



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU



**Jelena B. Zagorac**

**STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA  
CaMnO<sub>3</sub> NANOPRAHOVA DOPIRANIH  
ITRIJUMOM I TEORIJSKO  
MODELOVANJE STABILNOSTI  
PEROVSKITSKE STRUKTURE**

Doktorska disertacija

Niš, 2014.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**Jelena B. Zagorac**

**STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF  
THE YTTRIUM DOPED  $\text{CaMnO}_3$   
NANOPOWDERS AND THEORETICAL  
MODELLING OF THE PEROVSKITE  
STRUCTURE STABILITY**

PhD Thesis

Niš, 2014.

Mentor:

**dr Aleksandra Zarubica**, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Univerziteta u Nišu

Članovi Komisije:

**dr Branko Matović**, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”

**dr Aleksandar Bojić**, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

**dr Marjan Randelović**, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

Ova doktorska disertacija rezultat je dugogodišnjeg eksperimentalnog i teorijskog rada u okviru Laboratorije za materijale Instituta za nuklearne nauke "Vinča". Rezultati su ostvareni kroz projekat 45012 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojim rukovodi dr Branko Matović. Dr Branku Matoviću, najiskrenije se zahvaljujem na ukazanom poverenju i pomoći u odabiru teme i izradi doktorske disertacije.

Doktorska disertacija realizovana je pri Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, pod rukovodstvom dr Aleksandre Zarubice, vanrednog profesora Prirodno-matematičkog fakulteta. Profesorki A. Zarubici zahvaljujem se, pre svega što je prihvatila da bude mentor ove doktorske disertacije. Njena stručna pomoć, sugestