je utjecaj načina nanošenja, količine nanese otopine, relativne vlažnosti i toplinske obrade na morfologiju dobivenih slojeva. U početnim pokusima slojevi su pripremljeni metodom nanošenja kapi iz otopine koncentracije 0,01 mol dm⁻³ uz zagrijavanje pri 323 K. Ispitani su volumeni otopine od 10 i 20 µL. Snimke na elektronskom mikroskopu pokazale su razlike u površinskoj morfologiji ovisno o volumenu nanese otopine. Pri volumenu od 10 µL opaža se relativno ujednačena sitnozrnata površina uz prisutnost lokalnih površinskih nepravilnosti i manjih rupica (slika 43). Povećanjem volumena nanese otopine na 20 µL dobiven je sloj izraženije granularne morfologije, s nešto krupnijim površinskim strukturama (slika 44). Dobiveni rezultati pokazuju da volumen nanese otopine utječe na morfologiju sloja nastalog tijekom isparavanja otapala i kristalizacije.

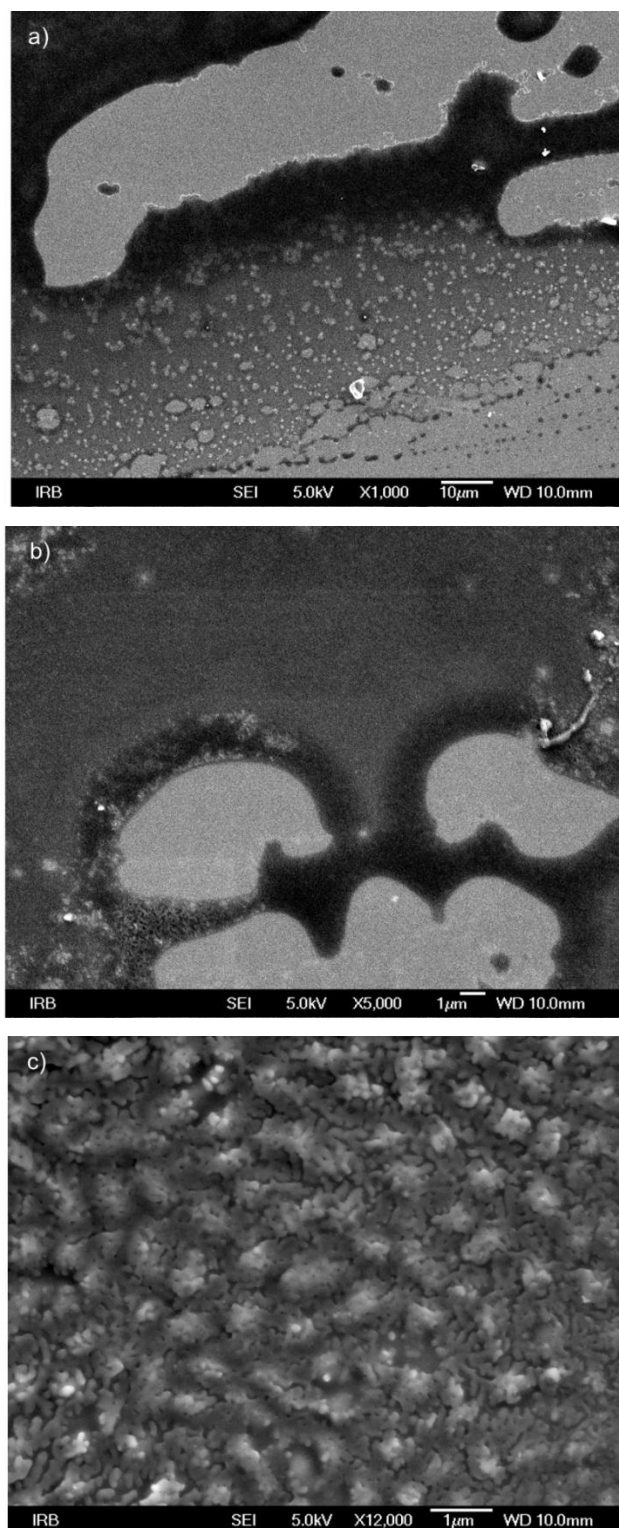


Slika 43. Snimka površine tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pripravljenog metodom nanošenja kapi iz 10 μL otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ uz zagrijavanje pri 323 K, snimljena uređajem FE-SEM pri povećanju $5000\times$.



Slika 44. Snimka površine tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pripravljenog metodom nanošenja kapi iz 20 μL otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ uz zagrijavanje pri 323 K, snimljena uređajem FE-SEM pri povećanju $5000\times$.

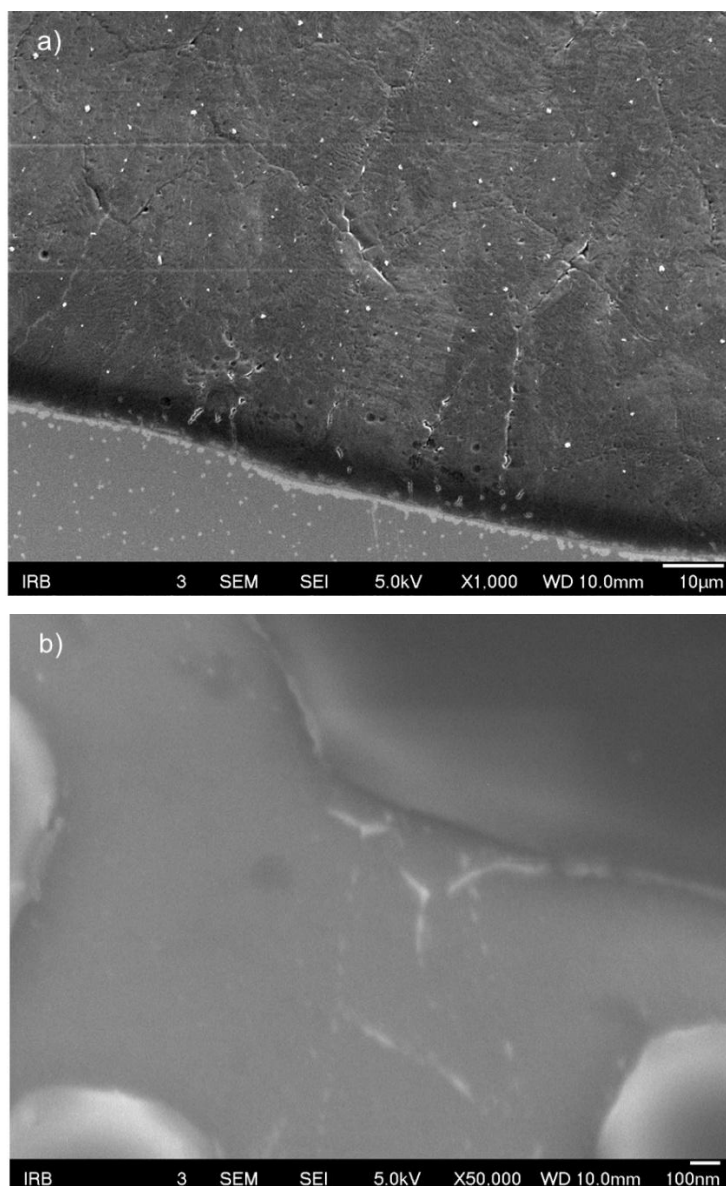
U daljnjim pokusima filmovi su pripremljeni metodom uranjanja iz otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri niskoj relativnoj vlažnosti i bez naknadne termičke obrade dobiveni su filmovi koji su već makroskopski bili vidljivo mutni. Pretražnim elektronskim mikroskopom utvrđena je nehomogena morfologija njihove površine. Pri manjem povećanju uočavaju se područja neujednačene pokrivenosti supstrata, uz brojne površinske nepravilnosti i lokalno nakupljanje materijala, dok se pri većim povećanjima uočava izražena granularna morfologija prekrivenih područja. Takva nehomogena površinska struktura može pridonijeti raspršenju vidljive svjetlosti te je u skladu s makroskopski opaženom mutnoćom filmova. Dobiveni rezultati pokazali su da pri niskoj relativnoj vlažnosti bez naknadne toplinske obrade nije postignuta zadovoljavajuća homogenost filma, zbog čega su u nastavku optimizacije kontrolirani relativna vlažnost tijekom nanošenja i temperatura sušenja nakon nanošenja.



Slika 45. Snimka površine tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pripravljenog metodom uranjanja iz otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri niskoj relativnoj vlažnosti, snimljene uređajem FE-SEM pri povećanjima a) $1000\times$, b) $5000\times$ i c) $12\,000\times$.

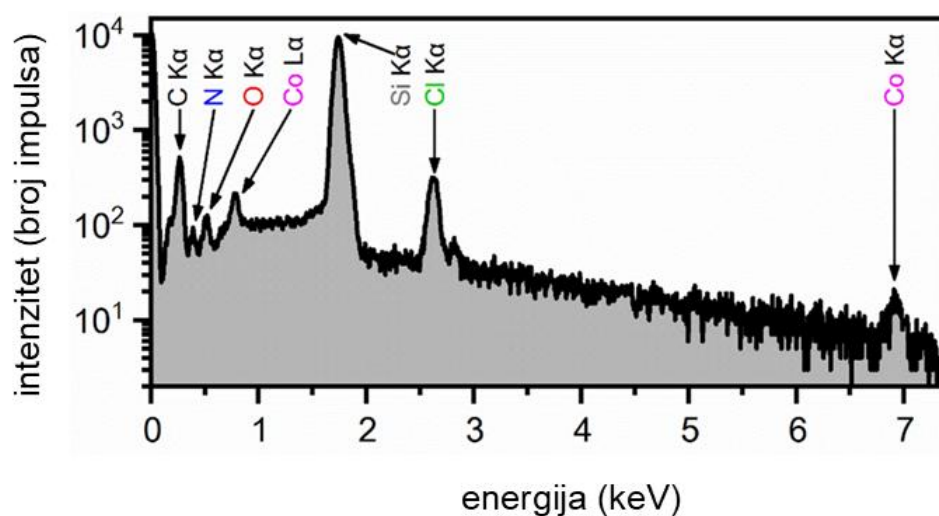
Na temelju provedenih ispitivanja kao optimalni uvjeti za pripravu kontinuiranih i homogenih kristalnih filmova odabrana je otopina kompleksne soli $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pripravljena otapanjem 27 mg spoja u smjesi 3 mL metanola i 3 mL acetonitrila. Filmovi su pripremljeni metodom uranjanja pri brzini izvlačenja supstrata od 50 mm s^{-1} , relativnoj vlažnosti od 29 % i temperaturi od 293 K, nakon čega su sušeni pri 343 K. Dobiveni uvjeti primijenjeni su za pripravu filmova na supstratima Si(100) i ITO-staklu.

SEM-snimke površine filmova pripremljenih pri odabranim uvjetima pokazuju kontinuiranu, gustu i homogenu morfologiju. U usporedbi s filmovima pripremljenima pri niskoj relativnoj vlažnosti bez naknadne toplinske obrade, površina filmova znatno je ujednačenija. Pri manjem povećanju lokalno se mogu uočiti pukotine ili rupice (slika 46a), dok se pri većem povećanju opaža ujednačenija površinska morfologija bez izraženih većih defekata (slika 46b). Usporedba filmova pripremljenih pri različitim uvjetima pokazuje da kontrola relativne vlažnosti tijekom nanošenja i naknadno sušenje pri povišenoj temperaturi pogoduju dobivanju homogenih filmova $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$.



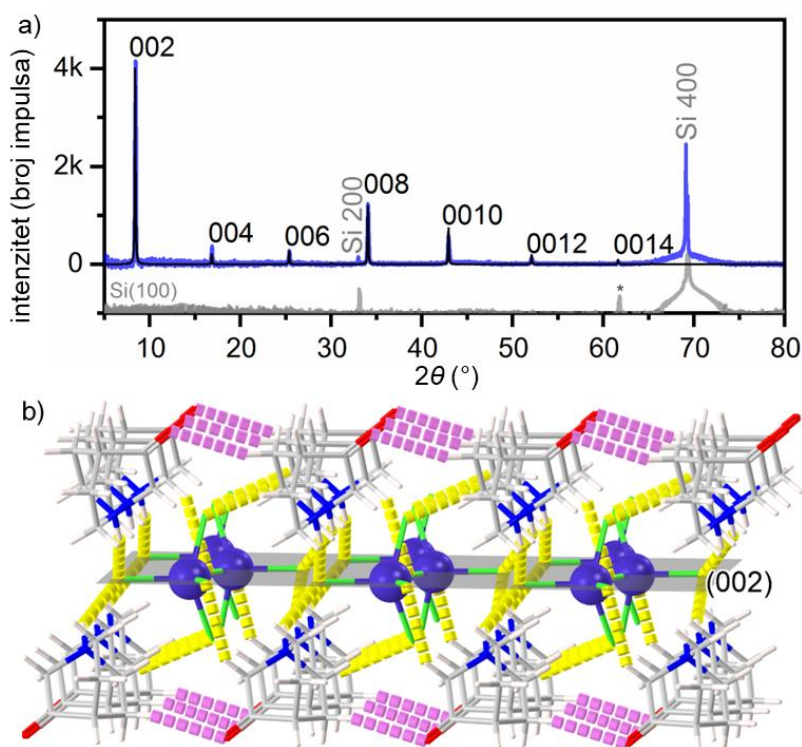
Slika 46. Snimke površine tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pripremljenog metodom uranjanja iz otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri relativnoj vlažnosti od 29 % i temperaturi od 293 K te sušenog pri 343 K, snimljene uređajem FE-SEM pri povećanjima a) $1000\times$ i b) $50\,000\times$.

Kvalitativni elementni sastav filma određen je energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). U EDS-spekttru opaža se vrlo intenzivna linija koja potječe od prijelaza u $K\alpha$ -ljusku silicija prisutnog u supstratu te linije slabijeg intenziteta povezane s prijelazima elemenata prisutnih u spoju $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, odnosno atomima elemenata Co, Cl, N, O i C. Udjeli navedenih elemenata ovom se metodom ne mogu pouzdano kvantificirati (slika 47).



Slika 47. EDS-spektar tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ na Si(100) supstratu dobiven tehnikom EDS.

Kristalnost filmova $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ na Si(100) supstratu potvrđena je difrakcijom rendgenskog zračenja u tankom filmu, mjenom u Bragg–Brentano geometriji. Slabljenje većine difrakcijskih maksimuma te pojava isključivo refleksa $00l$ ukazuju na izraženu preferiranu orijentaciju kristalita filma duž smjera $[001]$ (slika 48a). U difraktogramu filma opažaju se maksimumi koji odgovaraju refleksima 002, 004, 006, 008, 0010, 0012 i 0014 spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, odnosno $00l$ refleksi sve do sedmog reda. Osim maksimuma koji pripadaju filmu $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, uočavaju se i difrakcijski maksimumi velikog intenziteta koji potječu od supstrata Si(100), a odgovaraju refleksu 200 pri $2\theta \approx 33^\circ$ i refleksu 400 pri $2\theta \approx 69^\circ$,¹⁴⁶ te maksimum pri $2\theta = 61,8^\circ$ koji potječe od sloja SiO_2 na površini silicijskog supstrata.¹⁴⁷



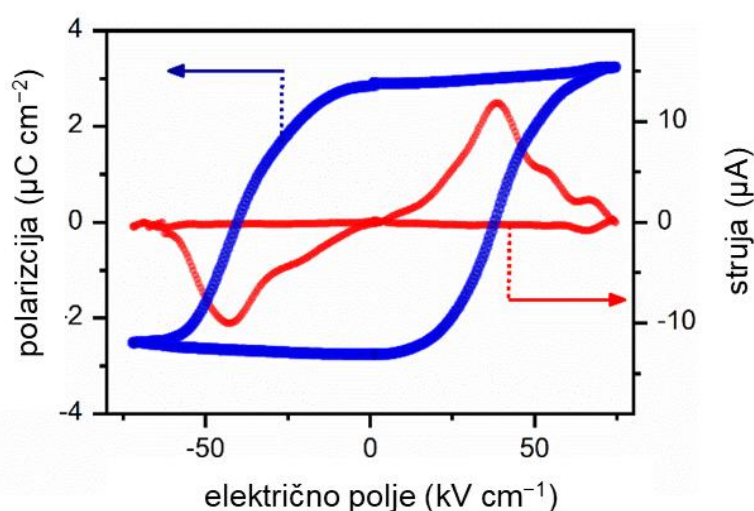
Slika 48. a) Difraktogram tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ na supstratu Si(100) (plava linija). Difraktogram supstrata Si(100) prikazan je sivom linijom u logaritamskoj skali radi usporedbe. Difraktogram spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ izračunat iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu s preferirenom orijentacijom prikazan je crnom linijom. Difrakcijski maksimum označen zvjezdicom potječe od SiO_2 ; b) kristalno pakiranje spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ u ravnini (002). Atomi kobalta prikazani su ljubičastim kuglicama, dok su atomi klora, dušika i ugljika prikazani zelenim, plavim odnosno sivim štapićima.

S obzirom na pripremu filmova $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ metodom uranjanja, iznenađujuće je da je postignut tako visok stupanj preferirane orijentacije u smjeru [001]. Uvid u kristalno pakiranje spoja $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pokazuje da su ioni kobalta(II) smješteni u ravnini (002), koja odgovara dominantnom refleksu opaženom u difraktogramu tankog filma (slika 48b). Iznad i ispod ravnine (002) smješteni su organski kationi koji ostvaruju vodikove veze s anionima $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (prikazani žutim štapićima na slici 48b). Osim toga, vodikove veze postoje i između dvaju organskih kationa (prikazane ljubičastim štapićima na slici 48b). To upućuje na to da, osim elektrostatskih interakcija između kationa i aniona, vodikove veze također

predstavljaju pokretačku silu za samoorganizaciju kationa i aniona tijekom isparavanja otapala i nastanka filma.

4.1.6. Feroelektrična svojstva

Budući da kompleksna sol $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$ pri sobnoj temperaturi kristalizira u polarnoj prostornoj grupi, od interesa je bilo istražiti feroelektrična svojstva ovog spoja. Za ispitivanja feroelektričnih svojstava, priređeni su filmovi $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$ debljine 200 nm nanoseni na vodljivi supstrat ITO/staklo, koji je imao svrhu donje elektrode. Na tanki film $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$ termičkom evaporacijom zlata nanoseno je više gornjih elektoda površine $0,1 \text{ mm}^2$. Feroelektrična svojstva tako priređenih filmova ispitana su mjerenjem polarizacije u ovisnosti o električnom polju pri različitim frekvencijama. Kako bi se isključili doprinosi koji ne potječu od remanentne polarizacije, kao što su dielektrična polarizacija i struja curenja, primijenjena je metoda PUND s nizom od dva uzastopna pozitivna i dva uzastopna negativna impulsa napona.^{41,144,148} Rezultati mjerenja polarizacije u ovisnosti o električnom polju nakon provedene PUND-analize prikazani su na slici 49.



Slika 49. Polarizacija i odgovarajući odziv struje tankog filma $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$ na podlozi ITO-staklo s gornjim Au elektrodama pri sobnoj temperaturi i frekvenciji 100 Hz.

Spontana polarizacija (P_s) tankog filma spoja $(H-(O)ABCO)_2[CoCl_4]$, izmjerena PUND-metodom, približno odgovara remanentnoj polarizaciji te doseže vrijednost od $2,75 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju (E_c) od približno 40 kV cm^{-1} . Usporedba s feroelektričnim materijalima koji sadrže kvazi-sferične organske katione iz skupine DABCO i ABCO pokazuje

da izmjerene vrijednosti polarizacije i koercitivnog polja, osim o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi materijala, ovise i o obliku uzorka te vrsti i geometriji elektroda korištenih pri električnim mjerenjima. Primjerice, jedinični kristali *N,N'*-dimetil-1,4-diazoniabiciklo[2.2.2]oktanijska tetrakloridokuprata(II), $(M_2\text{-DABCO})[\text{CuCl}_4]$, koji u feroelektričnoj fazi kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $Pca2_1$, pokazuju spontanu polarizaciju $P_s = 0,53 \mu\text{C cm}^{-2}$ i koercitivno električno polje $E_c = 45 \text{ kV cm}^{-1}$.⁷ U usporedbi s tankim filmom $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, vrijednost spontane polarizacije tog materijala znatno je manja, dok su vrijednosti koercitivnog polja usporedive. Za tanki film 3-oksokinuklidinijska perklorata, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})\text{ClO}_4$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $Pna2_1$, izmjerena je spontana polarizacija $P_s = 6,7 \mu\text{C cm}^{-2}$.¹¹ Film je nanesen na vodljivi supstrat ITO/staklo, dok je kao gornja elektroda korišten eutektička legura galija i indija (Ga-In). Takva konfiguracija elektroda usporediva je s geometrijom kondenzatora korištenom za električna mjerenja tankog filma $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, što omogućuje relevantniju usporedbu njihovih feroelektričnih svojstava. Visoke vrijednosti spontane polarizacije zabilježene su i za druge feroelektrične soli koje sadrže derivate ABCO. Tanki film kinuklidinijska perjodata, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})\text{IO}_4$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $Pmn2_1$, pokazuje spontanu polarizaciju $P_s = 7,71 \mu\text{C cm}^{-2}$ i koercitivno električno polje $E_c = 255 \text{ kV cm}^{-1}$.¹⁴⁹ Za tanki film fluorokinuklidinijska perrenata, $(\text{H}-(\text{F})\text{ABCO})[\text{ReO}_4]$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi Pn , izmjerena je spontana polarizacija $P_s = 11,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ uz znatno niže koercitivno električno polje od 20 kV cm^{-1} .⁴⁵ Za oba materijala teorijski izračuni spontane polarizacije potvrdili su eksperimentalno dobivene vrijednosti. Sama kristalizacija materijala u polarnoj prostornoj grupi, međutim, nije dovoljna za pouzdano određivanje makroskopskog feroelektričnog odziva. Kod pojedinih materijala koji sadrže derivate ABCO parazitski električni doprinosi, osobito struje curenja, mogu otežati detekciju makroskopske feroelektričnosti. Takvo je ponašanje opaženo kod tankih filmova hidroksikinuklidinijska tetrakloridoferata(III), $(\text{H}-(\text{OH})\text{ABCO})[\text{FeCl}_4]$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $P1$. Unatoč ograničenjima makroskopskih električnih mjerenja, feroelektrični odziv tog materijala potvrđen je mikroskopijom piezoelektričnog odziva (PFM-mjerenjima).⁸

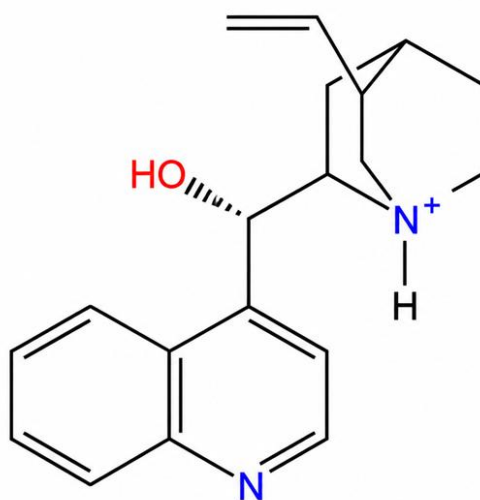
Navedeni primjeri pokazuju da na izmjerena feroelektrična svojstva molekulskih materijala temeljenih na derivatima ABCO i DABCO utječu kemijski sastav i kristalna struktura, ali i oblik uzorka te eksperimentalna konfiguracija korištena za električna mjerenja. Strukturna prilagodljivost te mogućnost njihove kemijske funkcionalizacije čine derivate

ABCO i DABCO prikladnim molekulskim građevnim jedinicama za razvoj feroelektričnih materijala različitih morfologija, uključujući jedinične kristale i tanke filmove.

4.2. Kompleksni spoj cinhoninijtrikloridokobalt(II)

4.2.1. Priprava kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$

Kompleks cinhoninijtriklordiokobalt(II), $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, pripravljen je otopinskom sintezom iz cinhoninijskoga klorida dihidrata, $\text{CnCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i bezvodnog kobaltova(II) klorida, CoCl_2 , u množinskom omjeru 1 : 2. Reaktanti su zasebno otopljeni u metanolu, a nakon miješanja otopina tijekom jednog dana nastali su plavi kristali kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, koji su odvojeni filtracijom.¹⁴⁹ Shematski prikaz organske komponente kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ prikazan je na slici 50.

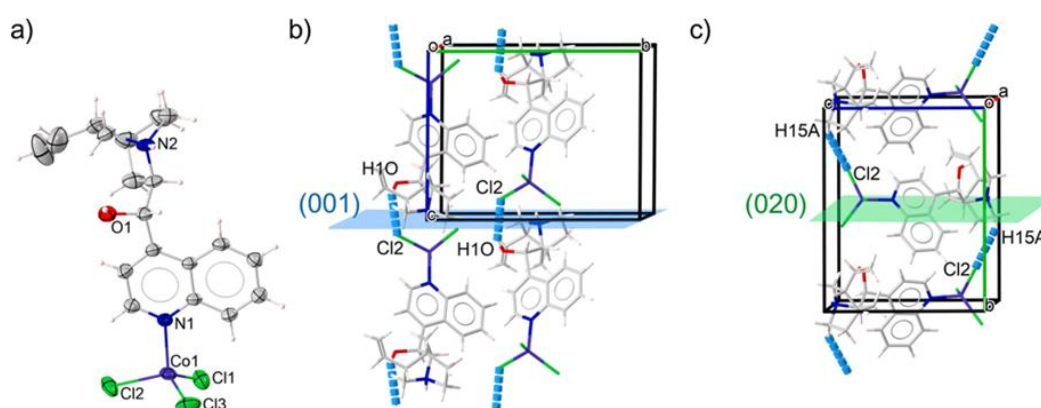


Slika 50. Kemijska struktura cinhoninijskoga kationa

4.2.2. Strukturna karakterizacija

Cinhoninijski kation sastoji se od kinolinskog i kinuklidinskog dijela, pri čemu dušikovi atomi imaju različite uloge u strukturi kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$. Dušikov atom kinuklidinskog dijela je protoniran, dok se dušikov atom kinolinskog prstena koordinira na kobaltov(II) ion. Spoj kristalizira u polarnoj monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1$ (tablica D3),¹⁵⁰ pri čemu je kobaltov(II) ion tetraedarski koordiniran trima kloridnim ligandima i jednim atomom dušika kinolinskog prstena (slika 51a). Neutralne molekule kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ međusobno se povezuju vodikovim vezama i drugim slabim međumolekulskim interakcijama u trodimenzijsku supramolekulsku strukturu. Najkraća vodikova veza ostvaruje se između vodikova atoma hidroksilne skupine i kloridnog liganda susjednog kompleksa, pri čemu se takvi kontakti ponavljaju tvoreći beskonačne lance duž smjera $[001]$ (slika 51b). Duž smjera

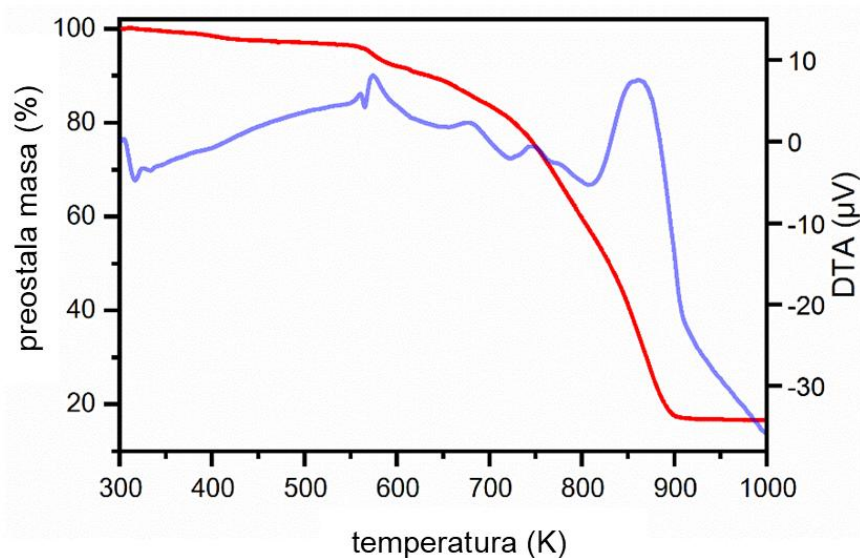
polarne osi prisutni su i kontakti C–H···Cl (slika 51c), kao i slabe aromatske interakcije (tablice D4 i D5). Navedene međumolekulske interakcije povezane su s anizotropnim rastom kristala i njihovom karakterističnom štapićastom morfologijom, s malim {001} plohami te izduženim plohami {100} i {020}. Identitet i fazna čistoća pripremljenog *bulk* uzorka potvrđeni su difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku. Eksperimentalni difraktogram u skladu je s difraktogramom izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu, a rezultat PXRD-analize prikazan je u Dodatku (slika D6).



Slika 51. a) Molekulska struktura kompleksa triklorido-cinhoninij-kobalta(II) $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, b) vodikove veze u $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ (plave štapićaste strukture) duž smjera [001]; c) vodikove veze u $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ (plave štapićaste strukture) duž smjera [010].

4.2.3. Termička analiza

Termička stabilnost kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ ispitana je termogravimetrijskom i diferencijalnom termičkom analizom (TGA/DTA) (slika 52). Do približno 550 K ne opaža se značajniji gubitak mase, što upućuje na relativno visoku termičku stabilnost spoja. Pri višim temperaturama započinje postupni gubitak mase, dok se glavni proces termičke razgradnje odvija približno u temperaturnom području od 700 do 900 K. Nakon završetka glavnog procesa razgradnje zaostaje približno 15–20 % početne mase uzorka. Na krivulji DTA opaža se nekoliko termičkih događaja, pri čemu se najizraženija promjena pojavljuje u temperaturnom području glavnog gubitka mase.



Slika 52. TGA (crvena krivulja) i DTA (plava krivulja) kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$.

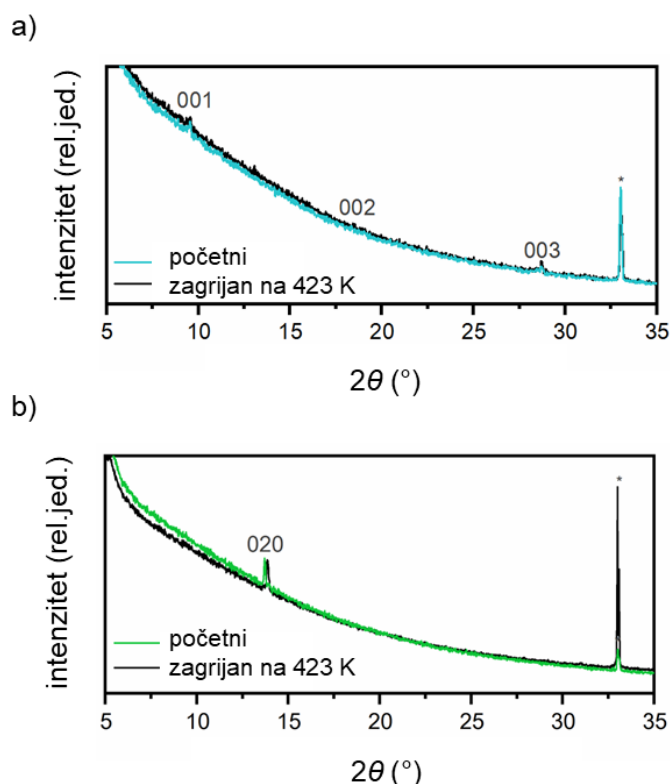
4.2.4. Priprava i karakterizacija tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$

Tanki filmovi kompleksnog spoja $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ priređeni su metodom uranjanja koristeći prethodno pripravljene kristale tog spoja za pripravu otopina poznatih koncentracija koje su služile kao prekursori za depoziciju. Za dobivanje tankih filmova optimalnom se pokazala otopina kompleksa koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ u smjesi metanola i acetonitrila. Za pripravu filmova namijenjenih različitim metodama karakterizacije korišteni su supstrati Si(100), ITO-staklo, ultraravno kvarcno staklo i polipropilenske folije. Si(100) supstrati korišteni su za strukturnu i morfološku karakterizaciju filmova metodama PXRD, SEM i EDS, ITO/staklo za električna i feroelektrična mjerenja, ultraravno kvarcno staklo za UV/Vis spektroskopska mjerenja, a polipropilenske folije za spektroskopiju ATR-FTIR. Filmovi usporedivih svojstava dobiveni su neovisno o vrsti korištenog supstrata. Optičke snimke filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ pokazuju da se metodom uranjanja mogu pripremiti homogeni filmovi koji prekrivaju relativno velike površine supstrata (slika 53).



Slika 53. Optička snimka tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na Si(100) veličine 1×2 cm.

Ovisno o uvjetima sušenja tijekom pripreme filmova, odnosno temperaturi sušenja od 298 ili 323 K, moguće je postići različite preferirane orijentacije filmova. Kada se filmovi $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, nanoseni na Si(100) supstrate, suše pri sobnoj temperaturi, u difraktogramu se opažaju samo difrakcijski maksimumi pri $2\theta = 9,5^\circ$, $19,0^\circ$ i $28,5^\circ$, koji odgovaraju 00l refleksima monoklinske strukture prostorne grupe $P2_1$ kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ (slika 54a). Kada se filmovi tijekom sušenja postavljaju na grijaću ploču pri 323 K, u difraktogramu se opaža samo jedan difrakcijski maksimum koji odgovara refleksu 020 kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ (slika 54b).

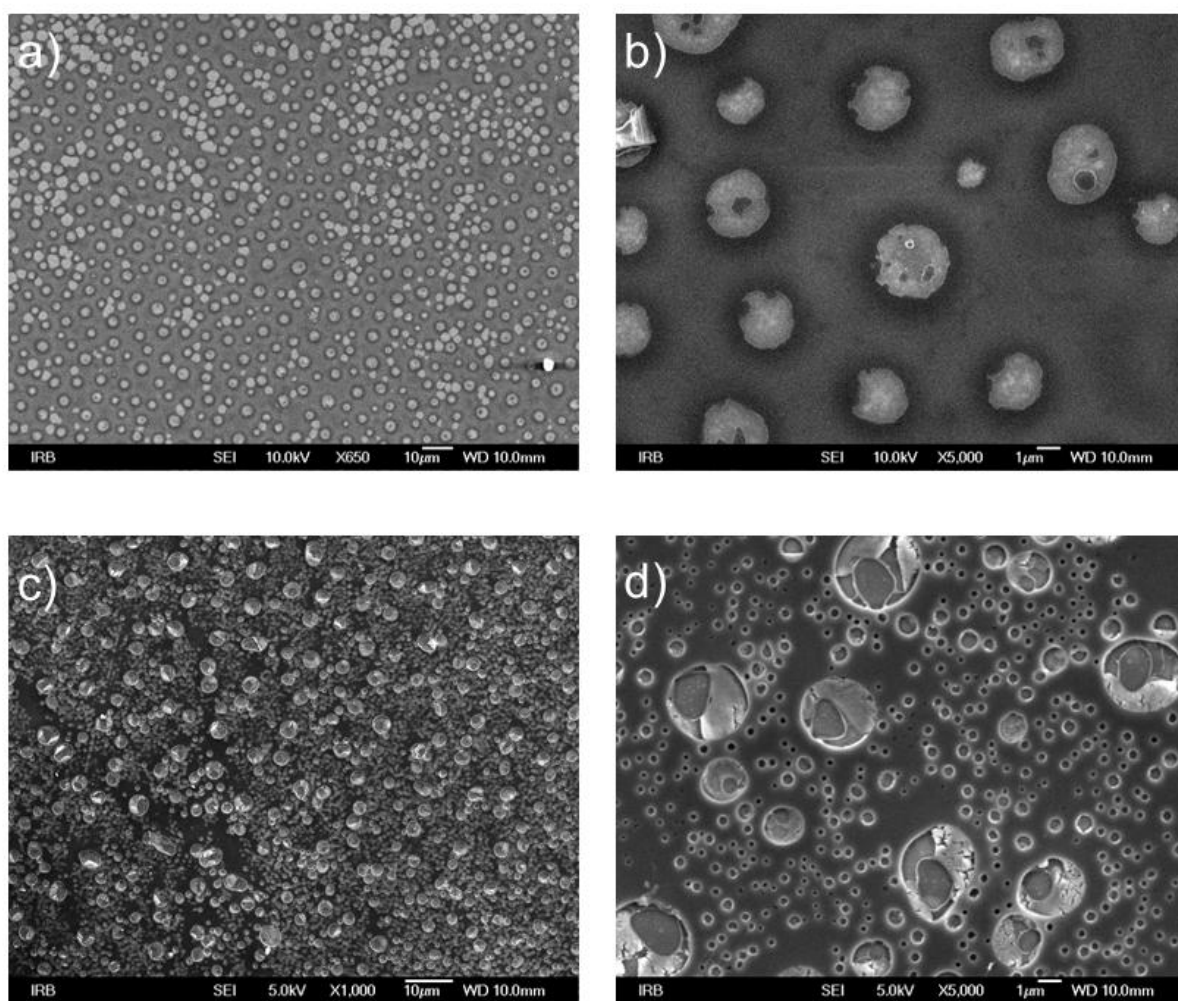


Slika 54. a) Difraktogram tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ nanosenog na supstrat Si(100) tijekom sušenja pri sobnoj temperature, b) PXRD difraktogram tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ nanosenog na Si(100) supstrat tijekom sušenja pri 323 K. Difrakcijski maksimum označen zvjezdicom potječe od supstrata Si(100).

U oba slučaja difrakcijski maksimumi tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ relativno su niskog intenziteta, što se može povezati s malom debljinom filma od približno stotinjak nanometara, kemijskim sastavom kompleksa u kojem prevladavaju atomi s manjim atomskim faktorima raspršenja te fluorescencijom kobalta potaknutom rendgenskim zračenjem tijekom mjerenja. Osim maksimuma koji pripadaju filmu, u difraktogramu se opaža i maksimum Si(100) supstrata pri $2\theta \approx 33^\circ$.¹⁴⁶ Naknadno zagrijavanje filmova pri temperaturi od 423 K ne utječe na položaj ni intenzitet difrakcijskih maksimuma, čime je potvrđeno očuvanje kristalne strukture filma pri toj temperaturi.

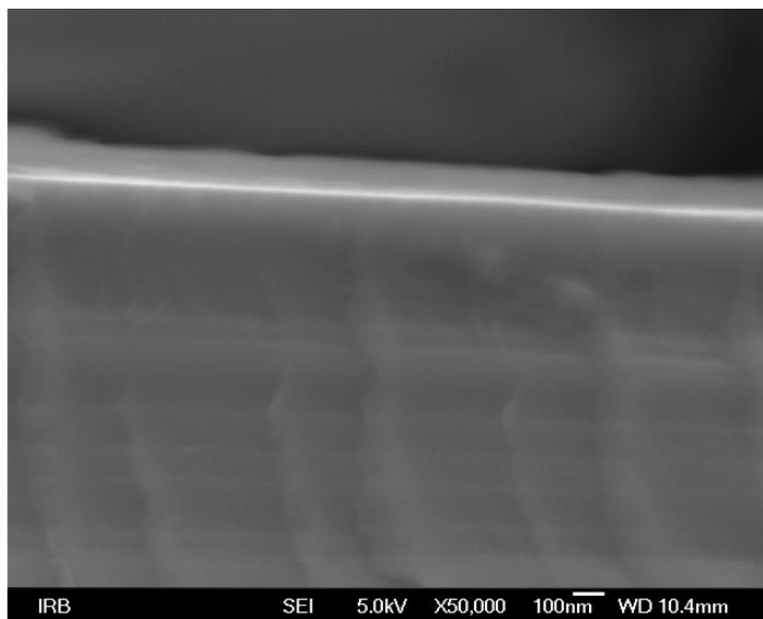
Detaljniji uvid u kristalno pakiranje i međumolekulske interakcije pruža moguće objašnjenje opaženih preferiranih orijentacija filmova. Pri sobnoj temperaturi molekule se preferirano slažu duž smjera [001], duž kojega se ostvaruju najkraće međumolekulske vodikove veze. Povišenjem temperature sušenja u sustav se unosi dodatna energija, što omogućuje

preraspodjelu molekula duž smjera polarne osi, u kojem se ostvaruju slabiji kontakti $C-H\cdots Cl$ i interakcije slaganja aromatskih kinolinskih sustava. Utjecaj temperature na usmjereni rast organsko-anorganskih tankih filmova opažen je i u spoju koji sadrži ione bakra i ligande 2,3,6,7,10,11-heksahidroksitriifenilena.¹⁵¹ U toj je metaloorganskoj mreži moguće postići dvije preferirane orijentacije, duž smjerova [001] i [100], promjenom otapala (etanol ili voda) i temperature sušenja (312 odnosno 343 K) tijekom pripreme filmova. Značajan utjecaj temperature sušenja tijekom procesa isparavanja otapala na usmjereni rast tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$ može se povezati s prilagodljivim kristalnim pakiranjem ovog sustava, određenim vodikovim vezama, kontaktima $C-H\cdots Cl$ i interakcijama slaganja aromatskih kinolinskih grupa. Slike dobivene na uređaju FE-SEM pokazuju da su filmovi $[CoCl_3(Cn)]$ kontinuirani i homogeni, uz prisutnost nasumično raspoređenih rupica na njihovoj površini. Pri većem povećanju vidljivo je da veličina rupica nije jednolika te da se njihov promjer kreće od približno 10 nm do gotovo 1 μm . Na optičkoj snimci filma uočavaju se područja različite debljine, pri čemu smeđa područja odgovaraju tanjim dijelovima filma, dok je njihova površinska morfologija usporediva s morfologijom debljih dijelova (slika 53). Na slikama dobivenim elektronskim mikroskopom također se uočava pojava rupičaste morfologije kako na tanjim (slika 55 a i b), tako i na debljim (slika 55 c i d) dijelovima filma.



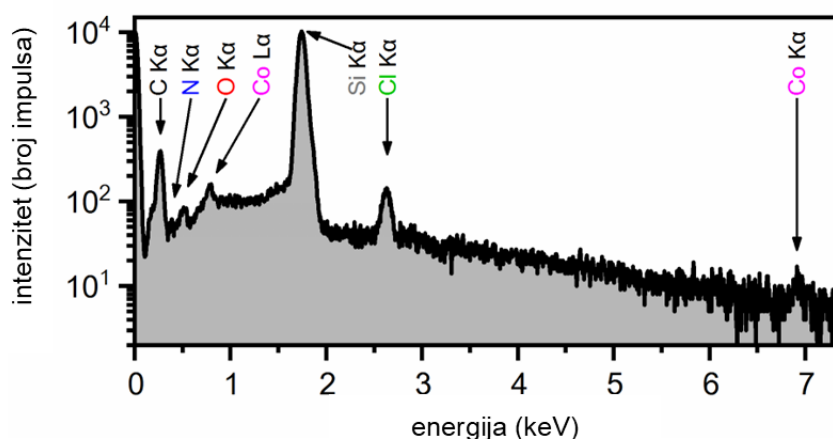
Slika 55. Snimke površina tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na Si(100) supstratu pri različitim povećanjima, snimljene uređajem FE-SEM.

Debljina filma u debljem području iznosi približno 100 nm, što je određeno iz SEM-snimke poprečnog presjeka (slika 56).



Slika 56. Snimka poprečnog presjeka tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na Si(100) supstratu snimljena uređajem FE-SEM.

Kvalitativni elementni sastav filma određen je energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) (slika 57). U EDS-spektru opaža se intenzivan maksimum koji potječe od prijelaza u $K\alpha$ -ljusku silicija prisutnog u supstratu te linije slabijeg intenziteta povezane s prijelazima elemenata Co, Cl, N, O i C, prisutnih u kompleksu $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$. Udjeli navedenih elemenata ovom se metodom ne mogu pouzdano kvantificirati.



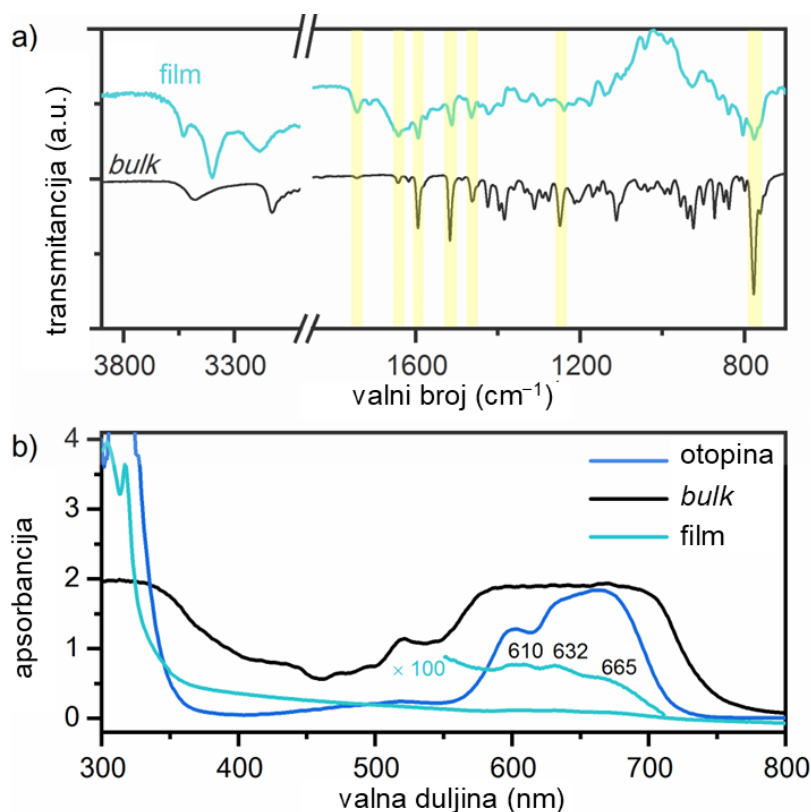
Slika 57. EDS-spektar tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na Si(100) supstratu.

4.2.4.1. Spektroskopska karakterizacija tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$

Spektroskopska karakterizacija provedena je spektroskopijom FTIR-ATR kako bi se dodatno potvrdila prisutnost organskih fragmenata kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ u tankim filmovima te usporedio njihov vibracijski spektar sa spektrom *bulka*. U tu su svrhu tanki filmovi $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ nanoseni na polipropilenske folije jer je polipropilen dovoljno fleksibilan za ostvarivanje odgovarajućeg kontakta uzorka s ATR-kristalom tijekom mjerenja. Usporedba spektara *bulk* uzorka i tankog filma moguća je u područjima u kojima polipropilenska podloga ne pokazuje vlastite apsorpcijske vrpce. Najintenzivnije vrpce opažene u spektru FTIR-ATR *bulk* materijala prisutne su i u spektru tankog filma (slika 58a). Vrpce pri 3400 i 3183 cm^{-1} pripisuju se vibracijama istezanja $\nu(\text{O-H})$ i $\nu(\text{N-H})$, povezanim s hidroksilnom skupinom odnosno protoniranim dušikovim atomom kinuklidinskog dijela. Najintenzivnija vrpca u spektru kompleksa nalazi se pri 776 cm^{-1} i pripisuje se deformacijskoj vibraciji kinolinskog prstena.¹⁵² Podudaranje položaja karakterističnih vibracijskih vrpce *bulka* i tankog filma potvrđuje prisutnost organskih fragmenata kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ u pripremljenom filmu te upućuje na očuvanje njihove kemijske strukture tijekom priprave filma.

Elektronska spektroskopija primijenjena je kako bi se ispitalo zadržava li kobaltov(II) ion nakon otapanja kompleksa i priprave tankog filma koordinacijsko okruženje prisutno u polaznom kristalnom materijalu. UV-Vis spektar otopine korištene za pripravu filma i spektar tankog filma pripremljenog na kvarcnom supstratu snimljeni su u transmisijском načinu rada, dok je spektar praškastog uzorka snimljen u refleksijskom načinu rada uz primjenu integrirajuće sfere i barijeva sulfata kao standarda. Za pripravu tankog filma namijenjenog UV-Vis

mjerenjima korišten je kvarcni supstrat zbog njegove optičke prozirnosti u ispitivanom spektralnom području, pri čemu je kao referenca korišten čisti supstrat. Budući da su spektri *bulk* uzorka, otopine i tankog filma dobiveni različitim načinima mjerenja i na uzorcima različitih oblika, njihovi intenziteti nisu izravno usporedivi, pa se njihova usporedba temelji prvenstveno na položaju i obliku karakterističnih spektralnih vrpca. U elektronskim spektrima *bulk* uzorka, otopine i tankog filma opaža se karakteristična tripletna vrpca pri približno 650 nm, koja se pripisuje elektronskim prijelazima iz osnovnog stanja $^4A_2$ u pobuđena stanja $^4T_1$ (slika 58b).¹⁵³ Prisutnost navedene vrpce u sva tri spektra potvrđuje tetraedarsko koordinacijsko okruženje kobaltova(II) iona te pokazuje da se ono zadržava nakon otapanja kompleksa i priprave tankog filma.



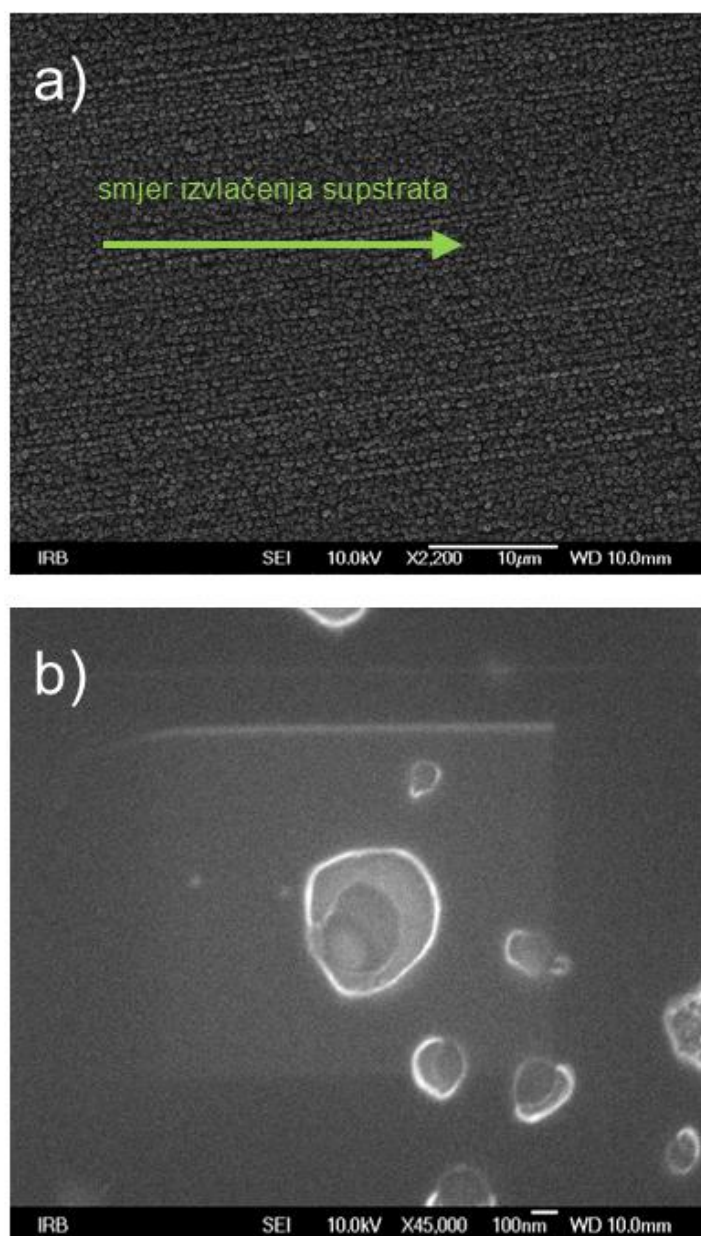
Slika 58. Spektroskopska karakterizacija $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$: a) spektri FTIR-ATR tankih filmova nanosenih na polipropilenske folije i *bulka*, b) apsorpcijski UV-Vis spektri metanolne otopine $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ za depoziciju filmova, *bulka* spoja i tankih filmova. Slika prikazuje intenzitet spektra tankog filma uvećan 100 puta u vidljivom dijelu spektra.

4.2.5. Kontrola morfologije tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$

Na temelju rezultata strukturne i morfološke karakterizacije utvrđeno je da uvjeti priprave utječu na organizaciju kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ tijekom nastajanja tankog filma, a time i na njegovu konačnu morfologiju. Kako bi se utvrdili uvjeti odgovorni za nastanak rupica opaženih na površini filmova SEM-mikroskopijom te optimizirali uvjeti priprave homogenih filmova, sustavno je ispitan utjecaj relativne vlažnosti, temperature, koncentracije otopine i brzine izvlačenja supstrata. Najprije je ispitan utjecaj relativne vlažnosti. Za pripravu filmova korištena je otopina $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ koncentracije $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pri temperaturi od 293 K i brzini izvlačenja supstrata od 30 mm s^{-1} , dok je mijenjana relativna vlažnost atmosfere. Pri relativnoj vlažnosti od 5 % nastali su kompaktni i homogeni tanki filmovi, dok je pri relativnoj vlažnosti od 20 % na njihovoj površini opažen znatno veći broj rupica. SEM-snimke pri većem povećanju pokazuju da veličina rupica nije jednolika te da se njihov promjer kreće od približno

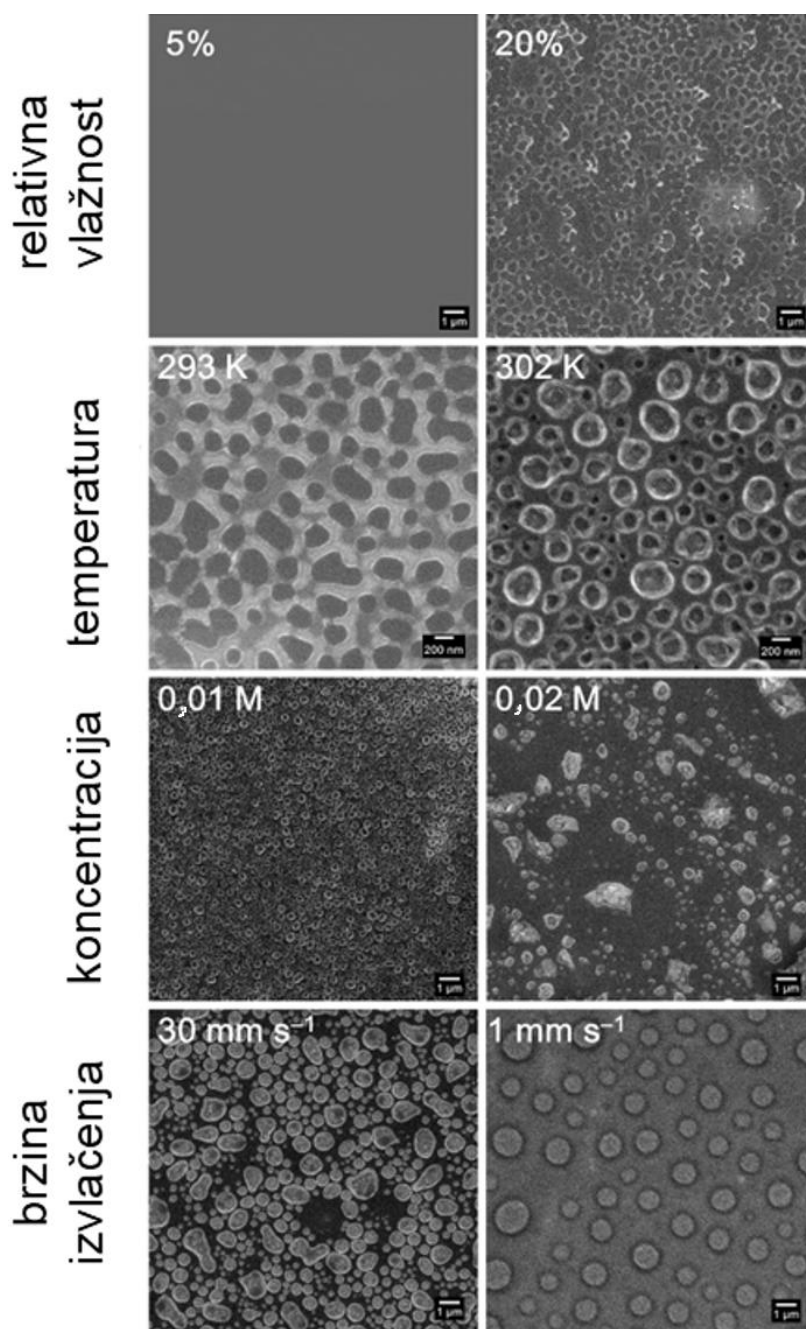
10 nm do gotovo 1 μm (slika 58). Navedeni rezultati pokazuju da relativna vlažnost tijekom pripreve značajno utječe na morfologiju površine tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$.

Osim broja i veličine rupica, ispitana je i njihova prostorna raspodjela u ovisnosti o brzini izvlačenja supstrata. Iako su rupice u većini pripremljenih filmova raspoređene nasumično, pri većoj brzini izvlačenja od 50 mm s^{-1} opaža se njihovo gotovo pravilno raspoređivanje duž smjera izvlačenja supstrata (slika 59). U višeslojnim filmovima pripremljenima trostrukim uzastopnim nanošenjem na isti supstrat Si(100) osnovna morfologija s rupicama ostaje očuvana, dok se svakim novim ciklusom nanošenja oko postojećih područja oblikuju izraženije stepenaste strukture, odnosno platoi (slika 59).



Slika 59. Snimke površine tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ pripremljenih metodom uranjanja: a) film pripremljen iz otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri brzini izvlačenja supstrata 50 mm s^{-1} , relativnoj vlažnosti 20 % i temperaturi 303 K, s gotovo pravilnom raspodjelom rupica duž smjera izvlačenja supstrata, b) film pripremljen trostrukim uzastopnim nanošenjem na isti supstrat Si(100) iz otopine koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri brzini izvlačenja 30 mm s^{-1} , relativnoj vlažnosti 20 % i temperaturi 303 K. Snimke su snimljene uređajem FE-SEM.

Utjecaj temperature tijekom depozicije ispitan je u temperaturnom području od 293 do 303 K, koje je bilo ograničeno tehničkim mogućnostima komore za pripravu filmova. Tijekom tih mjerenja ostali su parametri održavani konstantnima ($c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $RH = 20 \%$ i $U = 30 \text{ mm s}^{-1}$). U ispitivanom temperaturnom području nije opažena značajna promjena morfologije filmova, što pokazuje da relativno mala promjena temperature tijekom depozicije nema izražen utjecaj na oblikovanje njihove površine (slika 60). Ispitan je i utjecaj koncentracije otopine prekursora, te je uočeno da povećanje koncentracije $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s $0,01$ na $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ dovodi do neželjene kristalizacije kristala kompleksa na površini filma. Stoga je koncentracija od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ odabrana kao prikladnija za pripravu homogenih tankih filmova. Konačno, ispitan je utjecaj brzine izvlačenja supstrata. Brzina izvlačenja jedan je od parametara koji utječu na količinu otopine zadržane na površini supstrata tijekom procesa uranjanja, a time i na konačnu debljinu filma.¹⁴³ Pri većoj brzini izvlačenja od 50 mm s^{-1} opažena je izraženija usmjerenost raspodjele rupica duž smjera izvlačenja supstrata, što je vidljivo na slici 59a.



Slika 60. Snimke površina tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ pripremljenih promjenom relativne vlažnosti, temperature, koncentracije otopine i brzine izvlačenja supstrata iz otopine tijekom pripreve filma, snimljene uređajem FE-SEM.

Na temelju provedenih eksperimenata utvrđeno je da relativna vlažnost ima izrazit utjecaj na morfologiju tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$. Nastanak rupica na površini filmova može se povezati s procesom odvlaživanja (engl. *dewetting*), odnosno povlačenjem i lokalnim prekidanjem kontinuiranog sloja te njegovom reorganizacijom tijekom nastajanja filma. U ovom se sustavu

takav proces odvija *in situ*, istodobno s isparavanjem otapala tijekom depozicije, za razliku od postsintetskog odvlaživanja koje se može potaknuti naknadnom toplinskom obradom već pripremljenog filma. Eksperimentalni rezultati pokazuju da povećanje relativne vlažnosti pogoduje nastanku rupica: pri $RH = 5\%$ dobiveni su kompaktni filmovi bez rupica, dok su pri $RH = 20\%$ nastali filmovi s izraženom strukturiranom površinom. Stoga se relativna vlažnost može smatrati jednim od ključnih parametara koji određuju odvijanje odvlaživanja površine i konačnu morfologiju filmova $[CoCl_3(Cn)]$. Za razliku od pristupa u kojima se uređena morfologija površine tankih filmova postiže primjenom strukturno usmjeravajućih reagensa (eng. *structure-directing agents*) ili prethodno strukturiranih supstrata, kod filmova $[CoCl_3(Cn)]$ rupice nastaju spontano tijekom pripreme metodom uranjanja. Njihov se nastanak stoga može povezati s kemijskim i strukturnim svojstvima samog kompleksa $[CoCl_3(Cn)]$ te uvjetima njegove depozicije. U ovom sustavu međumolekulske interakcije koje određuju samoudruživanje molekula i rast kristalne faze, ponajprije vodikove veze koje se protežu duž određenih kristalografskih smjerova, također pridonose organizaciji površine filma na mezoskali. Utjecaj relativne vlažnosti može se povezati s prisutnošću proton-donorskih i proton-akceptorskih mjesta na površini kompleksa, koja omogućuju vezanje polarnih molekula vode iz okolne atmosfere vodikovim vezama. U prethodnom istraživanju organsko-anorganskih kristalnih materijala pokazano je da se molekule vode iz atmosfere mogu vezati na površinu kristala i granice kristalnih zrna te pritom stvarati strukturirane hidratacijske slojeve.¹³⁶ Takva interakcija vode s površinom pokazuje da relativna vlažnost može neposredno utjecati na organizaciju organsko-anorganskog materijala. U srodnim sustavima, voda iz atmosfere može potaknuti i reverzibilne prijelaze između hidratiziranih i dehidratiziranih oblika *bulk* materijala. U slučaju tankih filmova $[CoCl_3(Cn)]$ povećana količina vode adsorbirane iz atmosfere tijekom depozicije može utjecati na ravnotežu međumolekulskih i površinskih interakcija te tako pogodovati lokalnom povlačenju filma i nastanku rupica. Zbog toga se voda u ovom slučaju može promatrati kao čimbenik koji potiče povlačenje filma s površine supstrata, odnosno proces *dewettinga*. Ovakvo tumačenje u skladu je s opaženom snažnom ovisnošću morfologije filma o relativnoj vlažnosti.

Spontano nastajanje rupica bez primjene strukturno usmjeravajućih reagensa, prethodno strukturiranih supstrata ili naknadne obrade predstavlja potencijalno jednostavan način pripreme tankih filmova s površinskim strukturiranjem na mezoskali. Sličan koncept iskorištavanja *dewettinga* za funkcionalno strukturiranje površine prethodno je prikazan na nanometarskim

filmovima poli(2-vinilpiridina), kod kojih su lokalne nestabilnosti filma i njegovo povlačenje tijekom postsintetskog odvlaživanja iskorišteni za dobivanje kodiranih površinskih uzoraka namijenjenih sigurnosnim primjenama, odnosno površina čiji se karakteristični uzorci mogu koristiti kao teško reproducibilne fizičke oznake.¹⁵⁴

U ovom istraživanju pokazano je da se kod tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ površinska morfologija s nasumično raspoređenim rupicama može postići već tijekom pripreme filma, bez naknadnih postsintetskih modifikacija. Dodatno, takva morfologija ostaje očuvana pri ambijentalnim uvjetima i nakon zagrijavanja do 423 K. Stabilnost tako strukturirane površine, zajedno s mogućnošću upravljanja njezinim nastankom promjenom relativne vlažnosti tijekom depozicije, upućuje na potencijal primjene ovih molekulskih tankih filmova u područjima u kojima je poželjna reproducibilna površinska struktura.

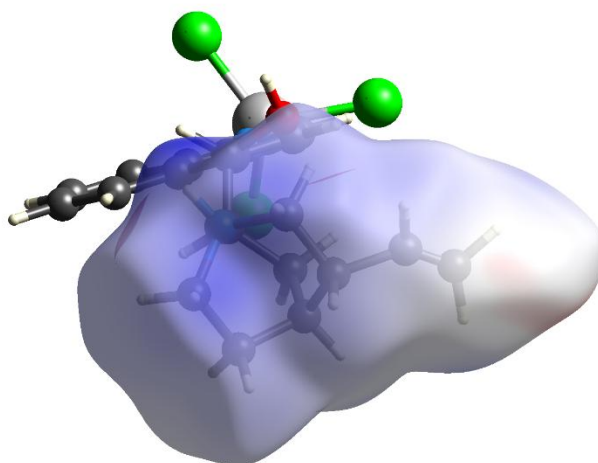
4.2.6. Feroelektrična svojstva

Za pouzdano ispitivanje feroelektričnih svojstava tankih filmova važno je pripremiti kontinuirane i kompaktne filmove homogene površine. Takva morfologija omogućuje ravnomjerniji kontakt filma s elektrodama i smanjuje mogućnost pojave lokalnih struja curenja povezanih s defektima i diskontinuitetima filma. Stoga su, nadovezujući se na prethodno opisanu kontrolu morfologije, za ispitivanje feroelektričnih svojstava pripremljeni kompaktni tanki filmovi kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ bez rupica na površini. Filmovi debljine približno 200 nm nanoseni su metodom uranjanja na vodljive supstrate ITO/staklo iz otopine $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ u smjesi metanola i acetonitrila u volumnom omjeru 1 : 1, pri relativnoj vlažnosti zraka od 5 %, nakon čega su sušeni pri 323 K.

Osim morfologije filma, za mjerenje feroelektričnog odziva važna je njegova kristalografska orijentacija u odnosu na smjer primijenjenog električnog polja. Za opažanje najveće komponente polarizacije povoljno je da primijenjeno električno polje bude usmjereno duž polarne kristalografske osi. U geometriji tankog filma s donjom elektrodom na podlozi i gornjom elektrodom na površini filma električno polje primjenjuje se približno okomito na površinu podloge. Stoga je za mjerenje komponente polarizacije izvan ravnine filma (engl. *out-of-plane*) povoljno da polarna os kristala ima značajnu komponentu u tom smjeru. Ranije je pokazano da se tanki filmovi feroelektrične faze $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ mogu pripremiti s preferiranim rastom duž kristalografskog smjera koji odgovara polarnoj dvostrukoj osi rotacije. Takva

orijentacija omogućuje ispitivanje komponente polarizacije izvan ravnine filma primjenom električnog polja okomito na površinu podloge.

Kako bi se dodatno razmotrila polarnost kinuklidinskog fragmenta, analiziran je elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovoj plohi izračunatoj programom CrystalExplorer.¹⁵⁵ Hirshfeldova ploha omogućuje opis molekulske jedinice u odnosu na njezino kristalno okruženje, a mapiranjem elektrostatskog potencijala na tu plohu mogu se vizualizirati područja različitog elektrostatskog potencijala. Na dijelu Hirshfeldove plohe koji odgovara kinuklidinskom fragment molekule $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ područje negativnog elektrostatskog potencijala nalazi se na strani etilenskog fragmenta, dok se područje pozitivnog elektrostatskog potencijala nalazi na strani protoniranog atoma dušika (slika 61).

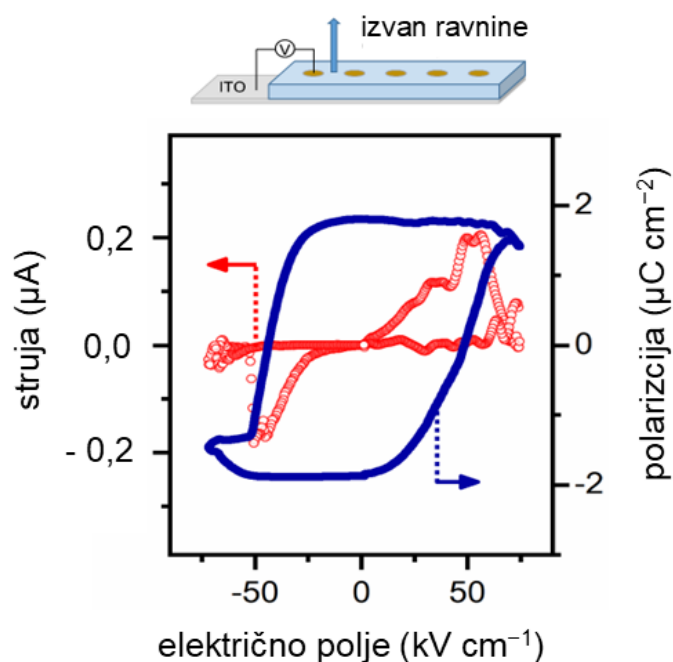


Slika 61. Elektrostatski potencijal mapiran na Hirshfeldovoj plohi dijela kinuklidinskog fragmenta kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$. Skala boja proteže se od $-0,01$ a.u. (crveno), preko 0 a.u. (bijelo), do $0,1$ a.u. (plavo).

Opažena raspodjela elektrostatskog potencijala upućuje na izraženu polarnost kinuklidinskog fragmenta. Smjer između područja negativnog i pozitivnog elektrostatskog potencijala može se razmatrati kao približan smjer njegova lokalnog dipolnog momenta. U kristalnoj strukturi spoja $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ etilenska je skupina pri sobnoj temperaturi neuređena između dva položaja, što pokazuje strukturnu fleksibilnost i dinamiku tog dijela molekule.

Feroelektrično ponašanje pripremljenih tankih filmova ispitano je mjerenjem ovisnosti polarizacije o primijenjenom električnom polju ($P-E$) pri sobnoj temperaturi. Kako bi se od doprinosa povezanog s promjenom smjera polarizacije odvojili doprinosi dielektričnog

kapaciteta i struje curenja, primijenjena je metoda PUND.^{41,156} Na taj je način moguće pouzdanije odrediti polarizaciju povezanu s feroelektričnim preklapanjem. Spontana polarizacija (P_s) tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ doseže približno $1,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju (E_c) od približno 50 kV cm^{-1} (slika 62).



Slika 62. Feroelektrična polarizacija i odgovarajući odziv struje tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na ITO/staklo s gornjim zlatnim elektrodama, izmjereni pri frekvenciji od 5 Hz i temperaturi od 298 K.

Izravna usporedba dobivenih vrijednosti s feroelektričnim svojstvima drugih homokiralnih bakrovih kompleksa s alkaloidima iz skupine *Cinchona* otežana je razlikama u obliku uzorka i primijenjenim mjernim metodama. Za spojeve $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{H-kinin})_2]$ ¹⁵⁷ i $(\text{H}_2\text{-kinin})_2[\text{Cu}_5\text{Cl}_9]$ ¹⁵⁸ feroelektrična svojstva određena su dinamičkim mjerenjima na *bulk* uzorcima. Pri takvim mjerenjima izmjereni električni odziv može, osim doprinosa povezanog s promjenom feroelektrične polarizacije, sadržavati doprinose dielektrične polarizacije i struje curenja, što može dovesti do precjenjivanja iznosa polarizacije. S druge strane, kod polikristalnih uzoraka nasumična orijentacija kristalita može otežati primjenu električnog polja u smjeru polarne osi, zbog čega izmjerena vrijednost može biti manja od najveće komponente polarizacije.¹⁴⁴ Za kompleks $[\text{Cu}_8\text{Cl}_{10}(\text{H-kinin})_2]$ određena je remanentna polarizacija od $0,12 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od 5 kV cm^{-1} , dok je za kompleks $(\text{H}_2\text{-kinin})_2[\text{Cu}_5\text{Cl}_9]$ određena

remanentna polarizacija od $0,28 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od 16 kV cm^{-1} .^{157,158} Te su vrijednosti niže od polarizacije određene za tanki film $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, ali zbog različitih oblika uzoraka i načina mjerenja njihova izravna kvantitativna usporedba nije potpuno opravdana. Za usporedbu feroelektričnih performansi spoja $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ relevantni su drugi molekulski feroelektrici koji sadrže strukturno fleksibilne kinuklidinijeve katione i čija su feroelektrična svojstva također ispitana u obliku tankih filmova. Već spomenuti 3-oksokinuklidinijev perklorat, $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})\text{ClO}_4$, kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $Pna2_1$. Za taj je materijal određena polarizacija od $6,7 \mu\text{C cm}^{-2}$.¹¹ Nadalje, kinuklidinijev perjodat, $(\text{H}-\text{ABCO})\text{IO}_4$, kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $Pmn2_1$. Za taj je spoj teorijski procijenjena spontana polarizacija od $7,71 \mu\text{C cm}^{-2}$, dok je na polikristalnom tankom filmu na podlozi ITO-staklo eksperimentalno određena remanentna polarizacija od $6,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od 255 kV cm^{-1} .¹⁵⁹ Za 3-oksokinuklidinijev tetrakloridokobaltat(II), $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi $P2_1$, određena je spontana polarizacija od $2,75 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od 40 kV cm^{-1} .¹³⁵ Molekulski feroelektrik 4-fluorokinuklidinijev perrenat, $(\text{H}-(\text{F})\text{ABCO})[\text{ReO}_4]$, prostorne grupe Pn , pokazuje spontanu polarizaciju od $11,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od 20 kV cm^{-1} .⁴⁵ Za navedene sustave teorijski proračuni podupiru eksperimentalno određene vrijednosti spontane polarizacije.

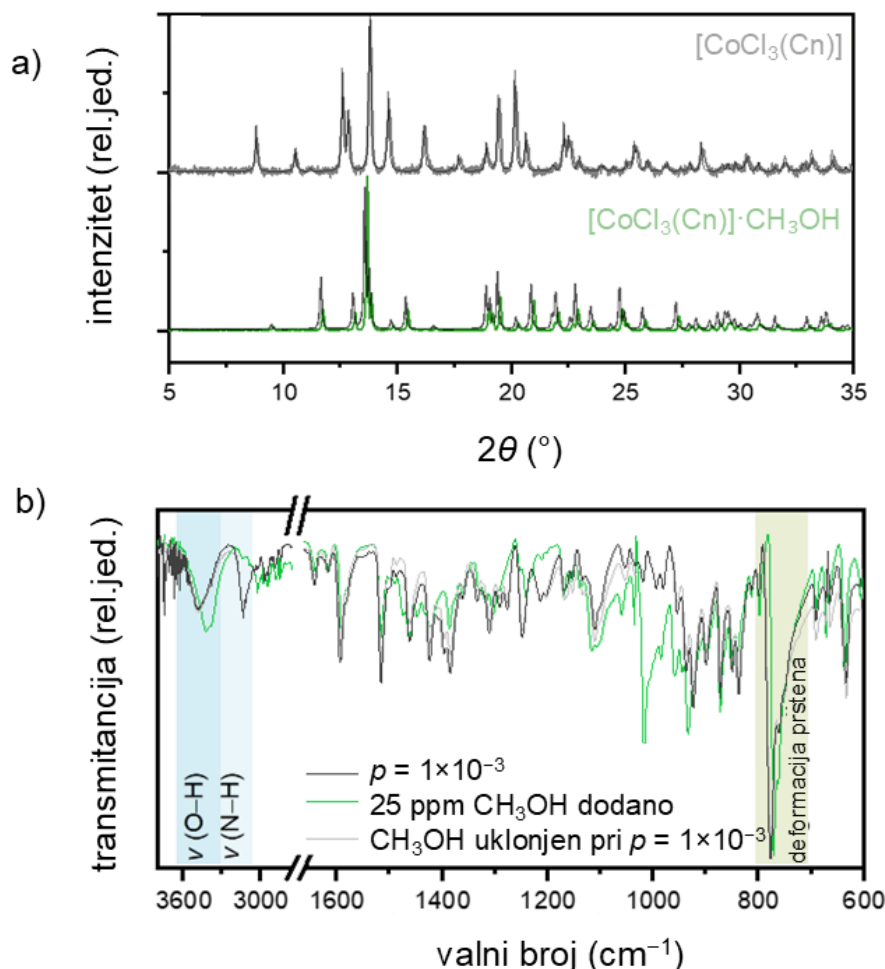
U usporedbi s navedenim molekulskim feroelektricima, spontana polarizacija tankog filma $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ od približno $1,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ nalazi se u nižem dijelu raspona vrijednosti, dok je koercitivno električno polje od približno 50 kV cm^{-1} usporedivo s vrijednostima određenima za neke strukturno srodne materijale. Međutim, važan rezultat za spoj $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ nije samo iznos polarizacije. Mogućnost pripreme kompaktnog tankog filma kontrolirane kristalografske orijentacije omogućuje povoljno usmjeravanje polarne osi u odnosu na primijenjeno električno polje te mjerenje feroelektričnog odziva pri sobnoj temperaturi. Dobiveni rezultati stoga pokazuju povezanost između uvjeta pripreme, morfologije i kristalografske orijentacije tankog filma te njegova makroskopskog feroelektričnog odziva.

4.2.7. Senzorska svojstva

Morfologija tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s nasumično raspoređenim rupicama potencijalno je pogodna za senzorske primjene jer strukturiranje površine na mezoskali povećava površinu dostupnu za interakciju s molekulama analita. Veća dostupna površina može omogućiti

interakciju većeg broja molekula iz plinovite faze s materijalom te pridonijeti izraženijem i bržem električnom odzivu filma. Stoga je, nakon optimiranja uvjeta pripreme i morfologije tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$, ispitan njihov odziv prema parama metanola.

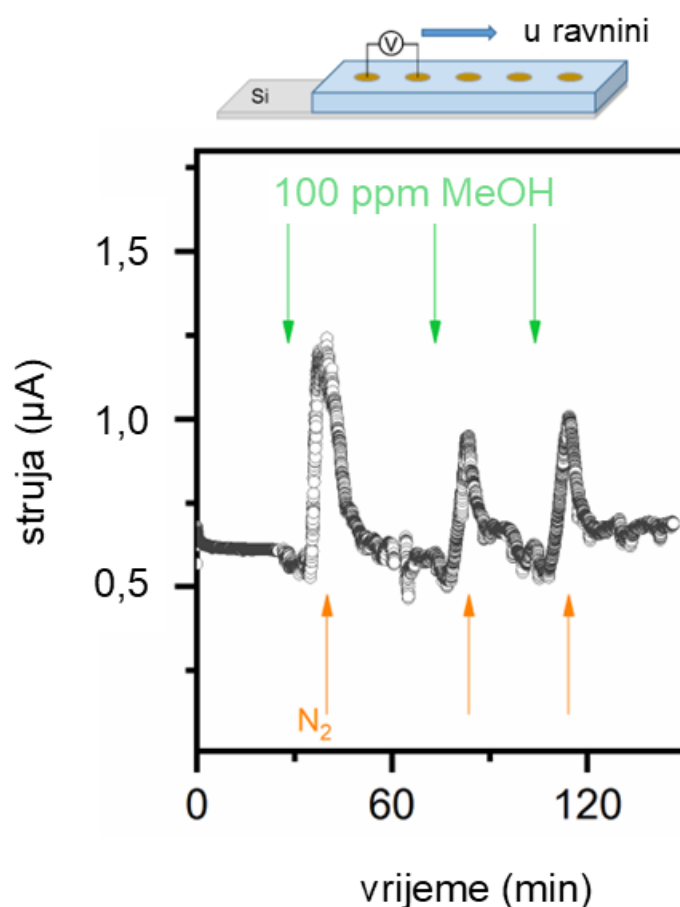
Odabir metanola kao analita dodatno je potaknut prethodno opaženom osjetljivošću kristala $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ na njegovu prisutnost. Izlaganjem kristala uzorka parama metanola dolazi do reverzibilne strukturne transformacije i nastanka metanolnog solvata $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, što je potvrđeno mjerenjima PXRD (slika 63a). Promjene su potvrđene i vibracijskom spektroskopijom i to *in situ* mjerenjima FTIR spektara koji su pokazali su da već pri izlaganju 25 ppm metanola dolazi do gotovo trenutačne promjene spektra povezane s nastankom metanolne faze $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Vrpce istezanja $\nu(\text{O}-\text{H})$ i $\nu(\text{N}-\text{H})$, koje se u početnoj fazi nalaze pri 3480 i 3127 cm^{-1} , pomiču se prema nižim valnim brojevima, dok se vrpca povezana s deformacijom kinolinskog prstena pomiče sa 776 na 770 cm^{-1} (slika 63b). Opažene strukturne i spektroskopske promjene potvrđuju izraženu interakciju spoja $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s metanolom te su, zajedno s povećanom dostupnom površinom rupičastih tankih filmova, bile osnova za ispitivanje njihova senzorskog odziva.



Slika 63. Transformacija kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ pri izlaganju para metanola: a) PXRD-difraktogrami *bulk* uzorka $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ prije i nakon izlaganja metanolu, koji pokazuju nastanak metanolnog solvata $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, b) FTIR-spektri spoja $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ tijekom izlaganja metanolu, koji pokazuju promjene karakterističnih vibracijskih vrpce povezane s nastankom metanolne faze.

Pouzdana i kvantitativna detekcija metanola u plinovitoj fazi važna je zbog njegove uporabe i mogućnosti izlaganja u različitim industrijskim procesima, uključujući proizvodnju i preradu goriva te proizvodnju metanola.⁸² U usporedbi s konvencionalnim materijalima za detekciju metanola, koji se uglavnom temelje na poluvodičima metalnih oksida i često zahtijevaju rad pri povišenim temperaturama iznad 400 K, organsko-anorganski materijali mogu ponuditi niz prednosti, uključujući rad pri sobnoj temperaturi, mogućnost detekcije niskih koncentracija analita, kemijsko i strukturno prilagođavanje svojstava te jednostavne i okolišno prihvatljive postupke pripreve.^{82,160,161}

Senzorska svojstva tankih filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s nasumično raspoređenim rupicama na površini ispitana su izlaganjem parama metanola pri atmosferskim uvjetima, odnosno pri temperaturi 298 K, tlaku 1010 hPa i približno 45 % relativne vlažnosti. Na površinu filma nanese su dvije međusobno razmaknute zlatne elektrode površine $0,1 \text{ mm}^2$, između kojih je kronoamperometrijski praćena električna struja pri primijenjenom naponu od 10 V. Električna struja pritom teče u ravnini tankog filma, odnosno između dvaju zlatnih kontakata paralelno s njegovom površinom. Konstrukcija senzora i rezultat kronoamperometrijskog mjerenja prikazani su na slici 64. Nakon izlaganja filma atmosferi koja sadrži 100 ppm metanola najprije je opaženo blago smanjenje električne struje, nakon čega slijedi njezino gotovo dvostruko povećanje. Nakon izlaganja metanolu komora je otvorena te je u sustav uveden suhi dušik kako bi se uklonile adsorbirane molekule metanola i ubrzao oporavak senzorskog odziva. Uvođenjem suhog dušika električna struja vraća se približno prema vrijednosti zabilježenoj prije izlaganja metanolu.



Slika 64. Promjena električne struje kroz tanki film $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ tijekom naizmjeničnog izlaganja parama metanola koncentracije 100 ppm i suhom dušiku pri temperaturi od 298 K i atmosferskom tlaku. Zelena strelica označena dodatak para metanola, a narančasta strelica izlaganje suhom dušiku.

Tijekom prvog ciklusa izlaganja metanolu opažena je veća promjena električne struje nego tijekom sljedećih ciklusa, što upućuje na razliku u dinamici adsorpcije i desorpcije metanola. Reverzibilna promjena struje tijekom naizmjeničnog izlaganja metanolu i suhom dušiku pokazuje da električni odziv filma izravno ovisi o prisutnosti metanola u okolnoj atmosferi. Rupičasta morfologija tankog filma pritom može biti povoljna jer omogućuje veću dostupnu površinu i kraće difuzijske putove za interakciju molekula metanola s materijalom.

Rezultati provedenih eksperimenata pokazuju da tanki filmovi $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ daju mjerljiv i reverzibilan električni odziv na prisutnost para metanola, što upućuje na njihov potencijal za primjenu kao senzorskog materijala. Daljnja optimizacija sustava trebala bi biti

usmjerena na povećanje ponovljivosti mjerenja, skraćivanje vremena odziva i oporavka te određivanje osjetljivosti i selektivnosti prema metanolu u prisutnosti drugih hlapljivih spojeva. Sveukupno, rezultati dobiveni za kompleks $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ pokazuju da se metalni kompleks cinhoninskog alkaloida može pripremiti u obliku kristalnih tankih filmova čija se kristalna orijentacija i morfologija mogu kontrolirati uvjetima pripreme te koji pokazuju električni odziv na prisutnost metanola. Općenito, alkaloidi iz skupine *Cinchona*, zahvaljujući kombinaciji aromatskog kinolinskog i fleksibilnog kinuklidinskog dijela te sposobnosti koordinacije na metalne centre, predstavljaju prikladne kiralne ligande za pripremu metalnih kompleksa i koordinacijskih struktura.¹⁶²

4.3. Kompleksni spojevi kobaltovog(II) klorida s 1-metil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijevim jodidom

4.3.1. Sinteza i polimorfizam

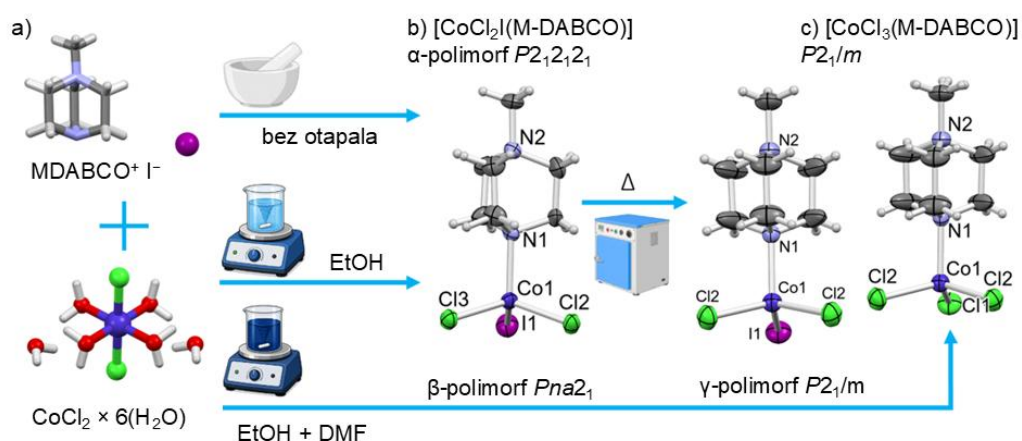
Reakcijom 1-metil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijeva jodida, (M-DABCO)I, i kobaltova(II) klorida mogu se, ovisno o primijenjenom postupku pripreme i sastavu reakcijske smjese, dobiti produkti koji se razlikuju prema kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi (slika 65). Primjenom mehanokemijske sinteze bez dodatka otapala nastaje miješani jodidodiklorido kompleks $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, koji pri sobnoj temperaturi kristalizira u nepolarnoj rompskoj prostornoj grupi $P2_12_12_1$ i označen je kao polimorf α . Za mehanokemijsku sintezu korištene su ekvimolarne količine (M-DABCO)I i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koje su mljevene u ahatnom tarioniku svega nekoliko minuta. Monokristali polimorfa α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ prikladni za određivanje kristalne strukture dobiveni su naknadnom rekristalizacijom iz etanola uz dodatak acetona.¹⁶³

Sintezom iz otopine iz istih polaznih reaktanata dobiva se kemijski identičan kompleks $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, ali različite kristalne strukture. Iz smjese etanolnih otopina (M-DABCO)I i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sporim isparavanjem otapala dobivaju se plavi štipčasti kristali. Ovako dobiven spoj kristalizira u polarnoj rompskoj prostornoj grupi $Pna2_1$ i označen je kao polimorf β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Različiti načini pripreme stoga omogućuju selektivno dobivanje dvaju polimorfa jednakoga kemijskog sastava: mehanokemijskim putem nastaje nepolarni polimorf α , dok kristalizacijom iz otopine nastaje polarni polimorf β . Zagrijavanjem polimorfa α i β dolazi do njihove transformacije u treći polimorf kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, označen kao polimorf γ . Polimorf γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ dobiven je zagrijavanjem polimorfa α pri 505 K, odnosno polimorfa β pri 488 K, a nastala faza ostaje stabilna nakon hlađenja na sobnu temperaturu. Za razliku od rompskih polimorfa α i β , polimorf γ pripada monoklinskom kristalnom sustavu i kristalizira u centrosimetričnoj prostornoj grupi $P2_1/m$. Polimorf γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ se kroz duži vremenski period se transformira u polarni polimorf β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, nevezano iz kojeg je polimorfa prethodno priređen.

U sustavima s miješanim halogenidnim sastavom, na tijek reakcije može se utjecati interakcijama halogenidnih iona s komponentama reakcijske smjese. Dobar primjer za to opisan je u sustavima metilamonijeva olovova(II) trijodida, (MA)[PbI₃] gdje je opaženo kako sastav otapala može utjecati na halogenidni sastav produkta. Točnije, dodatak polarnih aprotičnih otapala, poput dimetilsulfoksida (DMSO) i *N,N*-dimetilformamida (DMF), može potaknuti izmjenu halogenidnih iona u otopini, odnosno zamjenu jodida s bromidima i nastanak

bromidoplumbata u čvrstoj fazi.¹⁶⁴ U istraživanom sustavu (M-DABCO)I-CoCl₂ promjena sastava reakcijske smjese također omogućuje dobivanje kompleksa drugačijega halogenidnog sastava. Kada se (M-DABCO)I otopi u smjesi otapala aceton i DMF te se dobivena otopina pomiješa s otopinom CoCl₂·6H₂O u etanolu, nastaje kompleks [CoCl₃(M-DABCO)]. Uloga otapala DMF povezana je sa sprječavanjem koordinacije jodidnog iona prisutnog u reakcijskoj smjesi na metalni centar Co(II), čime se reakcija usmjerava prema nastanku kompleksa [CoCl₃(M-DABCO)]. U sintezi je nakon miješanja otopina odmah opaženo nastajanje taloga, dok su plavi prizmatski monokristali [CoCl₃(M-DABCO)] dobiveni rekristalizacijom iz smjese otapala aceton i DMF. Kompleks [CoCl₃(M-DABCO)] kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi $P2_1/m$. Njegova je kristalna struktura stoga niže simetrije od rompskih struktura polimorfa α i β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)]. Detaljni kristalografski podatci za pripravljene spojeve navedeni su u tablici D6.

Podudaranje eksperimentalnih difraktograma praškastih uzoraka s kristalnim modelima odgovarajućih faza ispitano je Rietveldovom analizom PXRD-podataka (slike D7–D9). Dobiveno slaganje eksperimentalnih i izračunatih difraktograma podupire prisutnost odgovarajućih kristalnih faza u pripravljenim uzorcima. Kvalitativni elementni sastav dodatno je ispitan energijski disperzijskom rendgenskom spektroskopijom. Mapiranje uzoraka EDS analizom pokazuje raspodjelu elemenata Co, Cl, I i N u pripravljenim (M-DABCO)–Co(II) halogenidnim spojevima (slika D10), dok u spoju [CoCl₃(M-DABCO)] nije detektiran jod.



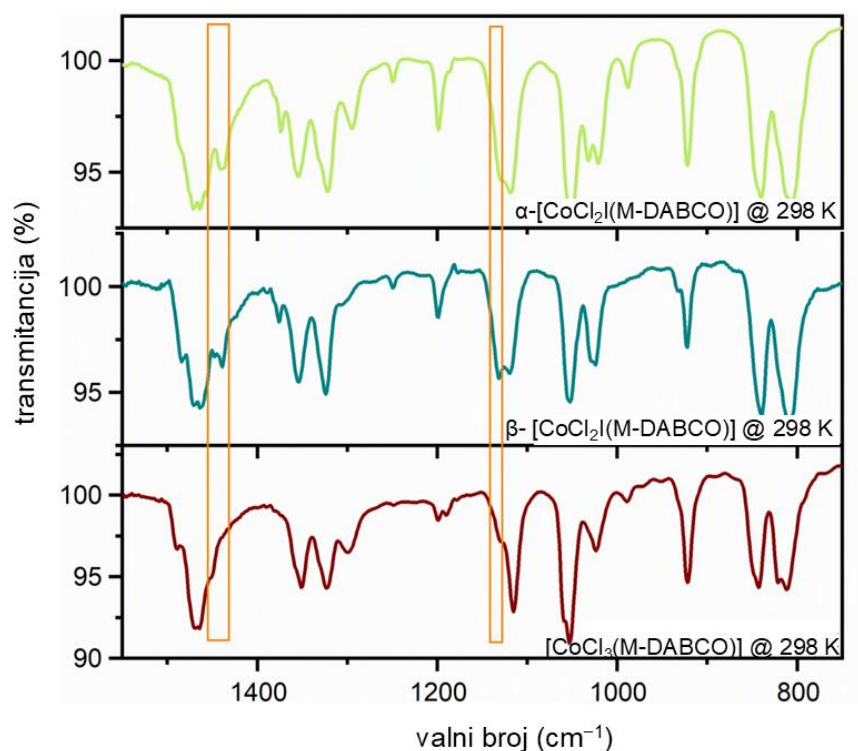
Slika 65. Priprava (M-DABCO)–Co(II) halogenidnih kompleksa: a) shematski prikaz različitih postupaka sinteze, b) molekulska struktura kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)], koji kristalizira kao polimorf α, β i γ, c) molekulska struktura kompleksa [CoCl₃(M-DABCO)].

Dodatak otapala DMF sustavu mješanih halogenidnih iona usmjerava reakciju prema nastanku kompleksa [CoCl₃(M-DABCO)] kao jedinog i termodinamički najpovoljnijeg produkta. Bez dodatka otapala DMF nastaju samo kompleksi s mješanim halogenidnim sastavom, ali dolazi do polimorfizma kojeg je moguće kontrolirati uvjetima priprave.

Iz literature je poznato da u pojedinim slučajevima kristalizacija iz otopine može dovesti do nastanka manje metastabilnog produkta, koji se naknadno transformira u termodinamički stabilniji produkt.¹⁶⁵⁻¹⁶⁹ S druge strane, mehanokemijska sinteza nerijetko uspostavlja drugačiju termodinamičku ravnotežu od otopinske, te dovodi do nastanka produkata koji najbrže nukleiraju i nastaju pod djelovanjem intenzivnog mehaničkog naprezanja.^{165,170-172} U kontekstu ovih razmatranja i načina na koji su priređeni polimorfi kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)], α-polimorf može se smatrati kinetičkim produktom nastalim mehanokemijskom reakcijom, β-polimorf termodinamički stabilnijim produktom nastalim kristalizacijom iz otopine, a γ-polimorf metastabilnim produktom nastalim termičkom obradom kinetičkog i termodinamičkog produkta. Ovi rezultati pokazuju da odabrani sintetski put omogućuje izravnu kontrolu kemijskog sastava i kristalne strukture konačnog produkta. Ovisno o reakcijskim uvjetima, iz istih polaznih reaktanata moguće je dobiti kinetički ili termodinamički povoljniju fazu ili pak međufazu, što potvrđuje da je odabir sintetskog postupka ključan parametar za prilagodbu svojstava organsko-anorganskih materijala.

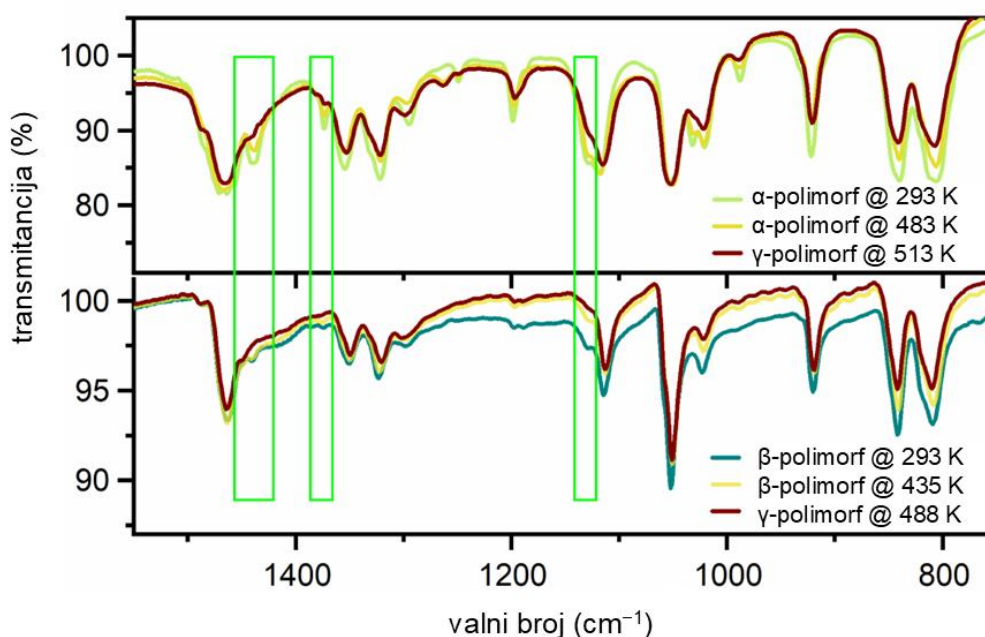
4.3.1.1. Spektroskopska karakterizacija polimorfa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

Pripravljene spojeve karakterizirani su FTIR-spektroskopijom, a odgovarajući spektri prikazani su na slici 66. FTIR-spektri polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ pokazuju vrlo slične apsorpcijske vrpce, što je očekivano s obzirom na zajedničku organsku komponentu i sličnu koordinacijsku okolinu kobalta(II). Iako razlike među spektrima nisu velike, uočavaju se manji pomaci i promjene intenziteta pojedinih vrpca koji odražavaju razlike u kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi pripremljenih spojeva.



Slika 66. FTIR-spektri polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$.

FTIR-spektri polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, snimljeni pri različitim temperaturama, pokazuju promjene povezane s temperaturno-induciranom transformacijom. Zagrijavanjem polimorfa α iznad 505 K, odnosno polimorfa β iznad 488 K, dobivaju se međusobno gotovo identični spektri koji se razlikuju od spektara početnih polimorfa. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu spektri se ne vraćaju u početno stanje, što upućuje na ireverzibilnu prirodu opaženih promjena (slika 67), te u korelaciji s PXRD-mjerenjima upućuju na nastanak γ -polimorfa.



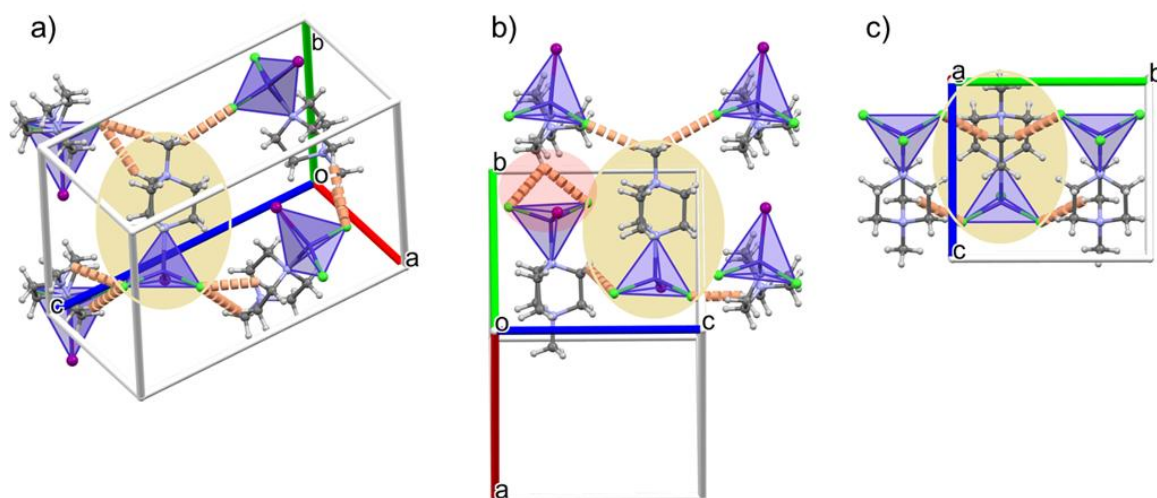
Slika 67. *In situ* FTIR-spektri polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ snimljeni pri različitim temperaturama tijekom zagrijavanja.

Glavna spektralna razlika između spektara polimorfa α i β pri sobnoj temperaturi i spektra polimorfa γ , koji nastaje nakon zagrijavanja, jest pomak ramena apsorpcijske vrpce s 1440 cm^{-1} na 1450 cm^{-1} , koja odgovara deformacijskim vibracijama skupina $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$. Transformaciju prati i nestanak vrpce srednjeg intenziteta pri 1372 i 1130 cm^{-1} , koje se pripisuju isteznim vibracijama veze C-N i vibracijama njihanja (engl. *wagging*) $-\text{CH}_2-$ skupine.¹⁷³

Iako razlike među spektrima pripravljenih kompleksa nisu velike, FTIR-spektar polimorfa γ , dobivenog zagrijavanjem polimorfa α ili β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, pokazuje sličnost sa spektrom kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$. FTIR-spektar kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$, nasuprot tome, ne pokazuje značajne promjene tijekom zagrijavanja. Ovakvo ponašanje u skladu je s rezultatima termogravimetrijske i DSC-analize, koji su detaljnije opisani u poglavlju o termičkoj analizi.

4.3.2. Strukturna karakterizacija

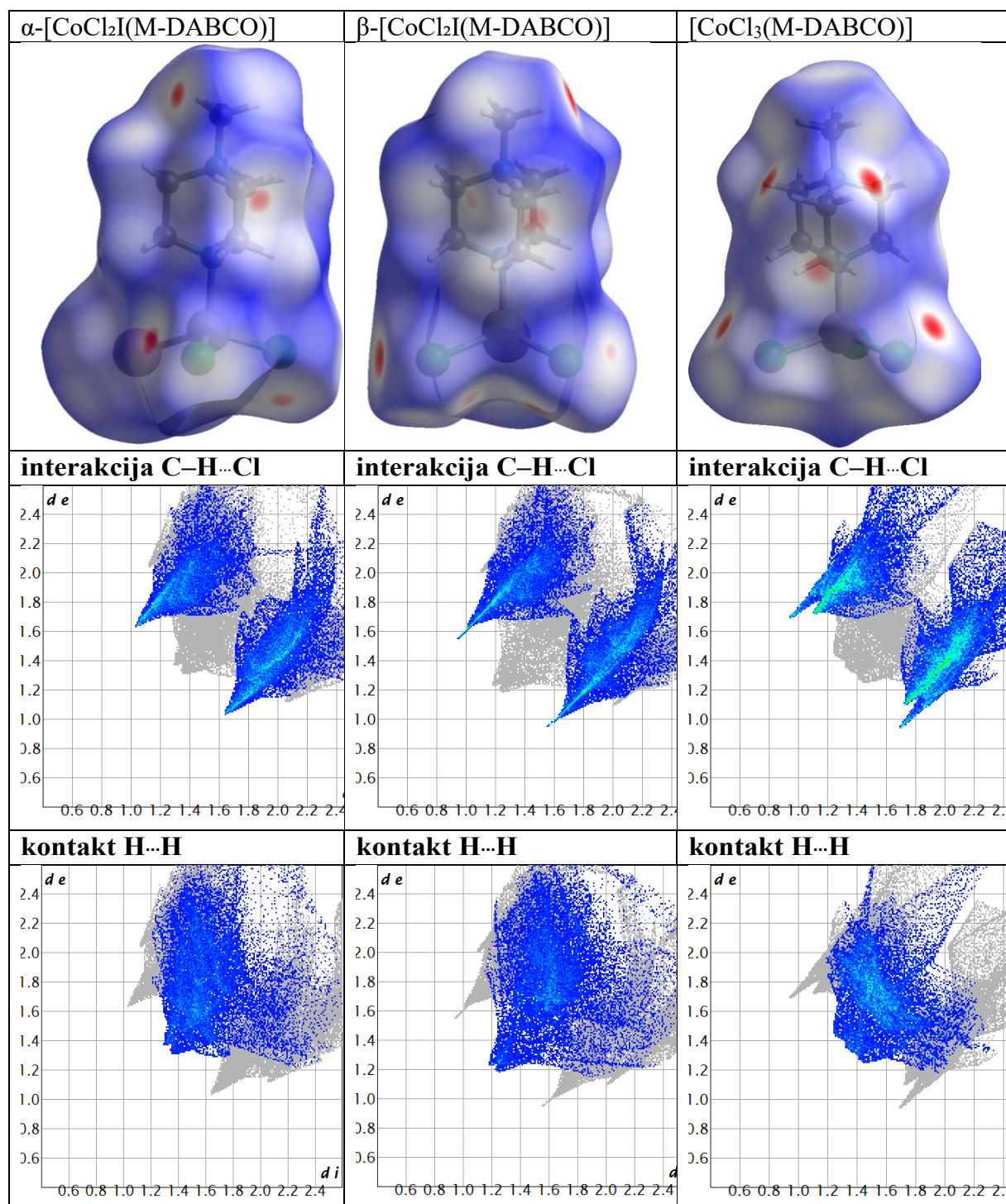
Od promatranih spojeva $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ koordinacijska sfera oko atoma $\text{Co}(\text{II})$ u $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ najbliža je idealnoj tetraedarskoj geometriji, dok α -polimorf pokazuje najveće odstupanje od idealnog tetraedra, određeno metodom kontinuiranih mjera simetrije (engl. *continuous symmetry measures*, CSM; slika 68 tablica D7).¹⁷⁴ Slaganje molekula u spojevima $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ prvenstveno je određeno slabim vodikovim vezama tipa $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (slika 68), što je karakteristično za molekulske sustave s mekim kristalnim pakiranjem (tablica D8).¹³⁸



Slika 68. Slaganje molekula kompleksa u kristalnim strukturama: a) polimorfa α kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, b) polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, c) kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$. Vodikove veze prikazane su narančastim štapićima, dok su koordinacijske sfere kobalta(II) prikazane plavim tetraedrima.

U α -polimorfu najkraći kontakt proteže se duž osi c , a ostvaruje se vodikovom vezom $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ između susjednih molekula kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ (slika 68a). Duljina tog kontakta kraća je za 0,35 Å od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma koji sudjeluju u interakciji. U β -polimorfu odgovarajuća je interakcija još izraženija, pri čemu je kontaktna udaljenost za 0,43 Å manja od zbroja van der Waalsovih radijusa, a interakcija se proteže duž osi a (slika 68b). Ta se interakcija može opisati kao sintonski motiv izgrađen bifurkiranim vodikovim vezama (engl. *bifurcated hydrogen-bonded synthon*), kakav je opažen u sustavima koji sadrže perhalometalatne ione i donore vodikovih veza.⁵³ Očekivano je da će kooperativni učinak između halogenidnih liganada biti izraženiji u kompleksima u kojima je kut između halogenidnih liganada bliži 90° , odnosno u kompleksima kvadratno-planarne ili oktaedarske

geometrije.⁵³ U β -polimorfu usmjerene interakcije $C-H\cdots Cl$ dodatno se šire duž smjera $[011]$, kao što je prikazano na slici 68b. Nasuprot tome, spoj $[CoCl_3(M-DABCO)]$ pokazuje drugačiji motiv slaganja molekula, koji se sastoji od dvostrukih slojeva međusobno povezanih vodikovim vezama $C-H\cdots Cl$ paralelno s ravninom (001) (slika 68c). U α - i β -polimorfu kontakti $C-H\cdots I$ su znatno dulji od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma koji sudjeluju u interakciji, što je u skladu sa slabijom sposobnošću težih i manje elektronegativnih halogena, poput joda, da prihvataju proton.⁵⁴ Kvantitativna analiza kratkih međuatomskih kontakata s potencijalom stvaranja slabih vodikovih veza, kao i njihova prostornog rasporeda, provedena je analizom Hirshfeldovih ploha (slika 68).¹⁵⁵ Hirshfeldove plohe omogućuju vizualizaciju područja bliskih međumolekulskih kontakata u kristalnoj strukturi, dok pripadajući dvodimenzionalni dijagrami raspodjele kontakata (engl. *2D fingerprint plots*) prikazuju raspodjelu udaljenosti od površine Hirshfeldove plohe do najbližih atoma unutar (*di*) i izvan (*de*) promatrane molekulske jedinice. Na temelju tih dijagrama moguće je odrediti relativni doprinos pojedinih vrsta međumolekulskih kontakata ukupnoj Hirshfeldovoj plohi. Analiza je pokazala da najveći doprinos potječe od kontakata $C-H\cdots Cl$, koji čine 40,9 % ukupnih kontakata za polimorf α kompleksa $[CoCl_2I(M-DABCO)]$, 41,6 % za polimorf β istog kompleksa te 66,2 % za kompleks $[CoCl_3(M-DABCO)]$. Značajan doprinos daju i kontakti $H\cdots H$, povezani s disperzijskim interakcijama između atoma vodika,¹⁷⁵ čiji udjeli iznose 31,5 % za polimorf α kompleksa $[CoCl_2I(M-DABCO)]$, 30,5 % za polimorf β istog kompleksa te 32,7 % za kompleks $[CoCl_3(M-DABCO)]$. Razlike u kristalnom pakiranju i topologiji mreže međumolekulskih interakcija povezane su i s različitim ponašanjem pripremljenih kristalnih faza pri zagrijavanju, koje je dalje ispitano termogravimetrijskom analizom.

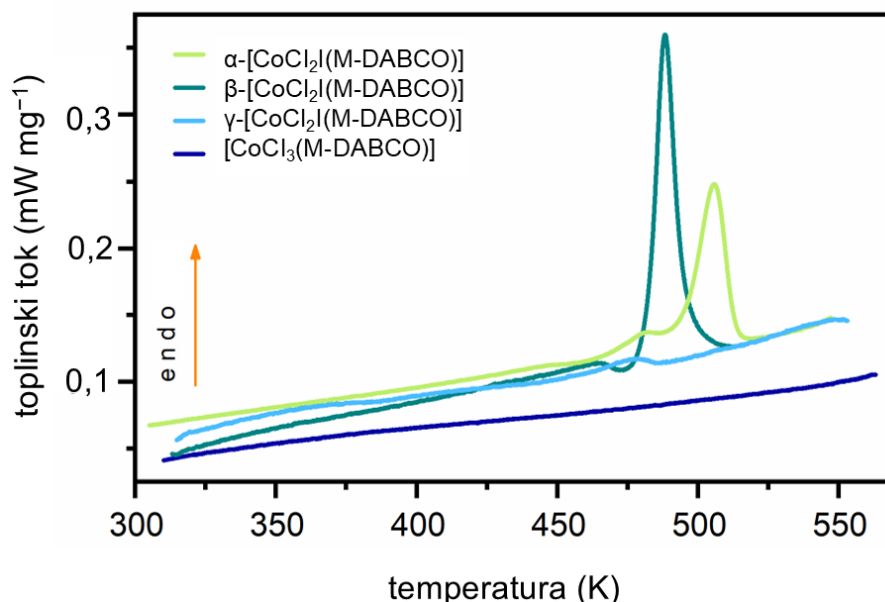


Slika 69. Hirshfeldove plohe i pripadajući dvodimenzionalni dijagrami raspodjele međumolekulskih kontakata za a) polimorf α -[CoCl₂I(M-DABCO)], b) polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] i c) kompleks [CoCl₃(M-DABCO)].

4.3.2.1. Termička analiza

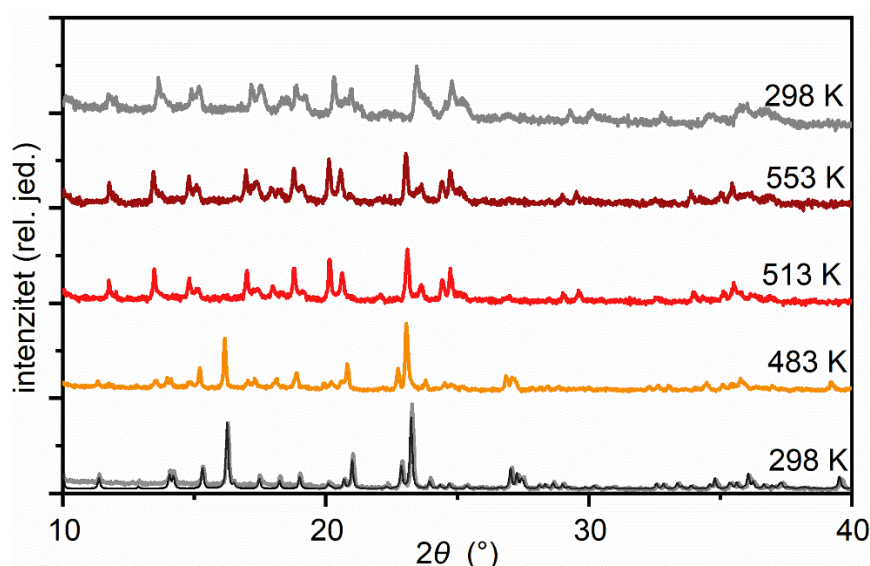
Za meke kristalne materijale, poput kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$, uobičajena je pojava strukturnih promjena i faznih prijelaza induciranih promjenom temperature.^{131,139} Kompleks $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ pokazuje najveću termičku stabilnost te prema rezultatima termogravimetrijske analize ne dolazi do gubitka mase do 600 K (slika D11, tablica D9). U skladu s time, DSC-krivulja kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ do 600 K ne pokazuje toplinske događaje koji bi upućivali na faznu transformaciju.

Nasuprot tome, tijekom prvog ciklusa zagrijavanja polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ opaženi su endotermni maksimumi centrirani pri 505 K za polimorf α , odnosno pri 488 K za polimorf β (slika 70). Budući da pri tim temperaturama na TGA-krivuljama nije opažen gubitak mase, navedeni termički događaji ne mogu se pripisati razgradnji ili gubitku hlapljivih sastavnica. U drugom ciklusu zagrijavanja, endotermni maksimumi više se ne pojavljuju, što upućuje na ireverzibilnu prirodu opaženih procesa. Takav je zaključak u skladu i s rezultatima temperaturno ovisnih FTIR-mjerenja opisanima u prethodnom poglavlju, kod kojih se nakon zagrijavanja i naknadnog hlađenja spektri polimorfa α i β ne vraćaju u početno stanje.



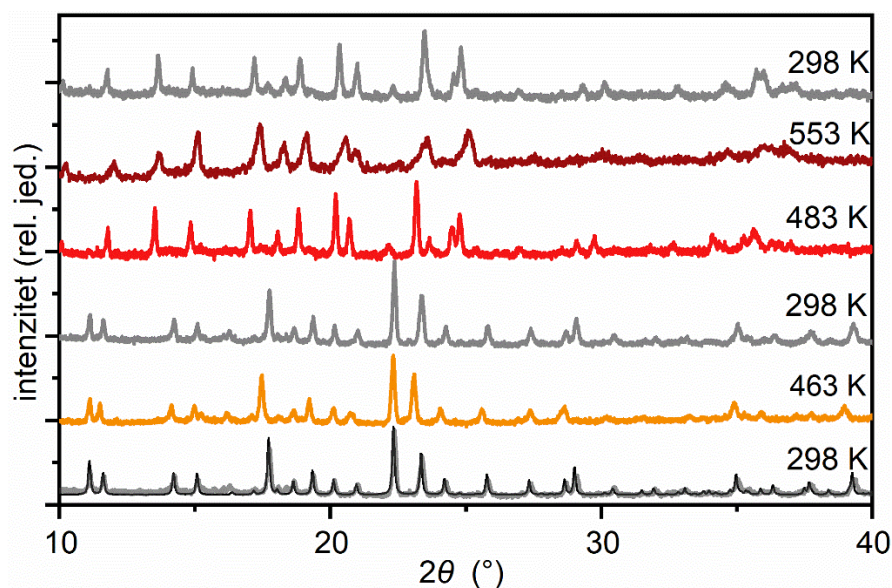
Slika 70. DSC-krivulje polimorfa α , β i γ $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ tijekom zagrijavanja.

Kako bi se utvrdila strukturna priroda termičkih događaja opaženih DSC-analizom, promjene kristalnih faza tijekom zagrijavanja praćene su temperaturno ovisnim PXRD-mjerenjima u visokotemperaturnoj komori. Za kompleks $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ tijekom zagrijavanja od sobne temperature do 553 K nisu opažene značajne promjene u difraktogramima, što pokazuje da njegova kristalna struktura ostaje očuvana u ispitivanom temperaturnom području. Nasuprot tome, temperaturno ovisna PXRD-mjerenja polimorfa α kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ pokazuju promjene difraktograma tijekom zagrijavanja te nastanak nove kristalne faze pri 513 K (slika 71). Nakon hlađenja na sobnu temperaturu novonastala faza ostaje očuvana, čime je potvrđena ireverzibilna priroda transformacije polimorfa α .



Slika 71. Temperaturno ovisni difraktogrami prahe polimorfa α kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ tijekom zagrijavanja i nakon hlađenja na sobnu temperaturu. Referentni difraktogram polimorfa α , izračunat iz podataka rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu, prikazan je crnom linijom.

Temperaturno ovisna PXRD-mjerenja polimorfa β pokazuju analogan proces, ali se transformacija odvija pri nižoj temperaturi. Transformacija polimorfa β u novu kristalnu fazu dovršena je pri 483 K (slika 72). Kao i kod polimorfa α , nakon hlađenja na sobnu temperaturu novonastala faza ostaje očuvana. Niža temperatura transformacije polimorfa β u odnosu na polimorf α u skladu je s dobivenim rezultatima DSC-a, prema kojima se endotermni maksimum za polimorf β pojavljuje pri nižoj temperaturi.



Slika 72. Temperaturno ovisni difraktogrami praha polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ tijekom zagrijavanja i nakon hlađenja na sobnu temperaturu. Referentni difraktogram polimorfa β , izračunat iz podataka rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu, prikazan je crnom linijom.

Sličnost kristalografskih parametara, zajedno sa sličnošću difraktograma, pokazuje da polimorf γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i kompleks $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ imaju vrlo slično strukturno uređenje. Iako su prvi difraktogrami upućivali na ireverzibilnu polimorfnu transformaciju, uočeno je da se γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ stajanjem (3 dana) pri sobnoj temperaturi i tlaku u potpunosti transformira u β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Na temelju tih opažanja γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ se može smatrati metastabilnom fazom, a prijelaz u β polimorf nastupa kao rezultat prijelaza iz metastabilne kristalne strukture u termodinamički stabilniji oblik. Takav proces posljedica je razlika u termodinamičkoj stabilnosti pojedinih faza i kinetičkih barijera koje onemogućuju povratnu transformaciju te se susreće u različitim područjima znanosti o materijalima.^{165,176-178}

U slučaju kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ transformaciju polimorfa α i β u polimorf γ prati smanjenje simetrije kristalne strukture. Polimorf γ kristalizira u monoklinskom sustavu, odnosno ima nižu simetriju od rompskih polimorfa α ($P2_12_12_1$) i β ($Pna2_1$). Polimorf γ nije bilo moguće pripremiti izravno primijenjenim sintetskim postupcima, odnosno mehanokemijskom sintezom ili kristalizacijom iz otopine. Dobiva se tek zagrijavanjem prethodno pripremljenog polimorfa α ili β , nakon čega ostaje stabilan pri sobnoj temperaturi neko vrijeme, prije nego se transformira u polimorf β . Strukturna sličnost polimorfa γ kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ i

kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ može se povezati s činjenicom da miješani halidni sastav u koordinacijskoj sferi metala pridonosi nastanku termodinamički stabilnijih, ali i polarnih kristalnih faza (polimorfa β), što nije uočeno kada je sastav halida uniforman. Osim toga, zamjena jednog atoma klora atomom joda u koordinacijskoj sferi kobalta(II) mijenja mogućnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija, što se posljedično odražava na kristalno pakiranje i strukturno uređenje. Manja elektronegativnost joda u odnosu na klor utječe na raspodjelu elektronske gustoće u koordinacijskoj sferi, a time i na mogućnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$. Razlike u tim interakcijama mogu pridonijeti stabilizaciji različitih načina kristalnog pakiranja opaženih za polimorfe α , β i γ .

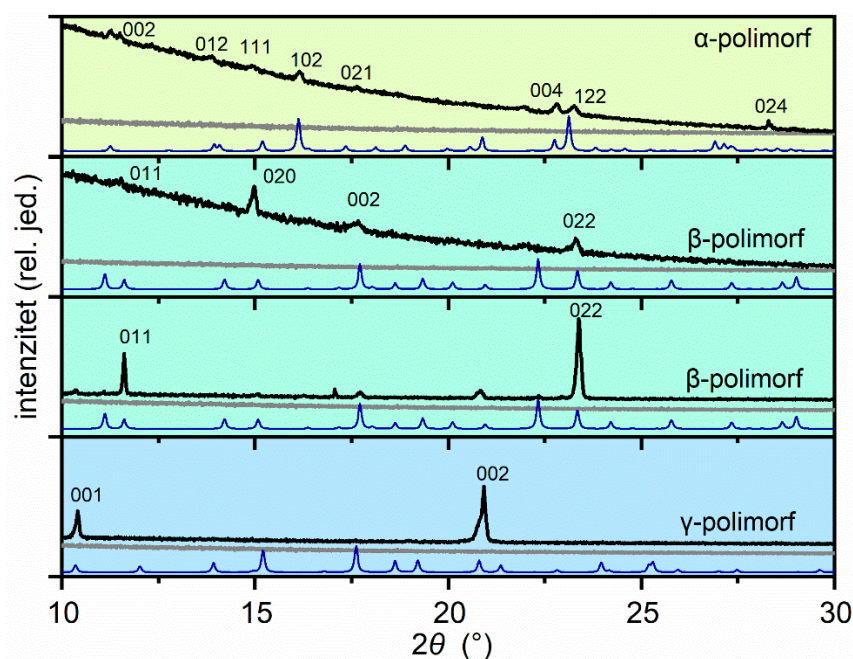
4.3.3. Priprava tankih filmova $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$

S obzirom na pojavu polimorfizama u kompleksu $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, ispitana je mogućnost pripreme njegovih polimorfa u obliku tankih filmova. Kontrolom uvjeta depozicije i naknadnom termičkom obradom uspješno su pripremljeni tanki filmovi sva tri polimorfa. Polimorfi α i β pripremljeni su iz otopine primjenom metode uranjanja, pri čemu je odabir polimorfa kontroliran uvjetima sušenja, dok je polimorf β dodatno pripremljen metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. Polimorf γ dobiven je naknadnom termičkom obradom filma polimorfa β . Time je pokazano da se uvjetima pripreme tankog filma, osim na njegovu morfologiju i kristalografsku orijentaciju, može utjecati i da odabir željenog polimorfa, kod sustava s kompleksnim polimorfizmom kakav je opažen kod spoja $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$.

Pri pripravi tankih filmova iz otopine na njihovu debljinu, morfologiju i kristalografsku orijentaciju utječe više međusobno povezanih parametara.¹⁴⁹ Osim svojstava otopine za depoziciju, kao što su koncentracija prekursora, sastav otapala, pH-vrijednost, viskoznost i gustoća otopine,¹⁷⁹ na samoorganizaciju tijekom isparavanja otapala utječu brzina izvlačenja podloge, relativna vlažnost zraka, temperatura i vrijeme sušenja.¹⁸⁰ Temperatura sušenja može biti osobito važna kod materijala s mekim kristalnim pakiranjem jer promjena energije dostupne tijekom isparavanja otapala može utjecati na način samoorganizacije molekula i time na kristalografsku orijentaciju nastalog filma. Takav je utjecaj prethodno pokazan za tanke filmove cinhoninijeva trikloridokobaltata(II), opisane u poglavlju 4.2.¹⁴⁹ Sušenjem otopine tog spoja pri sobnoj temperaturi nastaju filmovi koji rastu preferirano duž smjera $[001]$, dok se pri povišenoj temperaturi sušenja mijenja način samoorganizacije molekula i potiče rast duž polarne osi $[020]$. Promjena kristalne orijentacije tj. rasta filma u odnosu na supstrat posebno je važna za

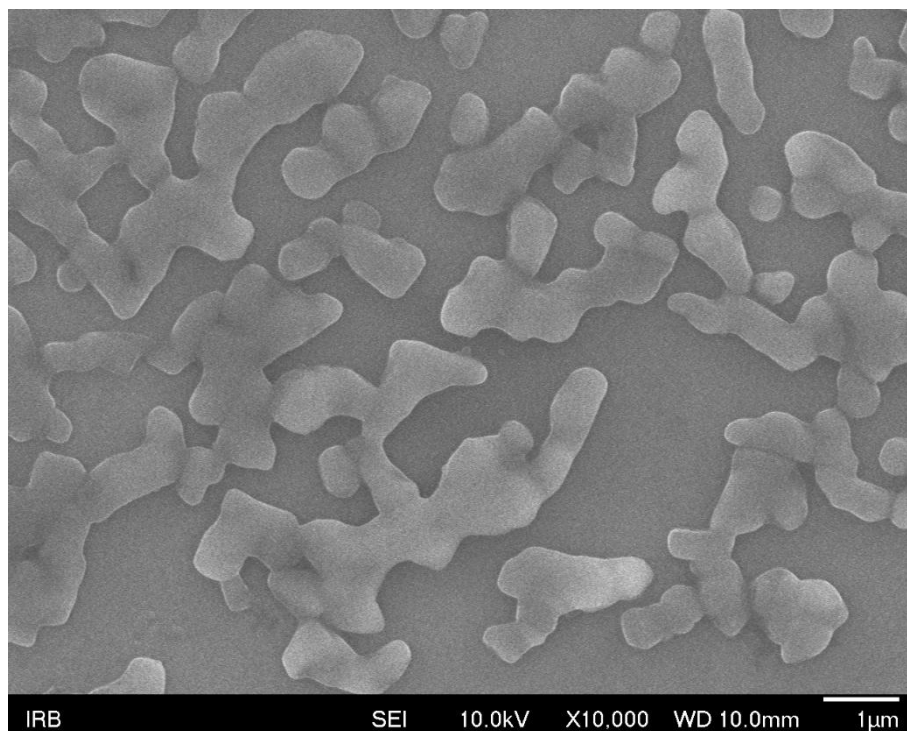
feroelektrična mjerenja jer smjer polarizacije slijedi polarnu kristalografsku os. Ako je polarna os položena u ravnini filma tj. paralelno sa supstratom, feroelektrična polarizacija također se ostvaruje u ravnini filma, dok njezino usmjeravanje okomito na površinu supstrata omogućuje mjerenje feroelektrične polarizacije izvan ravnine filma.¹⁴⁹ Utjecaj temperature sušenja na usmjereni rast u sustavu cinhoninijeva trikloridokobaltata(II) povezan je s mekim kristalnim pakiranjem određenim vodikovim vezama i interakcijama slaganja aromatskih sustava.

Kod kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ ubrzano nastajanje filma pogoduje nastanku polimorfa α , odnosno kinetičkog produkta. Filmovi polimorfa α dobiveni su metodom uranjanja uz ubrzano sušenje, postignutim ili zagrijavanjem podloge pri 333 K ili sušenjem pri relativnoj vlažnosti nižoj od 1 %. Difraktogram filma polimorfa α pripravljenog uz naknadno sušenje pri 333 K ne pokazuje izraženu usmjerenu kristalografsku orijentaciju (slika 73). Povećanjem relativne vlažnosti tijekom sušenja na 5–10 % usporava se isparavanje otapala te nastaje polimorf β . PXRD-difraktogram tako pripravljenog filma pokazuje reflekse koji odgovaraju difrakciji s mrežnih ravnina (010), (001) i (011) polimorfa β (slika 73). Rezultati pokazuju da brzina isparavanja otapala tijekom nastajanja filma ima važnu ulogu u odabiru polimorfa: brže sušenje pogoduje nastanku kinetičkog polimorfa α , dok umjereniji uvjeti sušenja omogućuju nastanak termodinamičkog polimorfa β .



Slika 73. Difraktogrami tankih filmova različitih polimorfa kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] nanosenih na supstrat Si(100) (crne linije), difraktogrami supstrata Si(100) (siva linija), te difraktogrami izračunati iz podataka rendgenske difrakcije na jediničnom kristalu odgovarajućih polimorfa (plave linije).

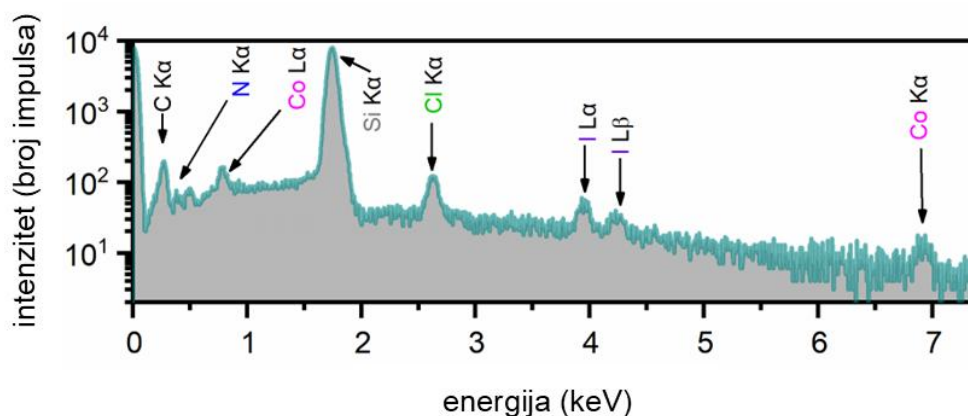
Polimorf β pripravljen je i metodom nanošenja na rotirajuću podlogu. PXRD-analiza tih filmova pokazuje izraženu preferiranu orijentaciju duž smjera [011], dok je njihova površinska morfologija usporediva s morfologijom filmova polimorfa β pripravljenih metodom uranjanja (slika 73). Strukturna analiza pokazuje da se duž smjera [011] u kristalnoj strukturi polimorfa β propagiraju usmjerene C–H⋯Cl interakcije, što upućuje na povezanost između najizraženijih međumolekulskih interakcija i usmjerenog rasta filma.



Slika 74. Snimka površine tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] pripravljenog metodom nanošenja na rotirajuću podlogu, snimljena uređajem FE-SEM.

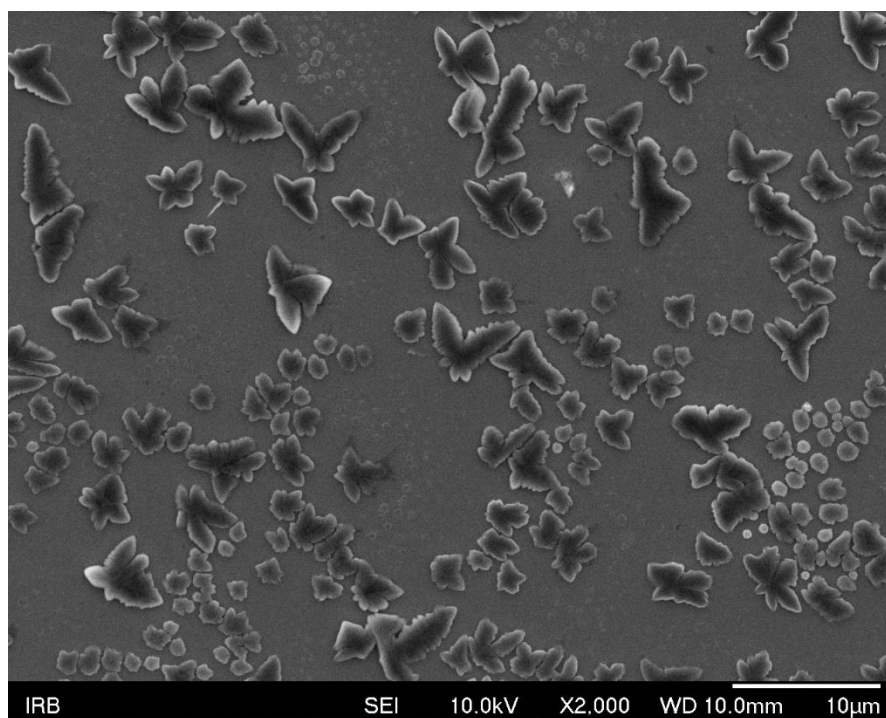
Naknadnim zagrijavanjem filma polimorfa β s preferiranom orijentacijom duž smjera [011] pri temperaturi višoj od 483 K dolazi do njegove transformacije u polimorf γ . Nastali film polimorfa γ pokazuje preferiranu orijentaciju duž smjera [001] (slika 73). Promjena položaja i intenziteta difrakcijskih maksimuma nakon zagrijavanja potvrđuje da se strukturna transformacija opažena u *bulk* materijalu može ostvariti i u geometriji tankog filma.

Kvalitativni elementni sastav tankih filmova kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] određen je EDS analizom (slika 75). U EDS-spektru prisutan je intenzivan signal silicija koji potječe od Si(100) supstrata, uz signale Co, Cl, I i N, odnosno elemenata prisutnih u kompleksu [CoCl₂I(M-DABCO)].



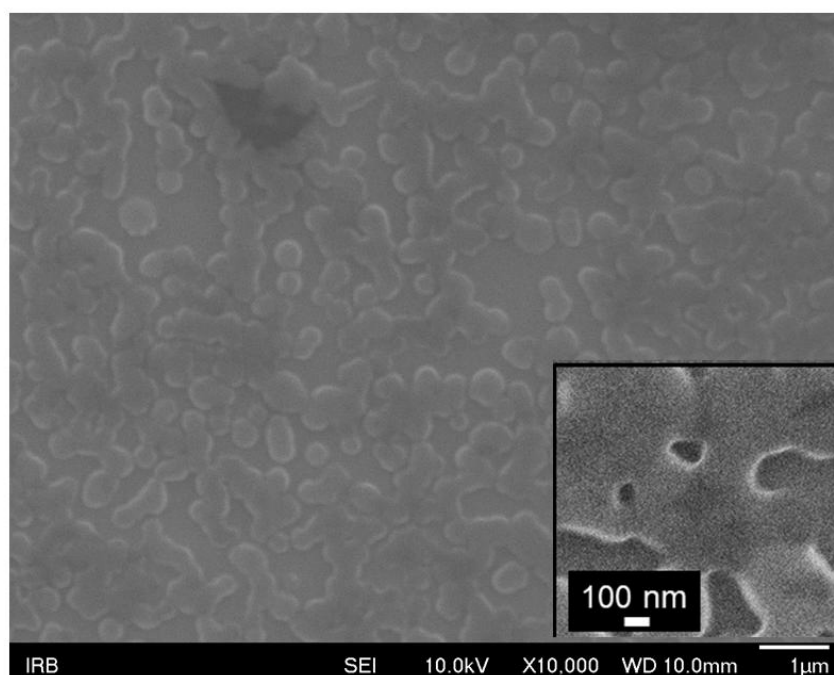
Slika 75. EDS-spektar tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] nanesenog na Si(100) supstrat.

SEM-snimke pokazuju izražene razlike u morfologiji tankih filmova pojedinih polimorfa. Zbog ubrzanog sušenja filmovi polimorfa α pucaju i na površini podloge tvore izolirane otoke veličine do približno 10 μm (slika 76).



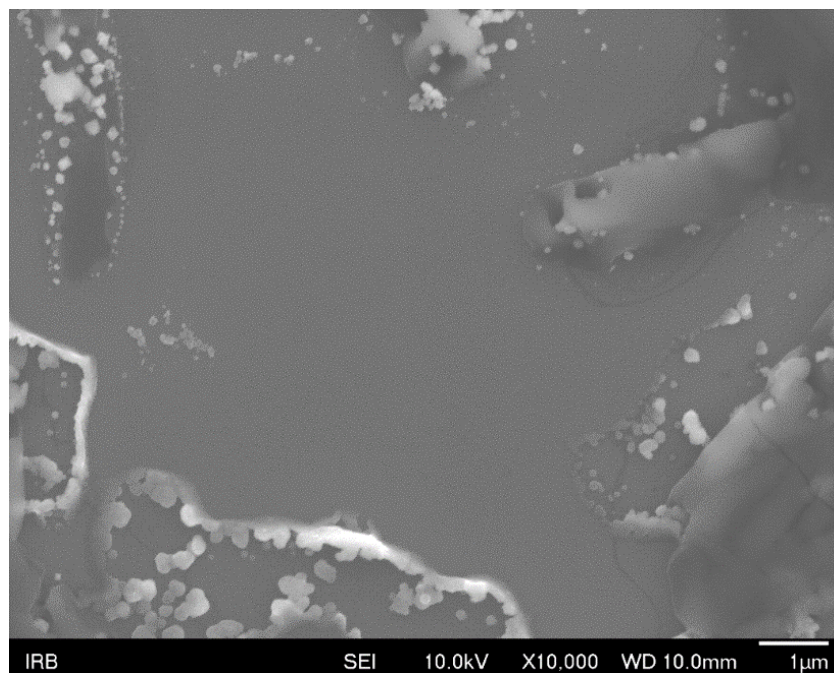
Slika 76. Snimka površina tankog filma polimorfa α -[CoCl₂I(M-DABCO)], pripravljenog metodom uranjanja i sušenog pri 333 K, snimljena uređajem FE-SEM.

Nasuprot tome, pri relativnoj vlažnosti od približno 5 % nastaju filmovi polimorfa β koji kontinuirano prekrivaju supstrat (slika 77). Na njihovoj se površini ipak opaža karakteristično strukturiranje povezano s procesom *dewettinga* tijekom sušenja. Prisutnost male količine vode iz okolne atmosfere mijenja međudjelovanje otopine, nastajućeg filma i površine podloge te utječe na povlačenje i preraspodjelu tekućeg sloja tijekom isparavanja otapala, što rezultira karakterističnom površinskom morfologijom filma.^{149,154,181} Uloga relativne vlažnosti u oblikovanju površine stoga se ne odnosi samo na brzinu sušenja nego i na ponašanje tekućeg sloja na granici s podlogom.



Slika 77. Snimka površine tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)], pripravljenog metodom uranjanja pri 293 K i relativnoj vlažnosti zraka od 5 %, snimljena uređajem FE-SEM. Umetak prikazuje istu površinu pri većem povećanju.

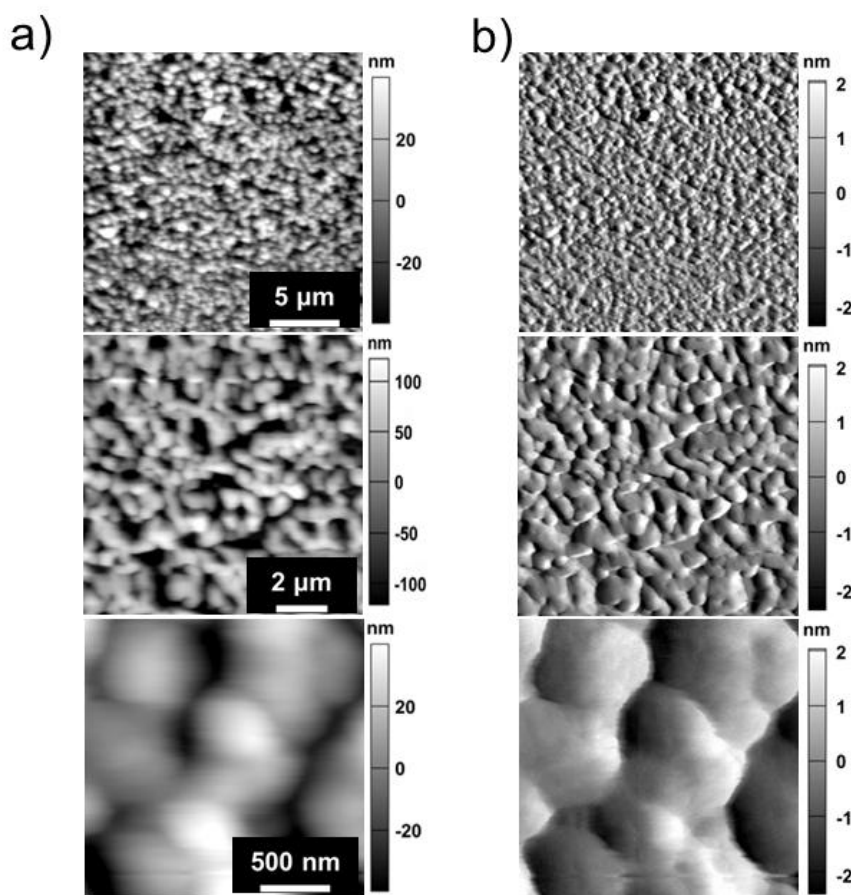
Nakon termičke obrade potrebne za transformaciju polimorfa β u polimorf γ film postaje gušći i kompaktniji (slika 78). Navedene promjene pokazuju da uvjeti pripreme i naknadna termička obrada kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] omogućuju kontrolu ne samo kristalne faze i kristalografske orijentacije nego i površinske morfologije dobivenih tankih filmova.



Slika 78. Snimka površine tankog filma polimorfa γ -[CoCl₂I(M-DABCO)], dobivenog termičkom obradom filma polimorfa β pri 483 K tijekom 30 min, snimljena uređajem FE-SEM.

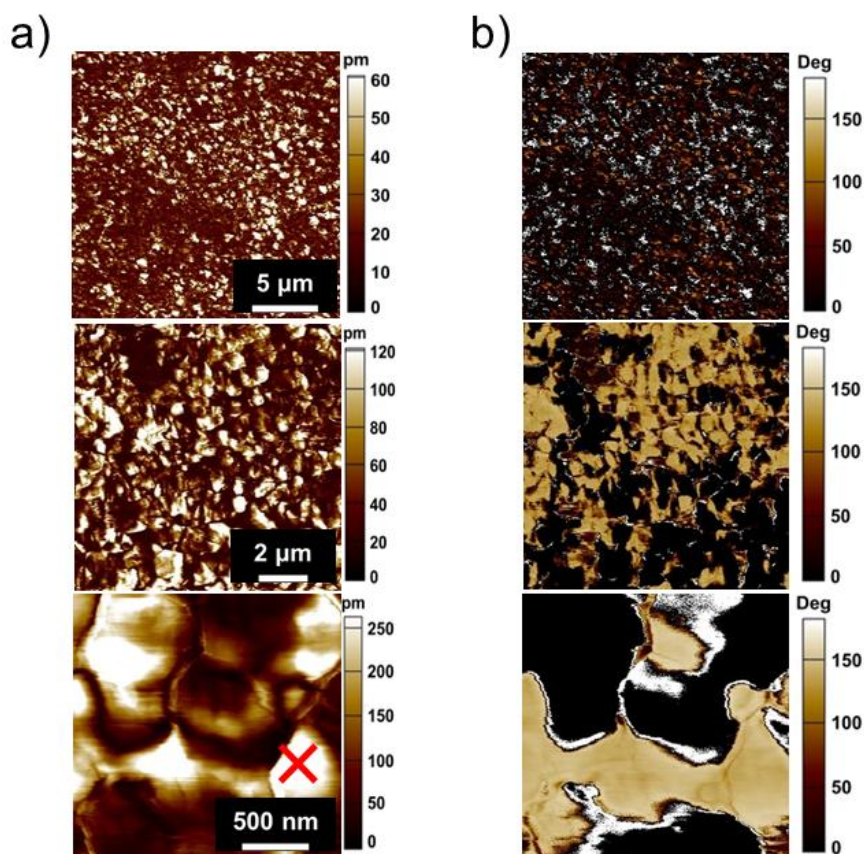
4.3.4. Feroelektrična svojstva β -[CoCl₂I(M-DABCO)]

S aspekta primjene, polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] posebno je zanimljiv jer ima polarnu kristalnu strukturu i preduvjete za postizanje spontane i remanentne polarizacije. Stoga su feroelektrična svojstva polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] ispitana mikroskopijom piezoelektričnog odziva (PFM) i spektroskopijom preklapanja piezoelektričnog odziva (SS-PFM, engl. *switching spectroscopy piezoresponse force microscopy*) na tankim filmovima i pastilama *bulk* uzorka. Makroskopska polarizacija tankih filmova dodatno je ispitana mjerenjem ovisnosti polarizacije o električnom polju (P - E) primjenom PUND-metode.¹⁸² Topografija površine tankog filma polimorfa β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] snimljena je mikroskopijom atomskih sila (AFM). Visinski profil površine filma prikazan je na slici 79, zajedno s odgovarajućom AFM-snimkom otklona sonde. AFM-snimke u skladu su s morfologijom opaženom na SEM-slikama površine filma, koja je povezana s prethodno opisanim povlačenjem tekućeg sloja s površine podloge tijekom sušenja.¹⁴⁹



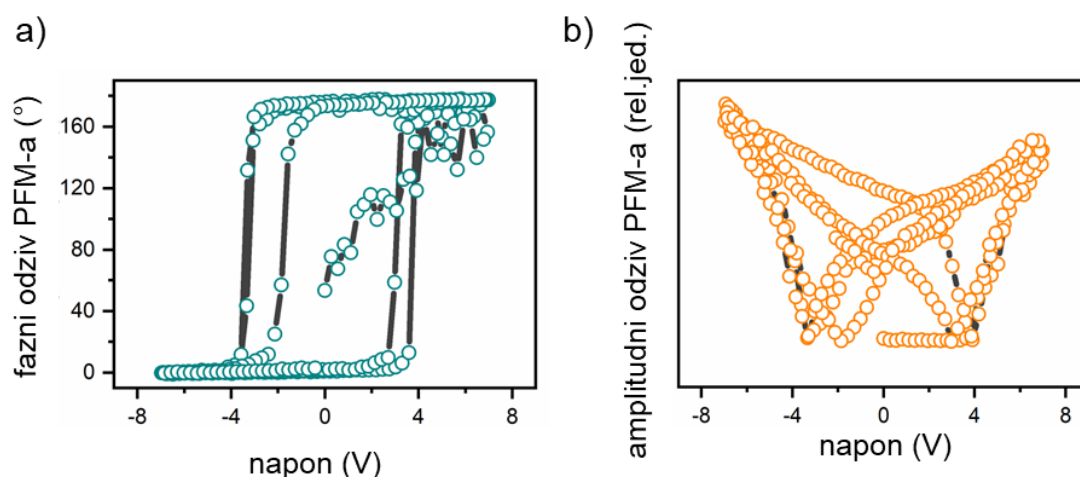
Slika 79. AFM-snimke površine tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)]: a) visinska topografija površine pri različitim povećanjima, b) odgovarajući otklon sonde.

Mjerenja PFM omogućuju lokalno ispitivanje elektromehaničkog odziva materijala primjenom izmjeničnog električnog napona između vodljive sonde i uzorka. Piezoelektrični odziv uzorka uzrokuje mehaničko pomicanje površine koje se registrira sondom, pri čemu amplituda PFM-odziva daje informaciju o intenzitetu lokalnog elektromehaničkog odziva, dok faza daje informaciju o njegovu smjeru. U feroelektričnom materijalu područja različitog smjera polarizacije mogu se razlikovati na temelju faznog kontrasta PFM-odziva. PFM-snimke amplitude i faze piezoelektričnog odziva izvan ravnine tankog filma polimorfa β prikazane su na slici 80.



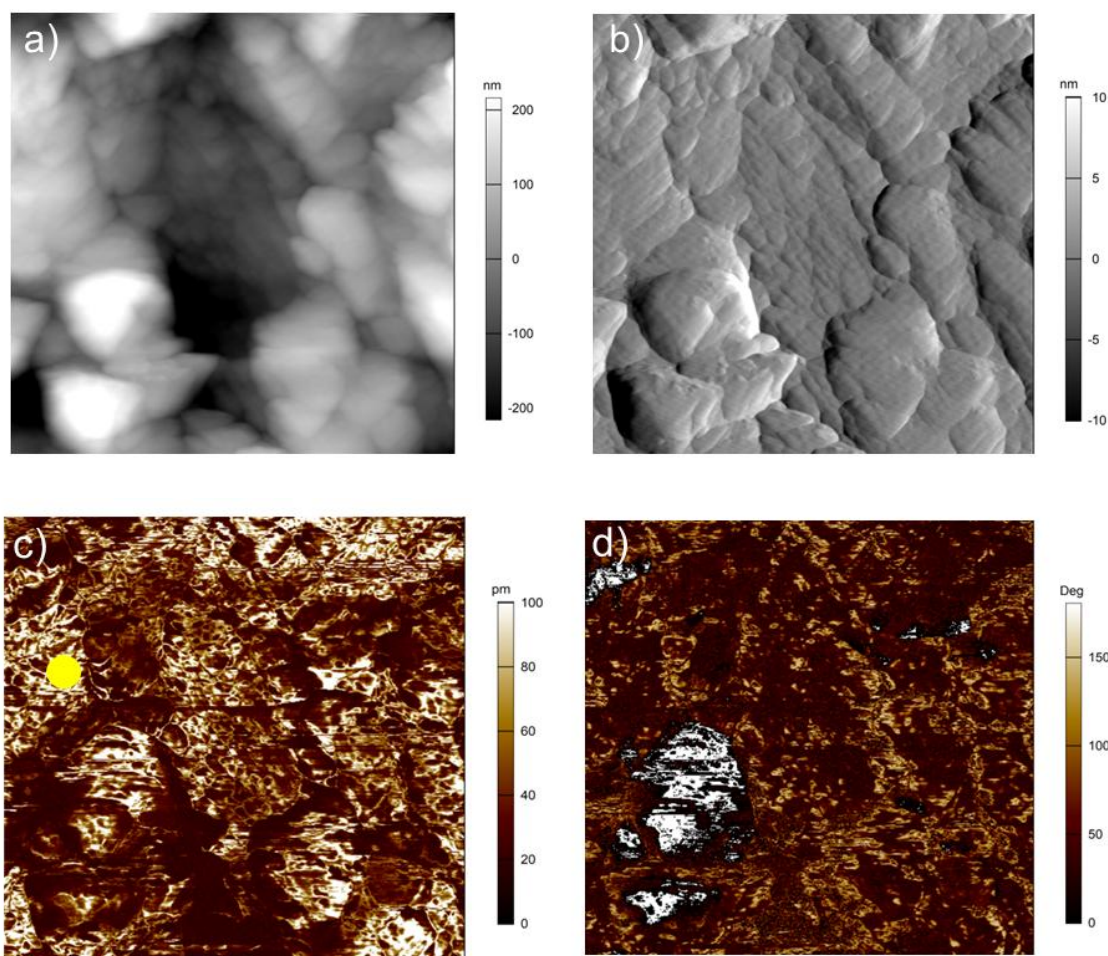
Slika 80. PFM-snimke piezoelektričnog odziva izvan ravnine tankog filma polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$: a) amplituda PFM-odziva, b) faza PFM-odziva.

Kako bi se ispitala mogućnost lokalne promjene smjera polarizacije djelovanjem električnog polja, na odabranom mjestu površine filma provedena su SS-PFM mjerenja. U feroelektričnim materijalima preklapanje polarizacije očituje se histereznom ovisnošću faze o primijenjenom naponu, uz promjenu faze od približno 180° , te karakterističnom leptirastom ovisnošću amplitude PFM-odziva o naponu (engl. *butterfly loop*). Lokalna mjerenja provedena na mjestu označenom crvenim križićem na PFM-snimci amplitude (slika 80a) pokazuju oba navedena obilježja (slika 81), što upućuje na promjenu smjera lokalne polarizacije pod djelovanjem primijenjenog električnog polja. Pritom leptirasta ovisnost amplitude nije histerezna petlja, nego karakteristična ovisnost amplitude elektromehaničkog odziva povezana s preklapanjem polarizacije. Zajednička pojava fazne histereze i leptiraste ovisnosti amplitude karakteristična je za lokalno preklapanje polarizacije u feroelektričnom materijalu.¹⁸³



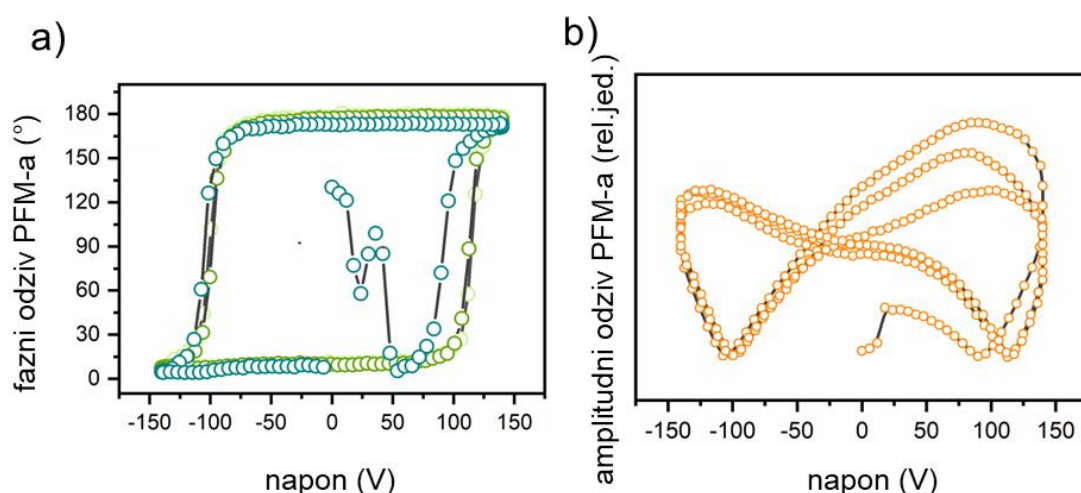
Slika 81. Lokalni SS-PFM-odziv tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)]: a) ovisnost faze PFM-odziva o primijenjenom naponu, b) ovisnost amplitude PFM-odziva o primijenjenom naponu. Mjerenje je provedeno na mjestu označenom crvenim križićem na PFM-snimci amplitude (slika 80).

Kako bi se potvrdilo da opaženi lokalni feroelektrični odziv nije svojstvo isključivo tankog filma, PFM-mjerenja provedena su i na pastili *bulk* uzorka polimorfa β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)]. Kao i kod tankog filma, najprije su snimljene topografije površine te prostorna raspodjela amplitude i faze piezoelektričnog odziva. PFM-snimke amplitude i faze pokazuju lokalne razlike u piezoelektričnom odzivu pojedinih područja uzorka (slika 82).



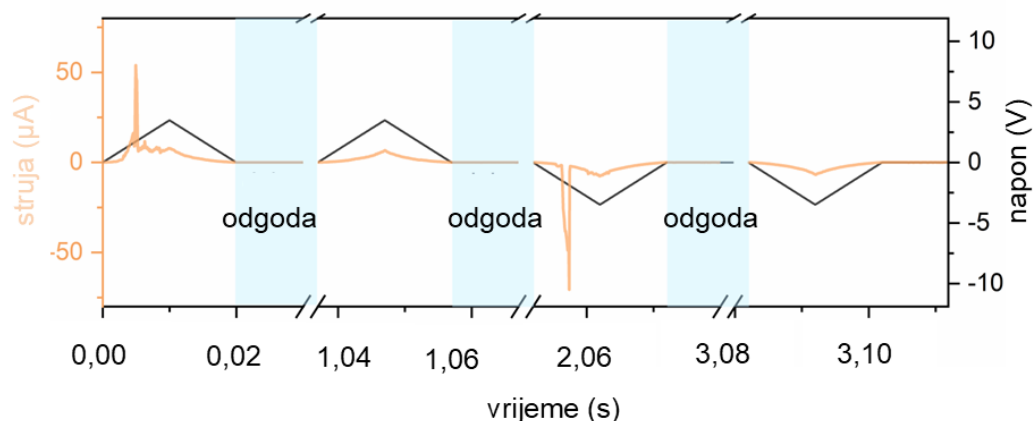
Slika 82. AFM- i PFM-karakterizacija pastile *bulk* uzorka polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] pri sobnoj temperaturi: a) AFM-visinska topografija površine, b) AFM-snimka otklona sonde, c) PFM-snimka amplitude, d) PFM-snimka faze.

Na odabranom mjestu (označeno žutom točkom na slici 82c) površine pastile provedena je i lokalna spektroskopija promjene piezoelektričnog odziva. Ovisnost faze PFM-odziva o primijenjenom naponu pokazuje promjenu faze od približno 180°, dok amplitudni odziv pokazuje karakterističnu leptirastu ovisnost o naponu (slika 83). Takav odziv odgovara promjeni smjera lokalne polarizacije pod djelovanjem vanjskog električnog polja te potvrđuje mogućnost preklapanja polarizacije i u *bulk* uzorku polimorfa β .



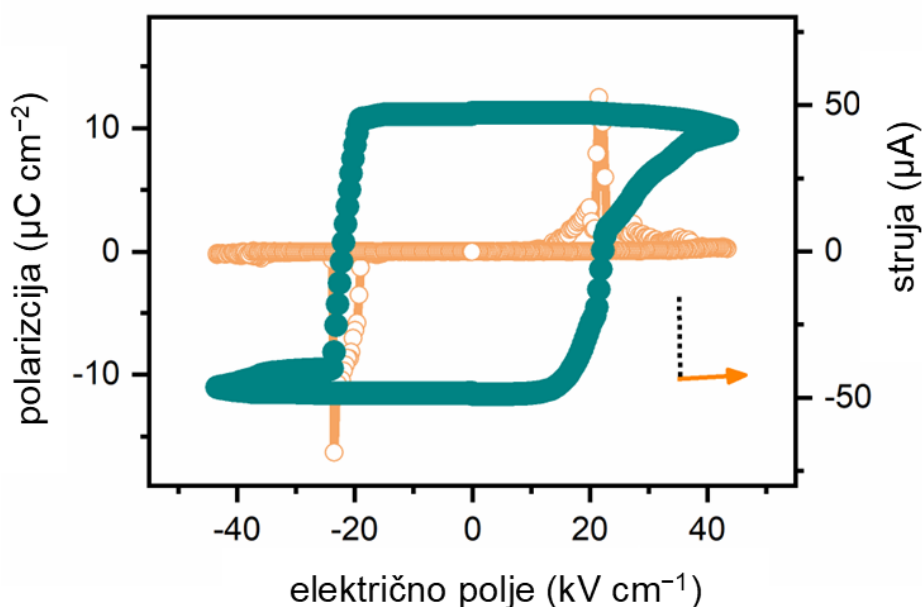
Slika 83. Lokalni SS-PFM-odziv pastile *bulk* uzorka polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)]: a) ovisnost faze PFM-odziva o primijenjenom naponu, b) pripadajuća ovisnost amplitude PFM-odziva o primijenjenom naponu.

Lokalna PFM-mjerenja na tankom filmu i pastili *bulk* uzorka upućuju na mogućnost promjene smjera polarizacije na mikroskopskoj razini. Kako bi se feroelektrično ponašanje potvrdilo i na makroskopskoj razini, na tankim filmovima polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] provedena su mjerenja ovisnosti polarizacije o električnom polju primjenom PUND-metode (slika 84). PUND-metoda temelji se na primjeni slijeda naponskih impulsa kojim se strujni doprinos povezan s promjenom smjera polarizacije razdvaja od kapacitivnih i vodljivih doprinosa.



Slika 84. PUND-sekvencu naponskih impulsa primijenjena za mjerenje makroskopske feroelektrične polarizacije tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)].

Makroskopska mjerenja polarizacije provedena na tankim filmovima polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, debljine 200 nm, potvrđuju feroelektrično ponašanje pri sobnoj temperaturi. Spontana polarizacija određena PUND-mjerenjima vrlo dobro odgovara vrijednosti remanentne polarizacije te doseže $11,25 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od približno 25 kV cm^{-1} (slika 85).



Slika 85. Remanentna petlja histereze P – E i pripadajući strujni odziv tankog filma polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ dobiveni PUND-mjerenjem.

Usporedba sa strukturno srodnim feroelektričnim materijalima koji sadrže polarne rotirajuće kvazi-sferne katione iz skupine DABCO pokazuje da pri usporedbi njihovih feroelektričnih svojstava, osim kemijskog sastava i kristalne strukture, treba uzeti u obzir i oblik uzorka, konfiguraciju elektroda te primijenjene uvjete mjerenja. Odabrani feroelektrici na bazi molekule DABCO i njihova relevantna strukturna, termička i feroelektrična svojstva prikazani su u tablici 3. Primjerice, jedinični kristali spoja $(\text{M-DABCO})\text{NH}_4\text{I}_3$, koji kristaliziraju u polarnoj prostornoj grupi $R3$, pokazuju polarizaciju od približno $22 \mu\text{C cm}^{-2}$, odnosno približno dvostruko veću od vrijednosti izmjerene za polimorf β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$.¹⁸⁴ Za tanke filmove spoja $(\text{M-DABCO})\text{NH}_4\text{I}_3$ pripremljene na poliimidnoj podlozi s vodljivim slojem polimera izmjerena je polarizacija od $13,3 \mu\text{C cm}^{-2}$ pri koercitivnom električnom polju od približno 30 kV cm^{-1} .¹⁸⁵ Ta je vrijednost polarizacije vrlo bliska vrijednosti od $11,25 \mu\text{C cm}^{-2}$

određenoj za tanki film polimorfa β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, unatoč razlikama u sastavu materijala i izvedbi mjernih sustava.

Tablica 3. Usporedba odabranih molekulskih feroelektrika koji sadrže derivate DABCO molekule.

spoj	N–X	prostorna grupa	T_s / K	P_r / $\mu\text{C cm}^{-2}$	E_c / kV cm^{-1}	ref.
(M-DABCO) NH_4I_3	–CH ₃	<i>R3</i>	448	22	6 do 12	[184]
(H-DABCO) BF_4	–H	<i>Pm2₁n</i>	378	4,34	10	[16]
(H-DABCO) ClO_4	–H	<i>Pm2₁n</i>	377	4,6	5	[16]
				6	75	[17]
				4	83	[18]
(H-DABCO) $[\text{ReO}_4]$	–H	<i>Cm</i>	377	9	166	[19]
(H₂-DABCO) BrClO_4	–H, –H	<i>Pn2₁a</i>	348	0,5	2–4	[20]
(MH-DABCO) RbI_3	–CH ₃ , –H	<i>R3</i>	430	6,8	97,5	[21]
[ZnI₃(FE-DABCO)]	–CH ₂ CH ₂ F	<i>Pna2₁</i>	540	0,24	5,3	[22]
[CoBr₃(B-DABCO)]	–C ₄ H ₉	<i>Pca2₁</i>	603	2,4	0,17	[23]
(BrE-DABCO) $[\text{CuBr}_4]$	–CH ₂ CH ₂ Br	<i>P6₃</i>	460	1,9	6	[24]
[CuCl₃(H₂O)(H-DABCO)]	–H	<i>Pna2₁</i>	235	~ 0,06	5	[25]
β-[CoCl₂I(M-DABCO)]	–CH ₃	<i>Pna2₁</i>	483	~ 11	25	[163]

Osim vrijednosti polarizacije i koercitivnog električnog polja, pri usporedbi molekulskih feroelektrika važno je razmotriti i njihovu termičku stabilnost, odnosno temperaturno područje u kojem zadržavaju polarnu kristalnu strukturu i feroelektrična svojstva. Usporedba podataka prikazanih u tablici 3 pokazuje da se temperature faznih prijelaza DABCO-feroelektrika znatno razlikuju. Primjerice, za spoj (M-DABCO) NH_4I_3 prijelaz je opažen pri 448 K, za (H-

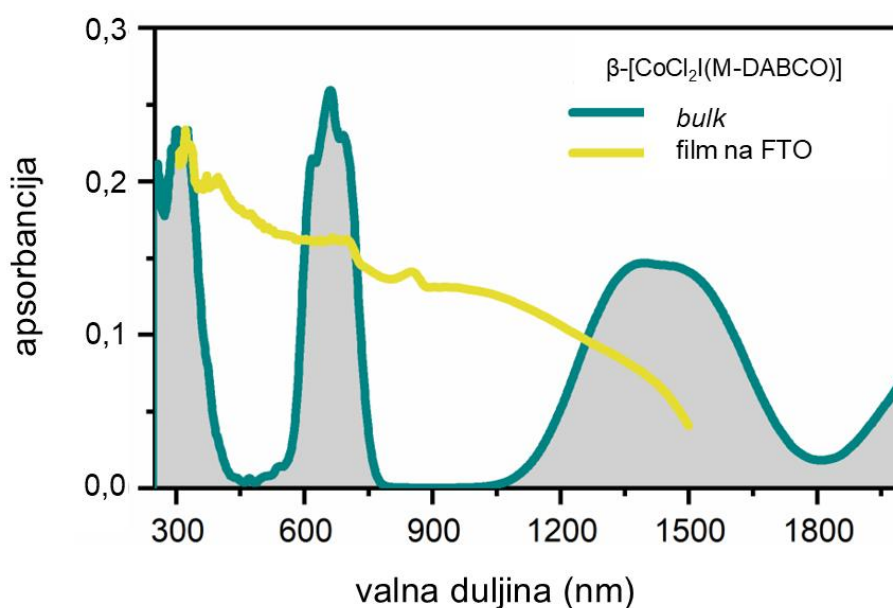
DABCO)BF₄ pri 378 K, (H-DABCO)ClO₄ pri 377 K, (H-DABCO)[ReO₄] pri 377 K, (H₂-DABCO)BrClO₄ pri 348 K te za (M,H-DABCO)RbI₃ pri 430 K. S druge strane, pojedini spojevi pokazuju prijelaze pri znatno višim temperaturama, primjerice [ZnI₃(FE-DABCO)] pri 540 K i (B-DABCO)CoBr₃ pri 603 K. Kod polimorfa β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] strukturna transformacija opažena je pri približno 483 K, pri čemu zagrijavanjem dolazi do transformacije polimorfa β u polimorf γ . Zbog spore povratne transformacije iz polimorfa γ u polimorf β pri sobnoj temperaturi, temperatura prijelaza pri 483 K nije izravno usporediva s temperaturama reverzibilnih feroelektričnih faznih prijelaza pojedinih spojeva navedenih u tablici. Ipak, činjenica da polarna kristalna struktura polimorfa β ostaje stabilna do relativno visoke temperature pokazuje njegovu dobru termičku stabilnost u usporedbi s nizom molekulskih feroelektrika na bazi DABCO-a. Uz termičku stabilnost, polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] pokazuje i relativno visoku vrijednost polarizacije. Vrijednost od 11,25 $\mu\text{C cm}^{-2}$ viša je od vrijednosti navedenih, primjerice, za (H-DABCO)BF₄, (H-DABCO)[ReO₄] i (M,H-DABCO)RbI₃, za koje polarizacija iznosi 4,34, 9 i 6,8 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Za polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] značajna je stoga kombinacija relativno visoke polarizacije pri sobnoj temperaturi i termičke stabilnosti polarne faze do približno 483 K, a ne samo pojedinačna vrijednost jednog od tih parametara.

Vrijednosti koercitivnog električnog polja znatno se razlikuju među DABCO-feroelektricima prikazanim u tablici 3. Koercitivno električno polje polimorfa β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] iznosi približno 25 kV cm⁻¹. Međutim, izravnu usporedbu tih vrijednosti potrebno je provoditi oprezno jer izmjereni feroelektrični odziv ne ovisi isključivo o intrinzičnim svojstvima materijala, nego i o obliku uzorka, njegovoj kristalografskoj orijentaciji, konfiguraciji elektroda te primijenjenom mjernom protokolu. Usporedba feroelektričnih svojstava molekulskih materijala dodatno je otežana kada podaci o geometriji uzorka i konfiguraciji elektroda nisu navedeni ili kada je iz prikazanih histereznih petlji vidljivo da polarizacija ne doseže zasićenje. Takvo ponašanje može biti posljedica čimbenika povezanih s mjernim protokolom, primjerice nedovoljno jakog primijenjenog električnog polja ili previsoke frekvencije mjerenja, pri kojoj granice domena nemaju dovoljno vremena za nukleaciju i pomicanje. S druge strane, na oblik petlje histereze $P-E$ i izmjerenu vrijednost polarizacije mogu utjecati i svojstva samog materijala, poput prisutnosti strukturnih defekata, depolarizacijskih polja ili visokih struja curenja.

Sveukupno, dobiveni rezultati pokazuju da polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)], pripremljen primjenom polimorfnog inženjerstva, objedinjuje nekoliko svojstava važnih za molekulske feroelektrike: jednostavnu pripravu, feroelektrični odziv pri sobnoj temperaturi, polarizaciju od 11,25 $\mu\text{C cm}^{-2}$, koercitivno električno polje od približno 25 kV cm⁻¹ te termičku stabilnost polarne faze do približno 483 K. Takva kombinacija svojstava pokazuje da je polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] perspektivan primjer molekulskog feroelektrika.

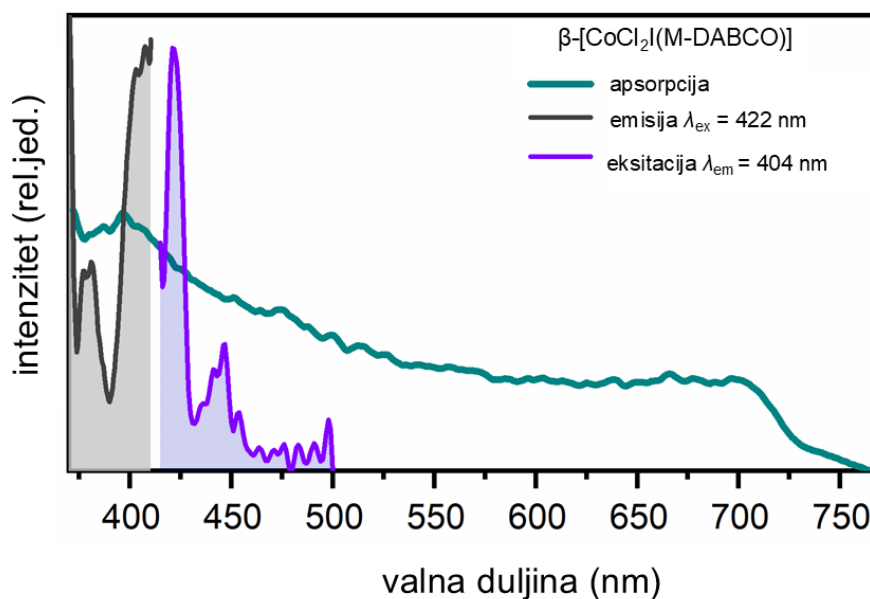
4.3.5. Optička svojstva

Osim feroelektričnih svojstava, za potencijalnu primjenu ovih materijala važna su i njihova optička svojstva. Optička svojstva polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] ispitana su UV/Vis-spektroskopijom i fluorescencijskom spektroskopijom na *bulk* uzorcima i tankim filmovima. UV/Vis-spektar *bulk* uzorka snimljen je metodom difuzne refleksijske UV/Vis-spektroskopije, pri čemu je refleksijski spektar pretvoren u apsorpcijski primjenom Kubelka–Munkove funkcije, dok je spektar tankog filma snimljen u transmisijskom načinu. Elektronski spektri obiju vrsta uzoraka u skladu su s prisutnošću iona Co(II) u tetraedarskom koordinacijskom okruženju (slika 86).



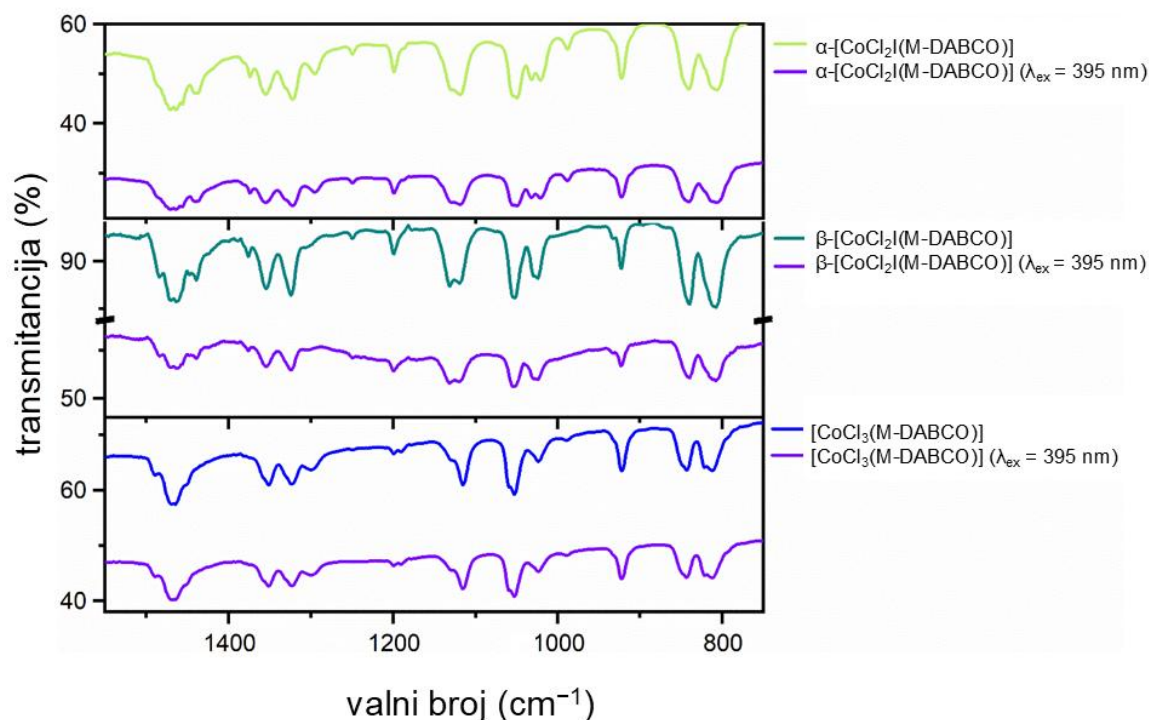
Slika 86. UV/Vis-apsorpcijski spektri *bulk* uzorka i tankog filma polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)].

U vidljivom području spektra opaža se strukturirana apsorpcijska vrpca s više komponenti u području oko 650 nm, koja se pripisuje elektronskom prijelazu $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ tetraedarski koordiniranog iona Co(II).¹⁵³ Višekomponentni oblik ove vrpce može se povezati s cijepanjem energijskih razina uslijed spin-orbitnog sprežanja i odstupanja koordinacijskog okruženja Co(II) od idealne tetraedarske simetrije. Takvo je tumačenje u skladu sa strukturnom analizom, koja je pokazala da polimorf β među istraženim strukturama pokazuje najveći stupanj distorzije koordinacijskog tetraedra oko iona Co(II). Plava boja uzorka pri ambijentalnom osvjetljenju u skladu je s opaženom apsorpcijom u vidljivom dijelu spektra. Pri pobudi zračenjem valne duljine od 404 nm polimorf β -[CoCl₂I(M-DABCO)] pri sobnoj temperaturi pokazuje indigo-plavu fotoluminiscenciju s maksimumom emisije pri 422 nm (slika 87).



Slika 87. Pobudni ($\lambda_{\text{emisija}} = 404$ nm) i emisijski ($\lambda_{\text{eksitacija}} = 422$ nm) spektri tankih filmova β -[CoCl₂I(M-DABCO)].

Dodatne informacije o odzivu materijala na pobudu svjetlošću dobivene su *in situ* FTIR-spektroskopijom tijekom osvjetljavanja LED-izvorom valne duljine 395 nm (slika 88). U spektru polimorfa β -[CoCl₂I(M-DABCO)] pri osvjetljavanju se opaža široka apsorpcijska vrpca u području od približno 1400 do 800 cm⁻¹, koja nije opažena za polimorf α -[CoCl₂I(M-DABCO)] ni za kompleks [CoCl₃(M-DABCO)]. Pojava te široke vrpce povezana je s neradijativnom disipacijom energije koja prethodi fluorescencijskoj emisiji.



Slika 88. *In situ* FTIR-spektri pripravljenih kompleksa tijekom osvjetljavanja LED-izvorom valne duljine 395 nm.

Fotoluminiscencija u hibridnim organsko-anorganskim feroelektricima posljednjih je godina postala predmet značajnog istraživačkog interesa.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ Istraživanje 3-oksokinuklidinijeva kloridocirkonata pokazalo je da luminescentni odziv može biti usko povezan s uređenim rasporedom organskih kationa, koji istodobno imaju važnu ulogu u nastanku spontane polarizacije.¹⁸⁶ Povezanost optičkih i feroelektričnih svojstava čini takve hibridne materijale zanimljivima za razvoj multifunkcionalnih sustava jer se njihove funkcionalnosti mogu prilagođavati odabirom odgovarajućih organskih kationa i luminescentnih metalnih centara.^{187,188} Kombinacija feroelektričnog odziva i fotoluminiscencije opažena za polimorf β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ stoga upućuje na mogućnost njegove primjene kao multifunkcionalnog materijala u budućim fotoelektroničkim sustavima.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ove doktorske disertacije istraženi su priprava, struktura, morfologija i funkcionalna svojstva molekulskih tankih filmova temeljenih na organskim kvazi-sferičnim kationima u kombinaciji s halogenidnim kompleksima kobalta(II). Posebna pozornost posvećena je pripravi kristalnih tankih filmova otopinskim metodama, utjecaju procesnih parametara na njihovu morfologiju i kristalni rast te razumijevanju povezanosti između kemijskog sastava, kristalne strukture, nekovalentnih interakcija, i feroelektričnih svojstava. Dobiveni rezultati pokazali su da se odgovarajućim odabirom molekulskih gradivnih jedinica, ali i kontrolom uvjeta kristalizacije i depozicije, mogu pripravljeni strukturno definirani molekularski tanki filmovi s različitim morfološkim i funkcionalnim svojstvima.

Kao jedan od istraživanih sustava pripremljen je spoj $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, izgrađen od 3-oksokinuklidinijevih kationa i tetraedarskih aniona tetrakloridokobaltata(II). Pokazano je da voda ima važnu ulogu u kristalnim transformacijama kojima ovaj spoj podliježe. Hidratni oblik $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nastaje pri visokim RH vrijednostima, a kristalizira u polarnoj rompskoj strukturi. Uklanjanje vode sušenjem (niski RH ili grijanje) dovodi do ponovnog nastanka anhidrida $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$, monoklinske, također polarne faze. Transformacija između hidratnog i anhidridnog oblika može se inducirati promjenom uvjeta okoline i potpuno je reverzibilna. Time je pokazano da relativno male promjene kemijskog okruženja mogu izazvati znatnu reorganizaciju kristalne strukture molekulskog materijala. Osim transformacija induciranih vlagom, za anhidridni spoj utvrđene su i temperaturno inducirane fazne transformacije, što dodatno potvrđuje izraženu strukturnu fleksibilnost ovog tipa molekulskog materijala. Anhidridna faza $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ uspješno je pripremljena u obliku tankog filma metodom uranjanja. Dobiveni filmovi bili su kristalni i fazno čisti te su pokazivali preferiranu orijentaciju u smjeru [001]. Analiza kristalnog slaganja pokazala je da takav usmjereni rast nije slučajan, već je povezan s načinom povezivanja kationa i aniona vodikovim vezama. Vodikove veze, zajedno s elektrostatskim interakcijama između ionskih sastavnica, usmjeravaju samoorganizaciju tijekom isparavanja otapala i time određuju način rasta kristala na površini supstrata. Ovaj rezultat potvrđuje pretpostavku da nekovalentne interakcije imaju ključnu ulogu ne samo u stabilizaciji kristalne strukture *bulka* nego i u određivanju preferiranog rasta kristalnih tankih filmova. Feroelektrična mjerenja tankih

filмова bezvodne faze $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ potvrdila su mogućnost promjene smjera električne polarizacije pri sobnoj temperaturi. Izmjerena spontana polarizacija iznosila je približno $2,75 \mu\text{C cm}^{-2}$ uz koercitivno polje od približno 40 kV cm^{-1} . Time je potvrđeno da se feroelektrično svojstvo polarne kristalne strukture zadržava nakon prijenosa materijala u oblik tankog filma. Posebno je važno da je preferirana orijentacija kristalita omogućila povoljan odnos između polarne kristalografske osi i smjera primijenjenog električnog polja. Rezultati dobiveni istraživanjem ovog sustava stoga pokazuju da funkcionalnost molekulskog feroelektrika nije određena samo postojanjem polarne molekulske jedinice, nego proizlazi iz njezina organiziranog slaganja u kristalnoj strukturi i načina na koji se ta struktura prenosi u tanki film.

Utjecaj procesnih parametara na nastajanje molekulskih tankih filmova detaljnije je istražen na sustavu cinhoninijtrikloridokobalta(II), $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$. Pokazano je da metoda uranjanja omogućuje pripremu kristalnih filmova na različitim vrstama supstrata te da se promjenom uvjeta depozicije može značajno mijenjati morfologija i kristalografska orijentacija filmova. Sustavno mijenjanje relativne vlažnosti, temperature, koncentracije otopine, brzine izvlačenja supstrata i uvjeta sušenja pokazalo je da proces stvaranja filma nije moguće promatrati samo kao jednostavno taloženje otopljene tvari na površinu. Tijekom isparavanja otapala istodobno se odvijaju nukleacija, kristalni rast, samoorganizacija i močenje, odnosno povlačenje tekućeg filma s površine, a njihov međusobni odnos određuje konačnu morfologiju. Posebno izražen utjecaj na morfologiju filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ imala je relativna vlažnost. Ovisno o uvjetima depozicije, bilo je moguće dobiti guste i kontinuirane filmove ili filmove s izraženim površinskim rupicama. Utvrđeno je da prisutnost vode tijekom depozicije pogoduje procesu *dewettinga* te tako utječe na samoorganizaciju filma na mezo skali. Ovaj rezultat pokazuje da relativna vlažnost pri otopinskoj pripremi molekulskih filmova predstavlja važan procesni parametar kojim je moguće utjecati na konačnu morfologiju površine. Istodobno je potvrđeno da promjene uvjeta depozicije utječu i na preferiranu kristalografsku orijentaciju filmova. Strukturnom karakterizacijom filmova $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ potvrđena je polarna struktura u prostornoj grupi $P2_1$ te preferirana orijentacija rasta filma u smjerovima $[010]$ ili $[001]$, ovisno o uvjetima pripreme. Kao i kod prethodnog sustava, preferirani rast povezan je s nekovalentnim interakcijama koje upravljaju samoorganizacijom molekula tijekom isparavanja otapala. Time je na dodatnom molekulskom sustavu ponovno potvrđeno da se kristalni rast u tankom filmu može povezati s karakterističnim međumolekulskim interakcijama prisutnima u kristalnoj

strukturi. Za električna mjerenja pripremljeni su gusti i homogeni filmovi $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ debljine približno 200 nm. Feroelektrična mjerenja pri sobnoj temperaturi pokazala su feroelektričnu polarizaciju, uz vrijednost spontane polarizacije od približno $1,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ i koercitivno polje od približno 50 kV cm^{-1} . Time je potvrđeno da se kontrolom uvjeta depozicije može prilagoditi morfologija površine i pripremiti filmove čija svojstva omogućuju pouzdanu karakterizaciju funkcionalnih električnih svojstava. S druge strane, namjerno oblikovanje površine filmova otvorilo je mogućnost korištenja istog materijala za drugačiju funkcionalnost. Filmovi $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ s rupicama, zbog veće dostupne površine, ispitani su kao rezistivni senzori za detekciju metanola te je potvrđena promjena električnog odziva pri izlaganju parama metanola. Time je pokazano da poželjne morfološke značajke filma ovise o njegovoj namjeni, odnosno da značajke koje predstavljaju nedostatak pri izradi feroelektričnog kondenzatora mogu biti povoljne za druge primjene. Kontrola morfologije stoga nije samo preduvjet za dobivanje „kvalitetnog” filma u smislu njegove homogenosti, nego sredstvo kojim se tanki film može prilagoditi ciljanoj funkciji.

Daljnje istraživanje bilo je usmjereno na spojeve koji sadrže $(\text{M-DABCO})^+$ kation kako bi se dodatno ispitala povezanost kemijskog sastava i kristalnog slaganja s polarnim svojstvima materijala. Halogenskim inženjerstvom pripremljeni su kompleksni spojevi $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ i $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, koji se međusobno razlikuju prema halogenidnom sastavu. Za spoj $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ utvrđeno je postojanje triju polimorfnih oblika pri sobnoj temperaturi, koji se međusobno razlikuju prema kristalnoj simetriji i polaritetu. Dobivene su nepolarna α -faza, polarna feroelektrična β -faza i visokotemperaturna γ -faza koja nakon hlađenja na sobnu temperaturu ostaje stabilna neko vrijeme. Budući da isti kemijski sastav može kristalizirati u strukturno i funkcionalno različitim oblicima, rezultati jasno pokazuju da sama prisutnost polarne organske molekulske jedinice nije dovoljna za nastanak makroskopski polarne kristalne strukture. Presudno je njezino uređenje u kristalu, odnosno ukupna simetrija koja proizlazi iz međusobnog slaganja svih sastavnica, a na što je u ovom sustavu bilo moguće utjecati izborom metode pripreme. Promjenom uvjeta kristalizacije bilo je moguće selektivno pripremljati pojedine polimorfne oblike $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Time je pokazano da se ravnoteža između različitih mogućih načina kristalnog slaganja može usmjeravati vanjskim uvjetima. Prijenos takve kontrole iz *bulka* u tanke filmove pokazao se zahtjevnijim jer tijekom depozicije filma na nastanak određene faze istodobno utječu interakcije sa supstratom, brzina isparavanja otapala, relativna vlažnost, temperatura i kinetika nukleacije i rasta. Unatoč tome,

odgovarajućom kontrolom uvjeta depozicije pripremljeni su tanki filmovi različitih polimorfni oblika, čime je pokazano da je polimorfizam moguće koristiti kao dodatni stupanj kontrole svojstava molekulskih tankih filmova. Posebno je značajna priprava tankih filmova polarne β -faze $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$. Feroelektrična svojstva ove faze potvrđena su i na lokalnoj i na makroskopskoj razini. Piezoodzivna mikroskopija atomskih sila pokazala je karakterističan odziv feroelektričnih domena i približno 180° promjenu faze tijekom promjene smjera polarizacije, dok su makroskopska mjerenja potvrdila feroelektrično ponašanje pri sobnoj temperaturi. Spontana polarizacija tankog filma β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ iznosila je približno $11,25 \mu\text{C cm}^{-2}$ uz koercitivno polje od približno 25 kV cm^{-1} . U usporedbi s ostalim istraženim sustavima, ovaj spoj pokazuje odlične feroelektrične performanse te potvrđuje mogućnost oblikovanja funkcionalnosti kombiniranjem molekuskog dizajna, kontrole polimorfizma i optimizacije pripreme tankog filma.

Na temelju rezultata svih istraženih sustava može se zaključiti da su otopinskim metodama uspješno pripremljeni kristalni i strukturno definirani molekulski tanki filmovi na različitim čvrstim supstratima te da procesni parametri značajno utječu na njihovu morfologiju, kristalnu fazu i preferiranu kristalnu orijentaciju. Pokazano je da koncentracija i sastav otopine, relativna vlažnost, temperatura, brzina izvlačenja supstrata i naknadna toplinska obrada mogu značajno utjecati na konačna svojstva filma. Njihovom kontrolom moguće je usmjeravati sustav od gustih i kontinuiranih prema uzorkovanim filmovima, mijenjati preferiranu kristalografsku orijentaciju te, u polimornim sustavima, utjecati na nastanak određene kristalne faze. Rezultati ujedno potvrđuju središnji dio postavljenih hipoteza o važnosti molekulske strukture i nekovalentnih interakcija za nastanak polarnih kristalnih materijala. Istraženi sustavi pokazuju da bicikličke organske molekulske jedinice predstavljaju prikladne gradivne jedinice za razvoj molekulskih feroelektrika, ali također pokazuju da se polarnost pojedinačne molekule ne može izravno poistovjetiti s polaritetom konačnog kristala. Pojava feroelektričnosti proizlazi iz međuovisnosti kemijskog sastava, konformacije i orijentacije molekulskih sastavnica, nekovalentnih interakcija, simetrije kristalne strukture te kristalografske orijentacije unutar tankog filma. To je osobito jasno pokazano polimorfizmom $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$, gdje isti kemijski sastav daje i polarne i nepolarne kristalne faze.

Hipoteza o važnosti vodikovih veza za kristalno slaganje i preferirani rast filmova također je potvrđena. U istraženim sustavima upravo se vodikove veze pojavljuju kao važan čimbenik povezivanja organskih i anorganskih sastavnica te usmjeravanja njihove

samoorganizacije tijekom isparavanja otapala i nastanka filma. Preferirane orijentacije opažene u tankim filmovima mogu se povezati s karakterističnim strukturnim motivima i smjerovima međumolekulskog povezivanja u kristalu. Istodobno je pokazano da konačan ishod depozicije nije određen samo termodinamički povoljnim kristalnim slaganjem, nego i kinetikom procesa stvaranja filma te interakcijom materijala s okolinom i supstratom.

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da se funkcionalna svojstva molekulskih tankih filmova mogu kontrolirati na više međusobno povezanih razina. Kemijskim dizajnom odabiru se organske i anorganske gradivne jedinice, nekovalentnim interakcijama određuju se mogući načini njihova slaganja, uvjetima kristalizacije može se usmjeravati nastanak određene kristalne faze, dok procesni parametri depozicije određuju način na koji se ta struktura prenosi i organizira na površini supstrata. Konačna feroelektrična, električna ili senzorska funkcionalnost stoga proizlazi iz zajedničkog djelovanja svih navedenih parametara. Ovim je istraživanjem uspostavljena povezanost između kemijskog sastava, kristalne strukture, nekovalentnih interakcija, uvjeta pripreve, morfologije i funkcionalnih svojstava molekulskih tankih filmova. Pokazano je da otopinska depozicija predstavlja prikladan pristup za prijenos molekulskih feroelektrika iz *bulka* u tanke filmove, ali i da je za reproducibilnu pripravu potrebno detaljno razumjeti i kontrolirati procese koji se odvijaju tijekom nukleacije, rasta i sušenja filma. Dobivene spoznaje proširuju razumijevanje molekulske feroelektričnosti i pokazuju da kombinacija molekulskog i kristalnog inženjerstva s kontroliranom otopinskom depozicijom predstavlja perspektivan pristup razvoju novih funkcionalnih tankih filmova. Takvi materijali, zahvaljujući mogućnosti pripreve pri relativno blagim uvjetima, strukturnoj prilagodljivosti te mogućnosti ostvarivanja feroelektričnog i senzorskog odziva, predstavljaju potencijalnu osnovu za daljnji razvoj fleksibilne elektronike, senzora i drugih elektroničkih komponenti temeljenih na molekulskim materijalima.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

0D – nuldimenzijska struktura (engl. *zero-dimensional*)

1D – jednodimenzijska struktura (engl. *one-dimensional*)

2D – dvodimenzijska struktura (engl. *two-dimensional*)

3D – trodimenzijska struktura (engl. *three-dimensional*)

ABCO – 1-azabiciklo[2.2.2]oktan (kinuklidin)

AC – izmjenična struja (engl. *alternating current*)

AFM – mikroskopija atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*)

ALD – depozicija atomskih slojeva (engl. *atomic layer deposition*)

ATR – prigušena totalna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*)

BTA – benzen-1,3,5-trikarboksamid (engl. *benzene-1,3,5-tricarboxamide*)

CSM – kontinuirane mjere simetrije (engl. *continuous symmetry measures*)

DABCO – 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan

DART – dvostruko praćenje AC rezonancije (engl. *dual AC resonance tracking*)

DC – istosmjerna struja (engl. *direct current*)

DMF – *N,N*-dimetilformamid (engl. *N,N-dimethylformamide*)

DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*)

DTA – razlikovna termička analiza (engl. *differential thermal analysis*)

E_c – koercitivno električno polje

EDS – energijski disperzivna rendgenska spektroskopija (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*)

FE-SEM – pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja elektrona (engl. *field-emission scanning electron microscopy*)

FRAM – feroelektrična memorija s neposrednim pristupom (engl. *ferroelectric random access memory*)

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

FTIR-ATR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy–attenuated total reflectance*)

FTO – kositrov oksid dopiran fluorom (engl. *fluorine-doped tin oxide*)

- ITO – indij-kositrov oksid (engl. *indium tin oxide*)
- LbL – metoda sloj-po-sloj (engl. *layer-by-layer*)
- LLD – Landau–Levich–Derjaguinov model (engl. *Landau–Levich–Derjaguin model*)
- MCL – mehanokromna luminiscencija (engl. *mechanochromic luminescence*)
- MOF – metaloorganska mreža (engl. *metal-organic framework*)
- P – E – ovisnost polarizacije o električnom polju; petlja histereze
- PFM – mikroskopija piezoelektričnog odziva (engl. *piezoresponse force microscopy*)
- P_R – remanentna polarizacija
- P_S – spontana polarizacija
- PUND – metoda pozitivnih i negativnih preklopnih i nepreklopnih impulsa (engl. *positive-up negative-down*)
- PZT – olovov(II) cirkonat-titanat (engl. *lead zirconate titanate*)
- PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*)
- RH – relativna vlažnost (engl. *relative humidity*)
- SEM – pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*)
- SS-PFM – PFM preklopna spektroskopija (engl. *switching spectroscopy PFM*)
- T_c – Curiejeva temperatura
- TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetry analysis*)
- UV – ultraljubičasto zračenje (engl. *ultraviolet*)
- ΔG – promjena Gibbsove energije / Gibbsova energija aktivacije
- ΔH – promjena entalpije aktivacije
- ΔS – promjena entropije aktivacije
- ϵ' – realni dio kompleksne dielektrične konstante
- λ – bezdimenzijski parametar strukturne promjene
- θ – difrakcijski kut

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. N. Nuraje, K. Su, *Nanoscale* **5** (2013) 8752–8780.
2. H. Ejima, J. J. Richardson, K. Liang, J.P. Best, M.P. van Koeverden, G.K. Such, J. Cui, F. Caruso, *Science* **341** (2013) 154–157.
3. S.V. Ptashnik, A. K. Mikhailov, A.V. Yastrebov, P. K. Petrov, W. Liu, N. McN Alford, S. Hirsch, A.B. Kozyrev, *Sci. Rep.* **7** (2017) 15289.
4. Y. Huang, J. L. Gottfried, A. Sarkar, G. Zhang, H. Lin, S. Ren, *Nat. Commun.* **14** (2023) 5041.
5. T. Zhang, K. Xu, J. Li, L. He, D.-W. Fu, Q. Ye, R.-G. Xiong, *Natl. Sci. Rev.* **10** (2023) nwac240.
6. T. Vijayakanth, D.J. Liptrot, E. Gazit, R. Boomishankar, C.R. Bowen, *Adv. Funct. Mater.* **32** (2022) 2109492.
7. J.-C. Liu, W.-Q. Liao, P.-F. Li, Y.-Y. Tang, X.-G. Chen, X.-J. Song, H.-Y. Zhang, Y. Zhang, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** (2020) 3495–3499.
8. P. González-Izquierdo, O. Fabelo, L. Cañadillas-Delgado, G. Beobide, O. Vallcorba, J. Salgado-Beceiro, M. Sánchez-Andújar, C. Martín, J. Ruiz-Fuentes, J.E. García, M.T. Fernández-Díaz, I. de Pedro, *J. Mater. Chem. C* **9** (2021) 4453–4465.
9. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nat. Chem.* **8** (2016) 946–952.
10. X. Tan, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **22** (2012) 10–13.
11. C.-K. Yang, W.-N. Chen, Y.-T. Ding, J. Wang, Y. Rao, W.-Q. Liao, Y. Xie, W. Zou, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1781–1787.
12. J. López-Molino, P. Amo-Ochoa, *ChemPlusChem* **85** (2020) 1564–1579.
13. D. Yan, Z. Wang, Z. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **55** (2022) 1047–1058.
14. N. Yoshinari, T. Konno, *Coord. Chem. Rev.* **474** (2023) 214850.
15. M. Miyata, M. Shibakami, S. Chirachanchai, *Nature* **343** (1990) 446–447.
16. A. Katrusiak, M. Szafranski, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 576.
17. W. Li, G. Tang, G. Zhang, H.M. Jafri, J. Zhou, D. Liu, Y. Liu, J. Wang, K. Jin, Y. Hu, H. Gu, Z. Wang, J. Hong, H. Huang, L.-Q. Chen, S. Jiang, Q. Wang, *Sci. Adv.* **7** (2021) eabe3068.
18. Y.-Y. Tang, W.-Y. Zhang, P.-F. Li, H.-Y. Ye, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 15784–15789.
19. Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Y. Zhang, H.-Y. Ye, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 13903–13908.

20. N. Wang, Z. Shen, W. Luo, H.-K. Li, Z.-J. Xu, C. Shi, H.-Y. Ye, S. Dong, L.-P. Miao, *Nat. Commun.* **15** (2024) 10262.
21. W.-Y. Zhang, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, P.-P. Shi, W.-Q. Liao, D.-W. Fu, H.-Y. Ye, Y. Zhang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 10897–10902.
22. J.-Y. Li, Q.-L. Xu, S.-Y. Y, L. Tong, X. Chen, L.-Z. Chen, *Chem. Commun.* **57** (2021) 943–946.
23. L. Tong, Y.-N. Wang, X.-S. Lu, Q.-Q. Jia, L.-H. Li, J.-Y. Li, L.-Z. Chen, *Chem. Mater.* **34** (2022) 4479–4485.
24. H.-R. Chen, M. Wan, Z.-M. Li, W.-H. Zhong, S.-Y. Ye, Q.-Q. Jia, J.-Y. Li, L.-Z. Chen, *Inorg. Chem.* **62** (2023) 12018–12026.
25. Y. Zhang, W. Zhang, S.-H. Li, Q. Ye, H.-L. Cai, F. Deng, R.-G. Xiong, S.D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 11044–11049.
26. P.-P. Shi, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 1319–1324.
27. K. Han, W. Rao, X. You, H. Zhang, X. Ye, Z. Wei, H. Cai, *Chin. Chem. Lett.* **35** (2024) 108809.
28. E. Goreshnik, O. Panteleieva, *J. Chem. Crystallogr.* **56** (2026) 42.
29. X. You, S. Yang, F. Liu, G. Chen, M. Zou, G. Yan, X. Wang, Z. Wei, *J. Mol. Struct.* **1349** (2026) 143662.
30. J. Budida, K. Srinivasan, *Mater. Today Proc.* **92** (2023) 1030–1033.
31. L.W. Martin, A.M. Rappe, *Nat. Rev. Mater.* **2** (2017) 16087.
32. T. Hang, W. Zhang, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3577–3598.
33. D.B. Litvin, *Acta Crystallogr. A* **42** (1986) 44–47.
34. K. Aizu, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 754–772.
35. P.-P. Shi, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, Z.-X. Wang, Q. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) 3811–3827.
36. P. Kumar, S. Singh, J.K. Juneja, C. Prakash, K.K. Raina, *Physica B* **404** (2009) 1752–1756.
37. A. von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley, L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38** (1946) 1097–1109.
38. E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8** (1953) 615–629.
39. S. Xie, Q. Xu, Q. Chen, J. Zhu, Q. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **34** (2024) 2312645.
40. P. Thakur, N. Sharma, D. Pathak, et al., *Emergent Mater.* **7** (2024) 667–694.
41. J.F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 021001.
42. A.S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S.I. Stupp, *Nat. Chem.* **7** (2015) 281–294.
43. C. Pan, J. Nan, X. Dong, X.-M. Ren, W. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 12330–12333.
44. H.-Y. Liu, H.-Y. Zhang, X.-G. Chen, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 15205–15218.

45. Y.-Y. Tang, Y. Xie, Y. Ai, W.-Q. Liao, P.-F. Li, T. Nakamura, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 21932–21937.
46. E.M. Tennyson, T.A.S. Doherty, S.D. Stranks, *Nat. Rev. Mater.* **4** (2019) 573–587.
47. J.N. Wilson, J.M. Frost, S.K. Wallace, A. Walsh, *APL Mater.* **7** (2019) 010901.
48. Y. Liu, X. Zhao, H. Ju, B.-B. Cui, *Small Struct.* **7** (2026) e70460.
49. A. Stroppa, P. Barone, P. Jain, J.M. Perez-Mato, S. Picozzi, *Adv. Mater.* **25** (2013) 2284–2290.
50. C. Shi, L. Ye, Z.-X. Gong, J.-J. Ma, Q.-W. Wang, J.-Y. Jiang, M.-M. Hua, C.-F. Wang, H. Yu, Y. Zhang, H.-Y. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 545–551.
51. M. Owczarek, P. Szklarz, R. Jakubas, *RSC Adv.* **11** (2021) 17574–17586.
52. A. Piecha-Bisiorek, A. Gągor, R. Jakubas, A. Cizman, R. Janicki, W. Medycki, *Inorg. Chem. Front.* **4** (2017) 1281–1286.
53. L. Brammer, J.K. Swearingen, E.A. Bruton, P. Sherwood, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** (2002) 4956–4961.
54. A. Kovács, Z. Varga, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 710–727.
55. A. Fernandez, M. Acharya, H.G. Lee, J. Schimpf, Y. Jiang, D. Lou, Z. Tian, L.W. Martin, *Adv. Mater.* **34** (2022) 2108841.
56. S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, *Nature* **463** (2010) 789–792.
57. P.S. Costa Costa, F. Guzman, K. Cousins, S.J. Callori, E. Sanchez, P.K. Dixon, D. Smith, T. Usher, R. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **427** (2018) 1120–1125.
58. S.M. Mohapatra, V. Da Costa, G. Avedissian, J. Arabski, W. Weber, M. Bowen, S. Boukari, *Mater. Adv.* **1** (2020) 415–420.
59. J. Dong, V. Wee, D. Zhao, *Nat. Mater.* **21** (2022) 1334–1340.
60. L. Gigli, M. Veit, M. Kotiuga, G. Pizzi, N. Marzari, M. Ceriotti, *npj Comput. Mater.* **8** (2022) 209.
61. S. Dutta, L. Negi, P. Munshi, *Mater. Adv.* **5** (2024) 7495–7515.
62. K. Pasińska, A. Piecha-Bisiorek, V. Kinzhybalo, A. Cizman, A. Gągor, A. Pietraszko, *Dalton Trans.* **47** (2018) 11308–11312.
63. D. Meier, S.M. Selbach, *Nat. Rev. Mater.* **7** (2022) 157–173.
64. P.R. Potnis, N.-T. Tsou, J.E. Huber, *Materials* **4** (2011) 417–447.
65. Y. Li, Y. Jin, K. Leng, *Chem. Mater.* **37** (2025) 4935–4943.
66. W. Zhang, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 2980–2997.
67. A. Gruverman, M. Alexe, D. Meier, *Nat. Commun.* **10** (2019) 1661.
68. H. Röhm, T. Leonhard, M.J. Hoffmann, A. Colsmann, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 950–955.
69. Y. Sekine, R. Akiyoshi, S. Hayami, *Coord. Chem. Rev.* **469** (2022) 214663.

70. B. Chen, Z. Feng, F.-Z. Yao, et al., *npj Flex. Electron.* **9** (2025) 58.
71. J. Gao, D. Xue, W. Liu, C. Zhou, X. Ren, *Actuators* **6** (2017) 24.
72. Q. Yao, H. Zhang, R. Yao, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **7** (2024) 1767–1774.
73. P.P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto, Y. Hasegawa, *Nat. Commun.* **13** (2022) 3660.
74. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem.–Eur. J.* **25** (2019) 5105–5112.
75. G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 1380–1399.
76. Y. Han, J. Sun, S. Ye, Q. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **6** (2018) 11184–11192.
77. Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 3878–3896.
78. Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, T. Mutai, *Chem. Lett.* **45** (2016) 130–136.
79. G. Zhang, J. Lu, M.O. Green, G. Wang, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 2490–2497.
80. Y. Sagara, T. Kato, *J. Photochem. Photobiol. C* **48** (2021) 100438.
81. S. Kondo, N. Yoshimura, A. Kobayashi, K.D.C. Kuruppu, W.M.C. Sameera, S. Fujii, M. Yoshida, M. Kato, *J. Mater. Chem. C* **12** (2024) 1799–1808.
82. F. Dai, X. Cui, Y. Luo, D. Zhang, N. Li, Y. Huang, Y. Peng, *Chem. Commun.* **58** (2022) 11543–11546.
83. J. Conesa-Egea, N. Nogal, J.I. Martínez, V. Fernández-Moreira, U.R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, C.J. Gómez-García, S. Delgado, F. Zamora, P. Amo-Ochoa, *Chem. Sci.* **9** (2018) 8000–8010.
84. Z. Saki, M.M. Byranvand, N. Taghavinia, M. Kedia, M. Saliba, *Energy Environ. Sci.* **14** (2021) 5690–5722.
85. L. Liu, C. Zuo, L. Ding, *Nano Energy* **90** (2021) 106509.
86. C. Zuo, A.D. Scully, M. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 56217–56225.
87. D. Escorcia-Díaz, S. García-Mora, L. Rendón-Castrillón, M. Ramírez-Carmona, C. Ocampo-López, *Nanomaterials* **13** (2023) 2586.
88. K.T. Chaudhary, *Thin Film Deposition: Solution Based Approach*, in *Thin Films*, IntechOpen, 2021.
89. I. Bretos, R. Jiménez, J. Ricote, M.L. Calzada, *Chem.–Eur. J.* **26** (2020) 9277–9291.
90. M. Bauer, A. Duerkop, A.J. Baeumner, *Anal. Bioanal. Chem.* **415** (2023) 83–95.
91. A.K.S. Kumar, Y. Zhang, D. Li, R.G. Compton, *Electrochem. Commun.* **121** (2020) 106867.
92. H. Hu, R.G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 7090–7094.
93. S. Das, A. Pandey, A. Athawale, *Mater. Adv.* **2** (2021) 2827–2857.
94. S. Lohse, X. Zhang, *Nat. Rev. Phys.* **2** (2020) 426–443.
95. Z. Wang, S. Wang, L. Huang, L. Li, L. Chi, *Acc. Mater. Res.* **1** (2020) 201–212.

96. M. Kang, S. Lee, S. Jang, S. Hwang, S. Bae, J.M. Hong, S.H. Lee, K.U. Jeong, J.A. Lim, T.W. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 22575–22582.
97. <https://www.ossila.com/pages/dip-coating> (datum pristupa 26. lipnja 2026.)
98. S.L. Patil, S.R. Sankapal, F.M.A. Almontaser, Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition, *Springer Nature*, **2023**, pp. 425–447.
99. E.A. Gaulding, B.T. Diroll, E.D. Goodwin, Z.J. Vrtis, C.R. Kagan, C.B. Murray, *Adv. Mater.* **27** (2015) 2846–2851.
100. E. Melito, A. Laventure, G. Aldea-Nunzi, C. Pellerin, E. Buncel, O. Lebel, J.-M. Nunzi, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 4729–4736.
101. E. Destouesse, S. Chambon, S. Courtel, L. Hirsch, G. Wantz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 24663–24669.
102. P.-Y. Chung, M.-H. Cheng, H.-F. Tseng, C.-T. Liu, T.-Y. Chiu, K.-S. Jeng, M.-H. Chi, J.-T. Chen, *ACS Appl. Nano Mater.* **1** (2018) 2021–2028.
103. M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quéré, C. Clanet, *J. Colloid Interface Sci.* **354** (2011) 359–363.
104. A. Ojstršek, L. Jug, O. Plohl, *Polymers* **14** (2022) 4713.
105. M.A. Butt, *Coatings* **12** (2022) 1115.
106. A. Gans, E. Dressaire, B. Colnet, G. Saingier, M.Z. Bazant, A. Sauret, *J. Fluid Mech.* **876** (2019) 201–223.
107. D.-H. Jeong, M.K.H. Lee, V. Thiévenaz, M.Z. Bazant, A. Sauret, *Phys. Rev. Fluids* **6** (2021) 104001.
108. L. Li, P. Gao, W. Wang, K. Müllen, H. Fuchs, L. Chi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 12530–12535.
109. A.A. Butkevich, M. Kemerink, *Adv. Mater. Technol.* **8** (2023) 2200500.
110. J. Na, B. Kang, D. Sin, et al., *Sci. Rep.* **5** (2015) 13288.
111. A.V. Borkar, J.A. Tsamopoulos, S.A. Gupta, R.K. Gupta, *Phys. Fluids* **6** (1994) 3539–3553.
112. J.A. Tsamopoulos, M.E. Chen, A.V. Borkar, *Rheol. Acta* **35** (1996) 597–615.
113. Y. Yan, P. Zhou, S.-X. Zhang, X.-G. Guo, D.-M. Guo, *Chin. Phys. B* **27** (2018) 068104.
114. Q. Liu, P. Zhou, *Prog. Org. Coat.* **200** (2025) 108994.
115. S. Han, Y. Ma, L. Hua, L. Tang, B. Wang, Z. Sun, J. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **144** (2022) 20315–20322.
116. S.V. Dorozhkin, *Mater. Sci. Eng. C* **55** (2015) 272–326.
117. M. Kong, X.G. Chen, K. Xing, H.J. Park, *Int. J. Food Microbiol.* **144** (2010) 51–63.
118. L. Znaidi, *Mater. Sci. Eng. B* **174** (2010) 18–30.

119. D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd ed., *William Andrew*, Oxford, UK, 2010.
120. Y. Yan, J. Li, Q. Liu, P. Zhou, *Coatings* **11** (2021) 1322.
121. M. Buffiere, K. Ali, E. Fares, A. Samara, A.R. Shetty, O. Al Hassan, A. Belaidi, *Energy Technol.* **8** (2020) 2000330.
122. R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, *Mater. Today* **17** (2014) 236–246.
123. <https://www.semi-cera.com/news/what-is-ald-systematomic-layer-deposition/> (datum pristupa 25. kolovoza 2026.)
124. J.-Y. Kazock, M. Taggougui, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant, *Synthesis* **24** (2007) 3776–3778.
125. Agilent, CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
126. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
127. M.C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **48** (2015) 306–309.
128. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **71** (2015) 3–8.
129. L. Spek, *Acta Crystallogr. D* **65** (2009) 148–155.
130. F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
131. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
132. TOPAS, version 4.2, Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany.
133. D.J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 2017.
134. H. Uršič, U. Prah, *Proc. R. Soc. A* **475** (2019) 20180782.
135. M. Mesić, M. Dunatov, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **12** (2024) 12397–12404.
136. M. Dunatov, K. Molčanov, Z. Štefanić, R. Kruk, L. Androš Dubraja, *Inorg. Chem.* **63** (2024) 163–172.
137. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6th ed., John Wiley, New York, 2009.
138. P. González-Izquierdo, I. de Pedro, L. Cañadillas-Delgado, G. Beobide, O. Vallcorba, M. Sánchez-Andújar, M.T. Fernández-Díaz, J. Rodríguez Fernández, O. Fabelo, *CrystEngComm* **25** (2023) 579–592.
139. C. Belloso-Casuso, I. de Pedro, L. Canadillas-Delgado, G. Beobide, M. Sánchez-Andújar, J. García Ben, J. Walker, P. González Izquierdo, I. Cano, J. Rodríguez Fernández, O. Fabelo, *CrystEngComm* **26** (2024) 439–451.
140. C. Reitz, P.M. Leufke, H. Hahn, T. Brezesinski, *Chem. Mater.* **26** (2014) 2195–2202.

141. I.-G. Bae, B. Park, *Sustainable Energy Fuels* **4** (2020) 3115–3128.
142. D. Grosso, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17033–17038.
143. J. Hwang, N. Shoji, A. Endo, H. Daiguji, *Langmuir* **30** (2014) 15550–15559.
144. L. Androš Dubraja, R. Kruk, T. Brezesinski, *Adv. Electron. Mater.* **5** (2019) 1800287.
145. J.E. Ellis, S.E. Crawford, K.-J. Kim, *Mater. Adv.* **2** (2021) 6169–6196.
146. P. Zaumseil, *J. Appl. Crystallogr.* **48** (2015) 528–532.
147. S. Neaosuphap, J. Prabket, N. Chanlek, C. Kobdaj, *AIP Conf. Proc.* **2279** (2020) 140001.
148. M. Dunatov, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, *J. Mater. Chem. C* **11** (2023) 2880–2888.
149. M. Mesić, L. Androš Dubraja, *Appl. Surf. Sci.* **684** (2025) 161841.
150. A. Skorska, B.J. Oleksyn, J. Sliwinski, *Enantiomer* **7** (2010) 295–303.
151. Z.-Z. Ma, Q.-H. Li, Z. Wang, Z.-G. Gu, J. Zhang, *Nat. Commun.* **13** (2022) 6347.
152. A.E. Ozel, Y. Büyükmurat, S. Akyüz, *J. Mol. Struct.* **565–566** (2001) 455–462.
153. C. Decaroli, A.M. Arevalo-Lopez, C.H. Woodall, E.E. Rodriguez, J.P. Attfield, S.F. Parker, C. Stock, *Acta Crystallogr. B* **71** (2015) 20–24.
154. N. Torun, I. Torun, M. Sakir, M. Kalay, M.S. Onses, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 11247–11259.
155. P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **54** (2021) 1006–1011.
156. V. Bornand, S. Trolier-McKinstry, K. Takemura, C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3965–3972.
157. Z.-R. Qu, Z.-F. Chen, J. Zhang, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, Z.-L. Xue, *Organometallics* **22** (2003) 2814–2816.
158. H. Zhao, Z.-R. Qu, Q. Ye, B.F. Abrahams, Y.-P. Wang, Z.-G. Liu, Z. Xue, R.-G. Xiong, X.-Z. You, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4166–4168.
159. Y.-M. You, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, H.-Y. Zhang, W.-Y. Zhang, Y. Zhang, H.-Y. Ye, T. Nakamura, R.-G. Xiong, *Nat. Commun.* **8** (2017) 14934.
160. M.S. Hosseini, S. Zeinali, M.H. Sheikhi, *Sens. Actuators B Chem.* **230** (2016) 9–16.
161. Z. Zhai, Y. Sun, X. Hao, C. Li, *Appl. Surf. Sci.* **621** (2023) 156833.
162. T. Kaczorowski, I. Justyniak, T. Lipinska, J. Lipkowski, J. Lewinski, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5393–5395.
163. M. Mesić, M. Dunatov, N. Suban, H. Uršič, G. Medak Spahić, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, submitted manuscript.
164. T. Keller, N.H. Nickel, J. Rappich, *J. Phys. Chem. C* **126** (2022) 17656–17662.

165. I. Halasz, A. Puškarić, S.A.J. Kimber, P.J. Beldon, A.M. Belenguer, F. Adams, V. Honkimäki, R.E. Dinnebier, B. Patel, W. Jones, V. Štrukil, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 11538.
166. A.K. Cheetham, G. Kieslich, H.H.-M. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **51** (2018) 659–667.
167. L. Androš Dubraja, D. Matković-Čalogović, P. Planinić, *CrystEngComm* **17** (2015) 2021.
168. D. Salionov, O.O. Semivrazhkaya, N.P.M. Casati, M. Ranocchiari, S. Bjelić, R. Verel, J.A. van Bokhoven, V.L. Sushkevich, *Nat. Commun.* **13** (2022) 3762.
169. P.T. Cardew, *Cryst. Growth Des.* **23** (2023) 3958–3969.
170. L.S. Germann, M. Arhangelskis, M. Etter, R.E. Dinnebier, T. Friščić, *Chem. Sci.* **11** (2020) 10092–10100.
171. L. Dong, L. Li, H. Chen, Y. Cao, H. Lei, *Adv. Sci.* **12** (2025) 2403949.
172. L. Macchietti, M. Carta, F. Delogu, F. Grepioni, F. Emmerling, L. Casali, *Chem. Sci.* **17** (2026) 12047–12054.
173. B. Fetouhi, B. Haddad, S.A. Brandán, A. Paolone, D. Villemain, M. Boumediene, M. Rahmouni, S. Bresson, *J. Mol. Struct.* **1233** (2021) 130102.
174. M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5575–5582.
175. I. Massad, J.T.F. Dobson, P.C.P. Teeuwen, T.K. Ronson, J.R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **148** (2026) 22253–22262.
176. D.-K. Bučar, R.W. Lancaster, J. Bernstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 6972–6993.
177. K.Y. Ma, U. Aschaue, F.O. von Rohr, *Dalton Trans.* **54** (2025) 4728–4734.
178. S.V. Davydov, *Steel Transl.* **53** (2023) 675–684.
179. E. Bindini, G. Naudin, M. Faustini, D. Grosso, C. Boissière, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 14572.
180. M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 7637–7645.
181. G. Reiter, *Langmuir* **9** (1993) 1344–1351.
182. S. Martin, N. Baboux, D. Albertini, B. Gautier, *Rev. Sci. Instrum.* **88** (2018) 023901.
183. N. Suban, S. Drnovšek, H. Uršić, *Mater. Lett.* **409** (2026) 140226.
184. H.-Y. Ye, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, J.-X. Gao, X.-N. Hua, H. Cai, P.-P. Shi, Y.-M. You, R.-G. Xiong, *Science* **361** (2018) 151–155.
185. H.-S. Wu, S.-M. Wei, S.-W. Chen, H.-C. Pan, W.-P. Pan, S.-M. Huang, M.-L. Tsai, P.-K. Yang, *Adv. Sci.* (2022) 2105974.
186. Q.-Q. Jia, Z.-X. Zhang, H.-F. Ni, Q. Lin, G. Teri, P.-G. Liu, J.-Q. Luo, P.-Z. Huang, Z.-J. Wang, C.-F. Wang, Z. Liu, Y. Zhang, D.-W. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** (2025) e202505163.
187. J. Chen, S. Zhang, X. Pan, R. Li, S. Ye, A.K. Cheetham, L. Mao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (2022) e202205906.

-
188. J. Yuan, Y. Xu, L. Zhai, S.-S. Hei, J. Huang, W. Ning, H.-L. Cai, X.-M. Ren, *Chem. Sci.* **17** (2026) 5965–5971.

§ 8. DODATAK

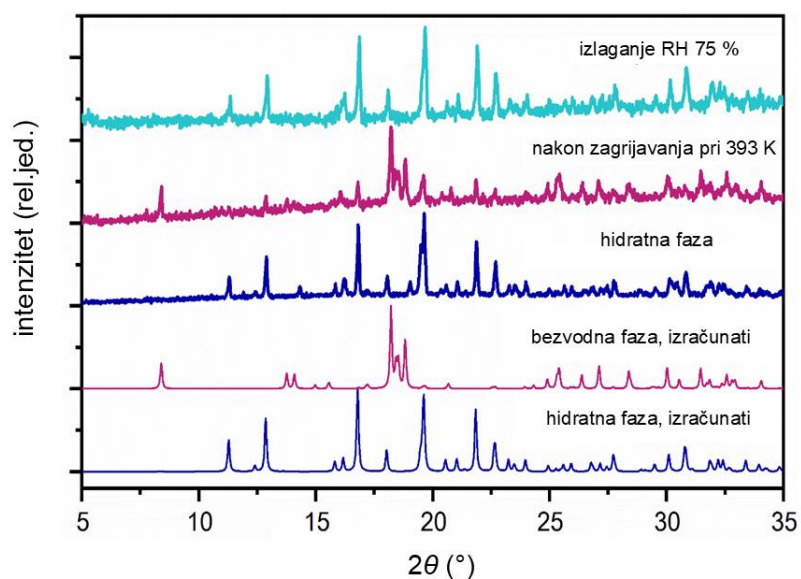
Tablica D1. Kristalografski podaci i parametri određivanja i utočnjavanja kristalnih struktura spojeva (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O (I) i (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄] (II) dobiveni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

Spoj	I	II-LT	II
Temperatura/K	293	100	293
Boja i habitus kristala	Plava, prizma	Plava, prizma	Plava, prizma
Empirijska formula	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₄ CoN ₂ O ₃	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ CoN ₂ O ₂	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ CoN ₂ O ₂
M_r	471,10	453,08	453,08
Kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$Pc2_1n$	$P2_1$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	14,2651(2)	6,93160(10)	6,5717(5)
$b/\text{\AA}$	9,0392(2)	12,3079(2)	13,5034(7)
$c/\text{\AA}$	15,7057(3)	11,5102(2)	21,0441(12)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	105,751(2)	90,322(6)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	2025,17(7)	945,10(3)	1867,4(2)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,545	1,592	1,612
μ/mm^{-1}	11,632	12,398	12,550
$F(000)$	972	466	932
raspon $\theta/^\circ$	4,187–88,168	3,990–79,671	—
broj izmjerenih refleksa	9146	6761	6711
broj neovisnih refleksa	3031	3138	3920
broj opaženih refleksa	2917	2988	2454
broj parametara, ograničenja	225, 6	209, 1	340, 1
R_{int}	0,0347	0,0286	0,3964*
$R, wR [I > 2\sigma(I)]$	0,0427, 0,1118	0,0351, 0,0959	0,1884, 0,4327
$R, wR [\text{svi podaci}]$	0,0437, 0,1126	0,0369, 0,0972	0,2494, 0,5132
faktor slaganja (engl. <i>goodness of fit</i>)	1,064	1,051	1,969
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,647, -0,368	0,467, -0,315	—
Flackov parametar	0,010(5)	-0,030(4)	-0,01(2)

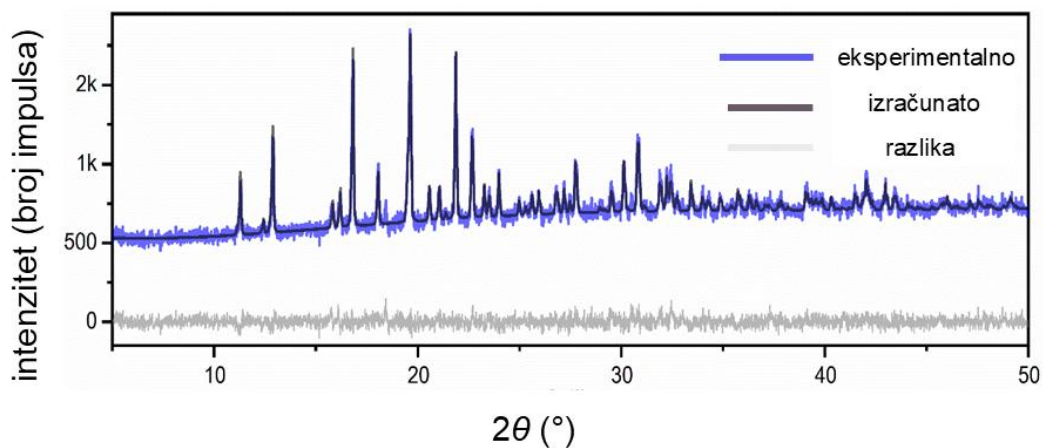
*Visoka vrijednost R_{int} posljedica je sraslačkog kristala s vrlo velikim udjelom potpuno preklapljenih refleksa, zbog čega nije moguće dobiti bolji strukturni model.

Tablica D2. Kristalografski podaci i detalji utočnjavanja kristalnih struktura određeni metodom rendgenske difrakcije u polikristalu (PXRd) za (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄]·H₂O (I), (H(O)ABCO)₂[CoCl₄] (II) i (H-(O)ABCO)₂[CoCl₄] (III).

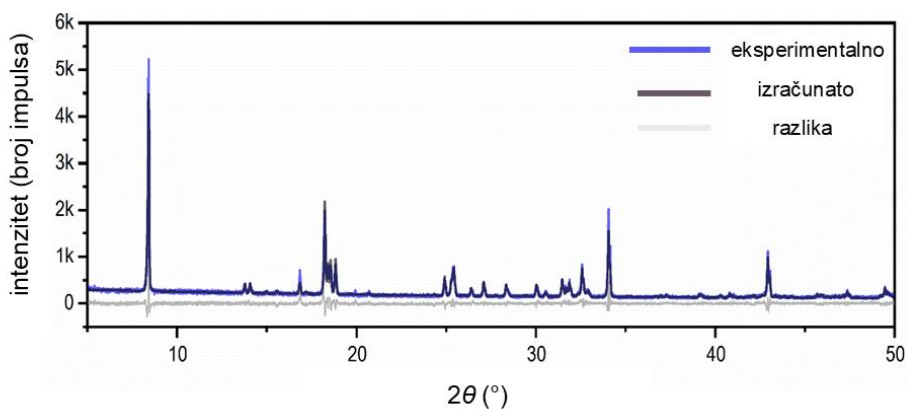
Spoj	I	II	III
temperatura / K	298	298	393
empirijska formula	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₄ CoN ₂ O ₃	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ CoN ₂ O ₂	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ CoN ₂ O ₂
<i>M_r</i>	471,10	453,08	453,08
kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	<i>Pc2₁n</i>	<i>P2₁</i>	<i>Pc</i>
<i>a</i> /Å	14,2541	6,5826	18,5195
<i>b</i> /Å	9,0386	13,5080	12,2279
<i>c</i> /Å	15,6952	21,0568	18,4294
<i>α</i> /°	90	90	90
<i>β</i> /°	90	90,468	120,508
<i>γ</i> /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	2022,143	1872,288	3595,663
<i>Z</i>	4	2	2
veličina koraka/°	0,013	0,013	0,013
raspon 2 <i>θ</i> /°	4–50	4–50	8,5–50
<i>R_p</i>	0,336	0,761	1,93
<i>R_{wp}</i>	0,426	0,970	2,43
<i>R_{exp}</i>	0,380	0,736	2,16
faktor slaganja (engl. <i>goodness of fit</i>)	1,12	1,32	1,13
pozadina	Chebyshevljev polinom 6. reda		Chebyshevljev polinom 7. reda



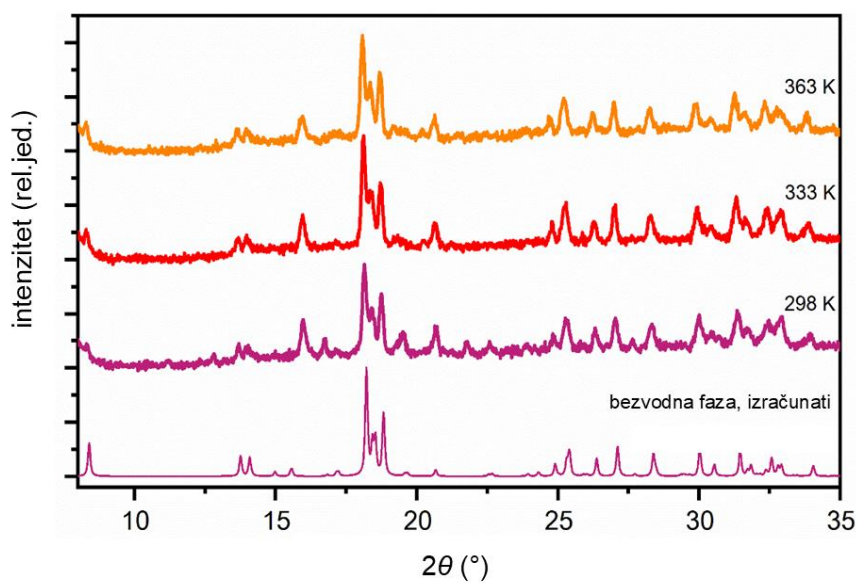
Slika D1. Difraktogrami koji prikazuju strukturnu pretvorbu hidratne faze $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) u anhidrid $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ te ponovnu uspostavu hidratne faze (I). Radi usporedbe prikazani su računati difraktogrami dobiveni iz podataka rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu.



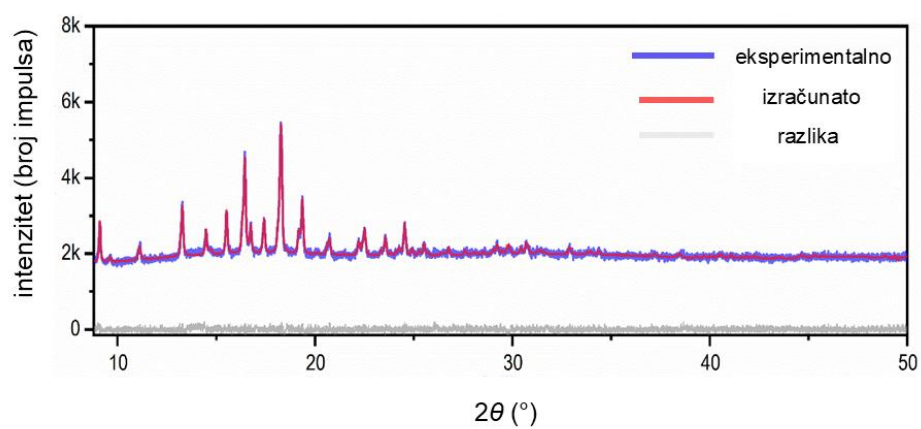
Slika D2. Difraktogram i rezultat profilnog utočnjavanja za $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) pri 298 K.



Slika D3. Difraktogram i rezultat profilnog utočnjavanja za $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pri 298 K.



Slika D4. Difraktogrami koji prikazuju toplinsku stabilnost anhidridne faze $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$. Radi usporedbe prikazan je simulirani difraktogram dobiven iz podataka rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu.



Slika D5. Difraktogram i rezultat profilnog utočnjavanja za $(\text{H}-(\text{O})\text{ABCO})_2[\text{CoCl}_4]$ pri 393 K.

Tablica D3. Kristalografski podaci i detalji utočnjavanja kristalne strukture kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$ određeni rendgenskom difrakcijom u jediničnom kristalu.

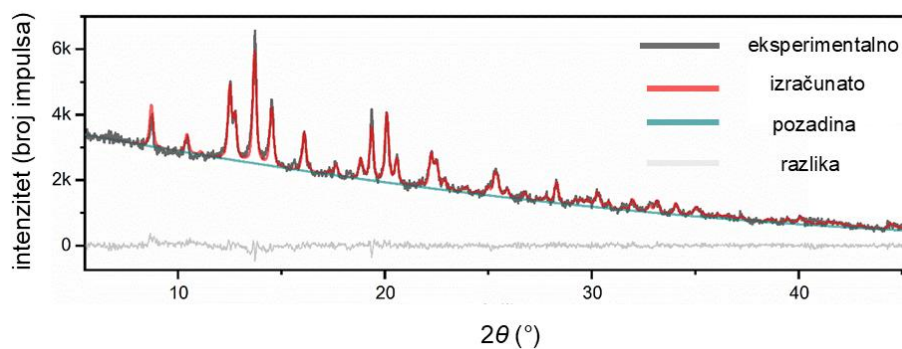
Spoj	$[\text{CoCl}_3(\text{Cn})]$
temperature / K	293
boja i oblik kristala	plava, štapičasta
empirijska formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{CoN}_2\text{O}$
M_r	460,67
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	8,4143(2)
$b/\text{\AA}$	12,7417(2)
$c/\text{\AA}$	10,0547(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97,461(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1068,86(4)
Z	2
$\rho_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1,431
μ/mm^{-1}	9,822
$F(000)$	474
raspon $\theta/^\circ$	4,435–79,749
izmjereni refleksi	8115
neovisni refleksi	3235
opaženi refleksi	3066
broj parametara, ograničenja	253,3
R_{int}	0,0382
$R, wR [I > 2\sigma(I)]$	0,0326, 0,0877
$R, wR [\text{svi podaci}]$	0,0344, 0,0886
faktor slaganja (engl. <i>goodness of fit</i>)	1,035
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,341 –0,334
Flackov parametar	0,014(4)

Tablica D4. Geometrijski parametri vodikovih veza (Å, °) u kompleksu [CoCl₃(Cn)].

	$D-H/\text{\AA}$	$H\cdots A/\text{\AA}$	$D\cdots A/\text{\AA}$	$\frac{D-H}{H\cdots A}/^\circ$	Simetrijska operacija na A
O1–H1O $\cdots$ Cl2	0,82	2,53	3,243(3)	145	$x, y, -1 + z$
N2–H2N $\cdots$ Cl1	0,98	2,60	3,338(3)	132	$x, y, -1 + z$
N2–H2N $\cdots$ Cl2	0,98	2,69	3,484(3)	138	$x, y, -1 + z$
C1–H1 $\cdots$ Cl2	0,93	2,68	3,364(4)	130	
C2–H2 $\cdots$ O1	0,93	2,26	2,626(5)	103	
C15– H15A $\cdots$ Cl2	0,97	2,80	3,646(5)	146	$1 - x, 1/2 + y, 1 - z$
C16– H16B $\cdots$ O1	0,97	2,32	2,998(6)	126	

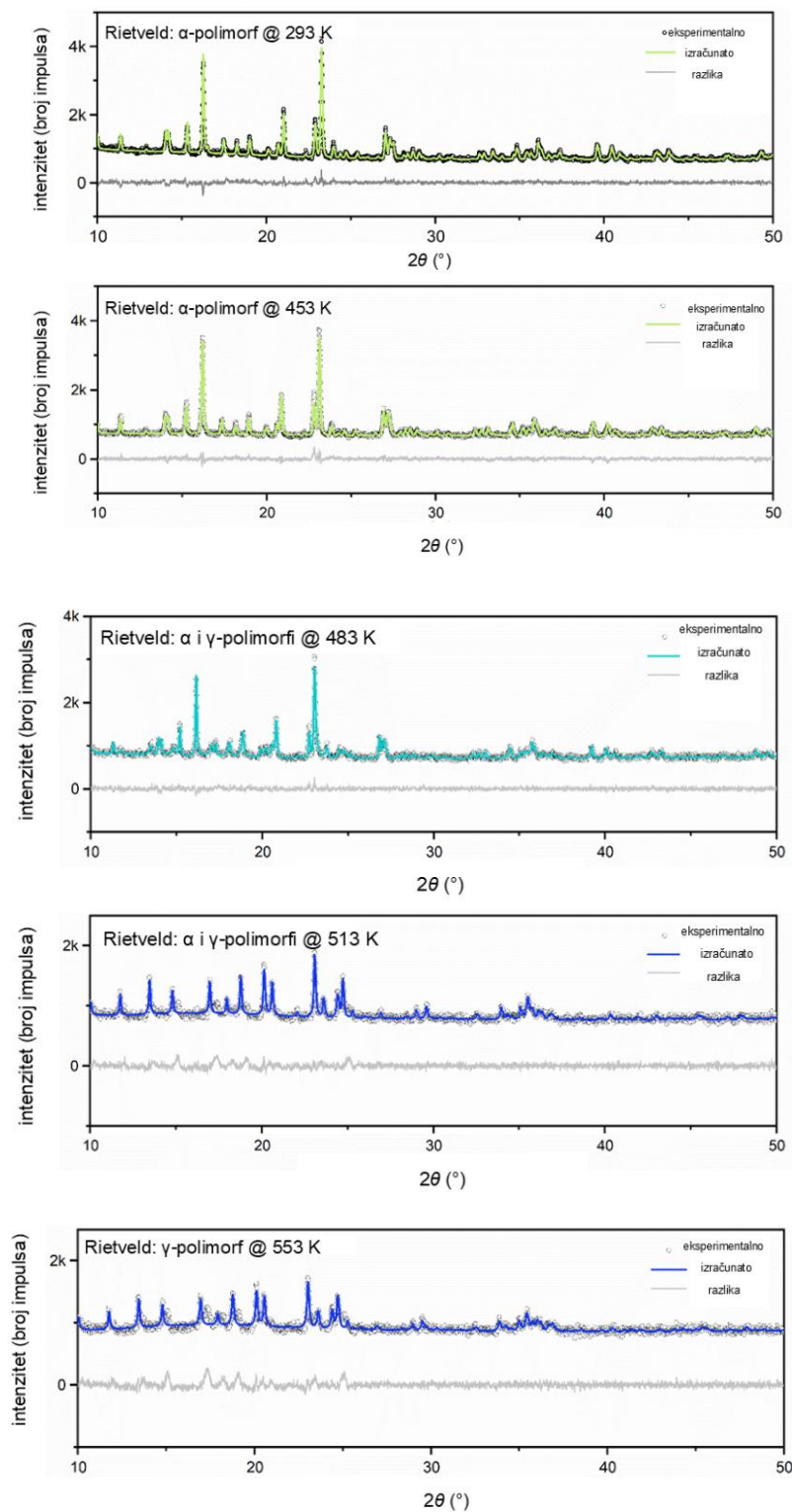
Tablica D5. Geometrijski parametri interakcija C–H $\cdots\pi$ u kompleksu [CoCl₃(Cn)].

C–H $\cdots$ Cg(j)	$H\cdots Cg(j)/\text{\AA}$	γ^{ob}	$\frac{C-H}{H\cdots Cg}/^{oc}$	X–H, π^{od}	Simetrijski operator
C13–H13 $\cdots$ (C4 $\rightarrow$ C9)	2,75	12,74	151	61	$1 + x, y, z$
C19A– H19A $\cdots$ (N1 $\rightarrow$ C9)	2,80	12,05	160	59	$1 + x, y, z$
C2–H2 $\cdots$ (C4 $\rightarrow$ C9)	3,14		139	56	$1 - x, -1/2 + y, 1 - z$

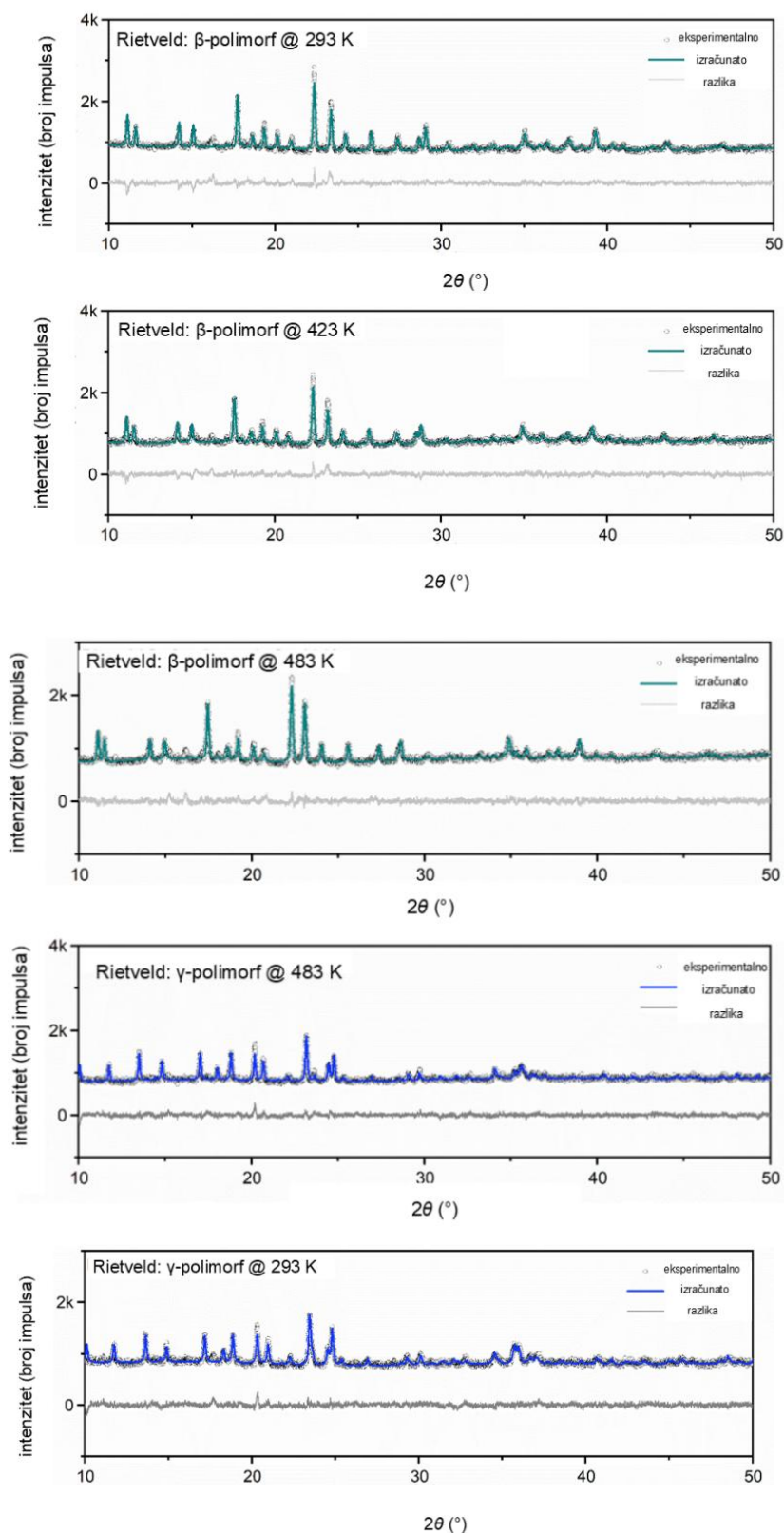
^a Cg = središte aromatskog prstena^b Kut između vektora Cg–H i normale na ravninu prstena j^c Kut C–H $\cdots$ Cg(j)^d Kut između veze X–H i ravnine π -sustavaSlika D6. Difraktogram i rezultat profilnog utočnjavanja za praškasti uzorak [CoCl₃(Cn)] pri 298 K.

Tablica D6. Kristalografski podaci i detalji utočnjavanja kristalnih struktura polimorfa α , β i γ kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$ pri 293 K.

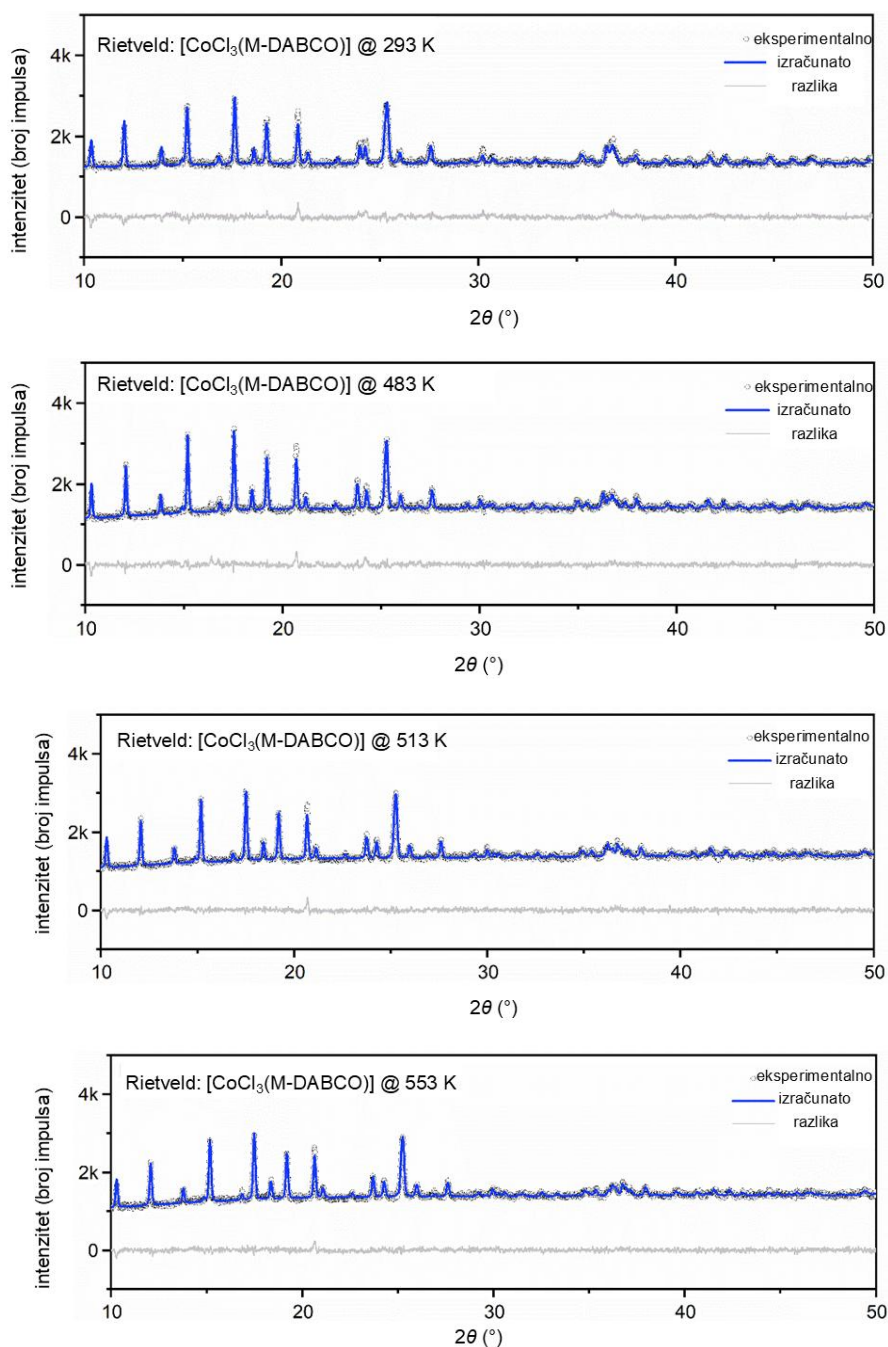
Spoj	α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	γ - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	$[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$
boja i habitus kristala	plava, štapičasta	plava, štapičasta	plava, štapičasta	plava, štapičasta
empirijska formula	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{CoCl}_2\text{I}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{CoCl}_2\text{I}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{CoCl}_2\text{I}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{CoCl}_3$
M_r	383,94	383,94	383,94	292,49
kristalni sustav	rompski	rompski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
$a/\text{\AA}$	7,6489(4)	10,8340(2)	7,6153(7)	7,3946(2)
$b/\text{\AA}$	10,7301(3)	11,7729(2)	9,6994(7)	9,5176(3)
$c/\text{\AA}$	15,5422(5)	10,0234(2)	8,8117(6)	8,5829(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	90	97,058(8)	96,796(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1275,60(9)	1278,46(4)	645,93(9)	599,81(3)
Z	4	4	2	2
$\rho_{\text{rač}}/\text{g cm}^{-3}$	1,999	1,995	1,974	1,619
μ/mm^{-1}	33,103	33,029	32,686	17,040
$F(000)$	740	740	370	298
raspon $\theta/^\circ$	5,009–80,156	5,549–79,538	5,058–78,824	5,182–79,510
izmjereni refleksi	5635	8471	5104	4264
neovisni refleksi	2517	2426	1446	1343
opaženi refleksi	2183	2234	1117	1244
broj parametara, ograničenja	119, 0	121, 1	86,0	70,0
R_{int}	0,1318	0,0301	0,2639	0,0413
$R, wR [I > 2\sigma(I)]$	0,1142, 0,2923	0,0439, 0,1236	0,1408; 0,2715	0,0526, 0,1480
$R, wR [\text{svi podaci}]$	0,1221, 0,3019	0,0472, 0,1264	0,1698, 0,2953	0,0562, 0,1512
Faktor slaganja (engl. <i>goodness of fit</i>)	1,217	1,060	1,062	1,080
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	3,742 –2,633	1,530, -0,695	1,180, -1,036	0,585 -0,717
Flackov parametar	0,01(3)	0,479(14)	-	-



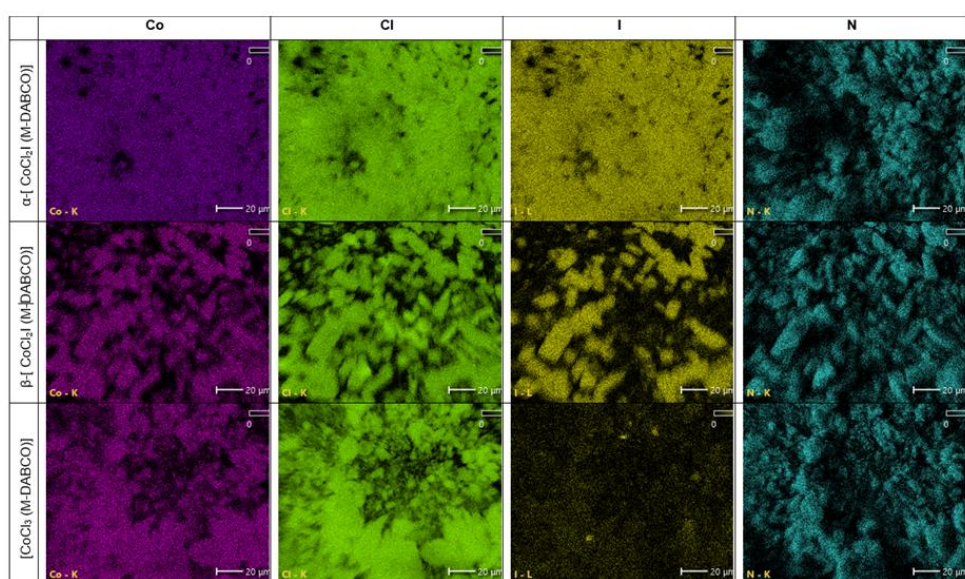
Slika D7. Temperaturno ovisni difraktogrami polimorfa α -[CoCl₂I(M-DABCO)]: eksperimentalni (otvoreni kružići) i izračunati (puna linija) PXRD-profilu dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem podataka prikupljenih pri različitim temperaturama. Profili razlike prikazani su donjom sivom linijom.



Slika D8. Temperaturno ovisni difraktogrami polimorfa β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$: eksperimentalni (otvoreni kružići) i izračunati (puna linija) PXRD-profilu dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem podataka prikupljenih pri različitim temperaturama. Profili razlike prikazani su donjom sivom linijom.



Slika D9. Temperaturno ovisni difraktogrami kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$: eksperimentalni (otvoreni kružići) i izračunati (puna linija) PXRD-profilu dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem podataka prikupljenih pri različitim temperaturama. Profili razlike prikazani su donjom sivom linijom.



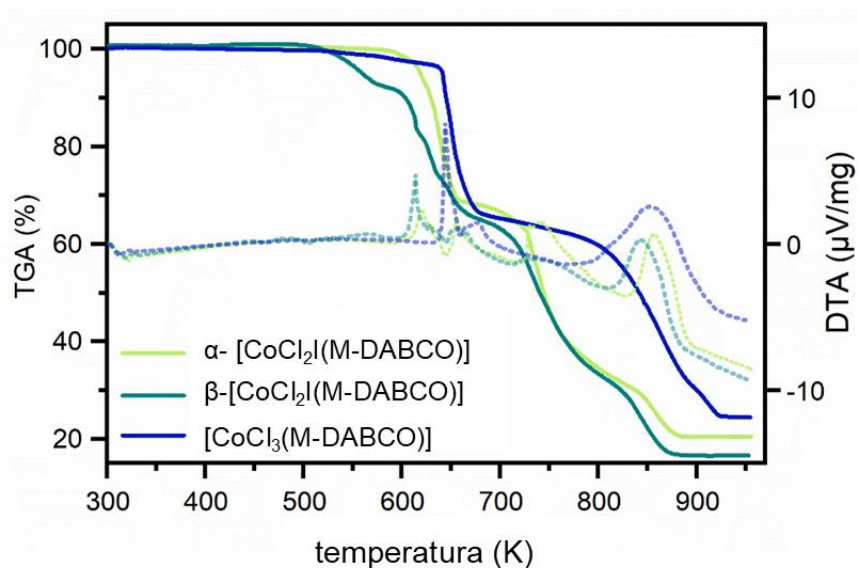
Slika D10. EDS analize: mapiranje raspodjele elemenata Co, Cl, I i N u pripravljenim MDABCO–Co(II) halogenidnim spojevima.

Tablica D7. Odabrane duljine veza (Å) i kutovi (°) u koordinacijskoj sferi kobalta(II) u polimorfima α i β kompleksa [CoCl₂I(M-DABCO)] te kompleksu [CoCl₃(M-DABCO)].

	α-[CoCl ₂ I(M-DABCO)]	β-[CoCl ₂ I(M-DABCO)]		[CoCl ₃ (M-DABCO)]
Co1–I1	2,602(3)	2.598(2)	Co1–Cl1	2.2608(16)
Co1–Cl1	2,275(5)	2.335(2)	Co1–Cl2	2.2842(11)
Co1–Cl2	2,263(5)	2.261(2)	Co1–Cl2a	2.2842(11)
Co1–N5	2,098(17)	2.094(7)	Co1–N1	2.103(4)
I1–Co1–Cl1	114,06(19)	111.51(8)	Cl1–Co1–Cl2	113.52(4)
I1–Co1–Cl2	110,9(2)	112.53(8)	Cl1–Co1–N1	105.91(13)
I1–Co1–N1	107,8(4)	107.6(2)	Cl1–Co1–Cl2a	113.52(4)
Cl1–Co1–Cl2	112,4(2)	112.70(9)	Cl2–Co1–N1	104.28(7)
Cl1–Co1–N1	103,8(4)	105.9(2)	Cl2–Co1–Cl2a	114.06(5)
Cl2–Co1–N1	107,3(4)	106.1(2)	N1–Co1–Cl2a	104.28(7)
CShM ^[8]	0,8202	0.7402		0.4934

Tablica D8. Geometrijski parametri vodikovih veza u polimorfima α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksu $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$.

Spoj	$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H/\text{\AA}$	$H\cdots A/\text{\AA}$	$D\cdots A/\text{\AA}$	$D\cdots H\cdots A/^\circ$	Sim. op. na A
α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	$\text{C10-H10A}\cdots\text{Cl1}$ $\text{C9-H9A}\cdots\text{Cl1}$ $\text{C10-H10B}\cdots\text{Cl1}$ $\text{C10-H10A}\cdots\text{Cl1}$ $\text{C13-H13A}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C11-H11B}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C7-H7B}\cdots\text{Cl2}$	0,97 0,97 0,97 0,97 0,97 0,97 0,97	2,78 2,86 2,81 2,78 2,77 2,83 3,00	3,57(3) 3,61(3) 3,57(3) 3,57(3) 3,54(3) 3,66(3) 3,85(3)	139 135 123 139 138 144 147	$-x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ x, y, z (intra) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$
β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	$\text{C1-H1B}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C7-H7A}\cdots\text{Cl1}$ $\text{C7-H7B}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C4-H4A}\cdots\text{Cl1}$	0,97 0,96 0,96 0,97	2,74 2,63 2,82 2,84	3,572(18) 3,587(19) 3,454(18) 3,659(18)	145 175 124 143	$2 - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$ $\frac{5}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ $\frac{5}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$ $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$
$[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$	$\text{C2-H2A}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C2-H2B}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C4-H4A}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C5-H5B}\cdots\text{Cl2}$ $\text{C4-H4B}\cdots\text{Cl1}$	0,97 0,97 0,97 0,97 0,97	2,75 2,75 2,91 2,95 2,94	3,682(9) 3,682(9) 3,675(10) 3,809(10) 3,578(12)	162 162 136 148 124	$1 - x, -y, 1 - z$ $1 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$ $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$ $x, \frac{1}{2} - y, 1 + z$ $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$



Slika D11. TGA (puna linija) i DTA (iscrtkana linija) krivulje razgradnje polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$.

Tablica D9. Termogravimetrijska analiza polimorfa α i β kompleksa $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$ te kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$.

Spoj	$w(\text{MDABCO}) / \%$		$w(\text{CoO, ostatak}) / \%$	
	izračunato	eksperimentalno	izračunato	eksperimentalno
α - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	33,1	36,8 (600 – 700 K)	19,5	20,1
β - $[\text{CoCl}_2\text{I}(\text{M-DABCO})]$	33,1	37,7 (550 – 700 K)	19,5	19,6
$[\text{CoCl}_3(\text{M-DABCO})]$	43,5	40,3 (600 – 700 K)	25,6	25,4

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Mia Mesić

Datum rođenja: 1. svibnja 1998.

Mjesto rođenja: Pula, Hrvatska

email: mmesic@irb.hr

Obrazovanje

2023.–danas Poslijediplomski sveučilišni studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, polje Kemija, smjer Fizikalna kemija

2020. –2022. Sveučilišni diplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu magistra kemije, mag. chem.

2017. – 2020. Sveučilišni preddiplomski studij Kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu sveučilišna prvostupnica kemije, univ. bacc. chem.

2013. – 2017. Gimnazija Pula, prirodoslovno-matematički smjer

2005. – 2013. Osnovna Škola Vidikovac Pula

Radno iskustvo

2023. –danas asistentica / doktorandica u Zavodu za kemiju materijala, Laboratoriju za sintezu novih materijala, Institut Ruđer Bošković

2022.–2023. suradnica u sustavu znanosti i visokog obrazovanja, Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu (zamjena za rodiljni dopust)

Jezici

Engleski aktivno znanje u govoru i pismu

Talijanski osnovno znanje

Nagrade i priznanja

2026. L'Oréal-UNESCO „Za žene u znanosti“ Hrvatska
2026. ECIS40 stipendija za konferenciju
2026. Potpore obrazovanju doktoranada Grada Zagreba za odlazak na konferenciju
2025. Potpore obrazovanju doktoranada Grada Zagreba za odlazak na konferenciju
2023. Godišnja nagrada Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za znanstvenu izvrsnost studentima preddiplomskih, diplomskih i integriranih studija za 2022. godinu
2021. Rektorova nagrada za individualni znanstveni rad „Utjecaj vrste metalnog supstrata na svojstva višesloja poli(alilamin-hidroklorida) i poli(akrilne kiseline)”
- 2019.–2022. Stipendistica Istarske županije
2013. Učenica generacije Osnovne škole Vidikovac

Znanstvene publikacije

1. **M. Mesić**, M. Dunatov, N. Suban, H. Uršič, G. Medak Spahić, A. Puškarić, L. Androš Dubraja, “Tailoring Ferroelectric Polarity through Polymorphic Phase Engineering in Hybrid Organic Metal Halides”, u postupku recenzije časopis *Small*.
2. **M. Mesić**, M. Dunatov, A. Puškarić, G. Medak, R. Kruk, L. Androš Dubraja, *Inorganic Chemistry Frontiers* **12** (2025) 7863–7873.
3. **M. Mesić**, T. Klačić, D. Kovačević, *ChemistrySelect* **10** (2025) e202501185.
4. **M. Mesić**, L. Androš Dubraja, *Applied Surface Science* **684** (2025) 161841.
5. **M. Mesić**, M. Dunatov, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, *Journal of Materials Chemistry C* **12** (2024) 12397–12404.
6. **M. Mesić**, T. Klačić, A. Abram, K. Bohinc, D. Kovačević, *Polymers* **14** (2022) 2566.

Znanstveni projekti

- 2026.–danas suradnica na međunarodnom projektu *WAVEE: Waste as Valuable Elements for Europe* (HORIZON), voditelj: dr. sc. Sanja Burazer
- 2025.–danas suradnica na hrvatsko-slovenskom projektu *Metaloorganske mreže za selektivnu adsorpciju CO₂*, voditelj: dr. sc. Andreas Puškarić
- 2023.–2025. suradnica na HRZZ projektu (UIP-2019-04-7433) *Metal-organski molekularni materijali kao potencijalni feroelektrici*, voditelj: dr. sc. Lidija Androš Dubraja
- 2023.–2024. suradnica na hrvatsko-njemačkom bilateralnom projektu *Printani tanki filmovi metal-organskih feroelektrika s kationima iz serije biciklo[2.2.2]oktana i aniona klorometalata(II)*, voditelj: dr. sc. Lidija Androš Dubraja
- 2022.–2024. suradnica na slovensko-hrvatskom HRZZ projektu (IPS-2020-01-6126) *Modulacija polifenolnog profila voća uslijed fizikalnih tretmana nakon branja*, voditelj: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Konferencijska priopćenja

1. **M. Mesić**, L. Androš Dubraja, Towards a Polar Phase in Organic–Inorganic Metal Halide Thin Films for Ferroelectric Applications, poster, ECIS40 – 40th Conference of the European Colloid & Interface Society, Granada, Španjolska, 2026.
2. **M. Mesić**, The influence of preparation parameters on the morphology and ferroelectric properties of metal-organic thin films based on bicyclic amines, usmeno izlaganje, 29. HSKIKI, Split, Hrvatska, 2025.
3. **M. Mesić**, Ferroelectric quinuclidine-based chlorocobaltate(II) complex salt: thin films with preferred orientation, usmeno izlaganje, Workshop on Optical Thin Films, Zagreb, 2024.
4. **M. Mesić**, M. Dunatov, L. Androš Dubraja, Influence of relative humidity on morphology of cinchonine trichlorocobaltate thin films, poster, 8. simpozij studenata doktorskih studija, Zagreb, 2024.

5. **M. Mesić**, L. Androš Dubraja, Effect of deposition parameters on film morphology: a study of cinchonine trichlorocobaltate ferroelectric films, poster, CEEC-PCMS2, Kaunas, Litva, 2024.
6. D. Kovačević, **M. Mesić**, T. Klačić, Specific ion effects on formation and properties of polyelectrolyte multilayers: the case of divalent cations, usmeno izlaganje, CEEC-PCMS2, Kaunas, Litva, 2024.
7. J. Nikolić, S. Blažević, A. Ivančić, **M. Mesić**, D. Kovačević, The impact of chitosan derivatization on the properties of polyelectrolyte multilayers, poster, XV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, 2024.
8. **M. Mesić**, M. Dunatov, A. Puškarić, Z. Štefanić, L. Androš Dubraja, Thin Films of Quinuclidine-Based Molecular Ferroelectric with Preferred Orientation, poster, FerroSchool 2024, Ljubljana, Slovenija, 2024.
9. **M. Mesić**, T. Klačić, D. Kovačević, Effect of divalent cations on formation and properties of polyelectrolyte nanofilms: robot side of the story, poster, 28. HSKIKI, Rovinj, 2023.
10. S. Blažević, **M. Mesić**, J. Nikolić, D. Kovačević, Characterization of Polyelectrolyte Nanofilms Based on Biocompatible Derivatives of Natural Polyelectrolytes, poster, Student Congress on Sustainable Chemistry, Zagreb, 2023.
11. L. Androš Dubraja, **M. Mesić**, M. Dunatov, Structural, electrical and optical properties of organic-inorganic thin films based on natural alkaloids and halometallates(II), usmeno izlaganje, International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience, Heraklion, 2023.
12. S. Blažević, **M. Mesić**, J. Nikolić, D. Kovačević, Characterization of Nanofilms Based on Chitosan and Cellulose Derivatives, poster, 8. simpozij studenata kemije, Zagreb, 2023.
13. **M. Mesić**, T. Klačić, D. Kovačević, Effect of metal substrate on properties of poly(allylamine hydrochloride) / poly(acrylic acid) multilayer, poster, 14. susret mladih kemijskih inženjera, 2022.
14. **M. Mesić**, T. Klačić, D. Kovačević, The Influence of the Type of Divalent Cation on the Formation and Properties of Poly(diallyldimethylammonium chloride)/Poly(sodium 4

styrenesulfonate) Polyelectrolyte Multilayers, usmeno izlaganje, 7. simpozij studenata kemije, Zagreb, 2022.

15. **M. Mesić**, T. Klačić, D. Kovačević, Divalent cation effects on poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium 4-styrenesulfonate) nanofilm deposition, poster, Solutions in Chemistry, Sveti Martin na Muri, 2022.

16. **M. Mesić**, L. Poljanić, K. Smokrović, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, Synthesis and structural characterization of organic and inorganic salts of DABCO betainamide derivatives, poster, 13. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2020.

Znanstvena usavršavanja i škole

- 06/2026. Cascatachuva Lda, Lisabon, Portugal – WAVEE: Waste as Valuable Elements for Europe (HORIZON).
2024. International School of Crystallography, Erice, Italija.
2024. FerroSchool 2024, Ljubljana, Slovenija.
- 10/2024. Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Njemačka.
- 11/2023. Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Njemačka.
2021. Međunarodna studentska razmjena u okviru CEEPUS mrežne mobilnosti „Colloids and nanomaterials in education and research“, Fakultet zdravstvenih znanosti Sveučilišta u Ljubljani

Nastava i popularizacija znanosti

- 2025./2026. asistentica na kolegijima Osnove fizikalne kemije i Praktikum fizikalne kemije 2
- 2024./2025. asistentica na kolegijima Osnove fizikalne kemije, Viši praktikum fizikalne kemije 1 i Praktikum fizikalne kemije 2
- 2023./2024. asistentica na kolegiju Osnove fizikalne kemije
- 2022./2023. asistentica na kolegijima Praktikum fizikalne kemije 1, Viši praktikum fizikalne kemije 1, Osnove fizikalne kemije i Viši praktikum fizikalne kemije 2

- 2021./2022. demonstratorica na kolegijima Osnove fizikalne kemije, Praktikum fizikalne kemije 2
2019. sudjelovanje u manifestaciji Dan i noć na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu
2018. sudjelovanje u manifestaciji Otvoreni dan kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu

Članstva i predstavnička tijela

- 2025.–danas Studentski član Vijeća dokorskog studija kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- 2025.–danas Predstavnik asistentata u Zavodu za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković
- 2022.–danas Hrvatsko kemijsko društvo

Dodatne aktivnosti

- 2025.–danas član stručnog povjerenstva u akreditacijama i reakreditacijama za Agenciju za znanost i visoko obrazovanje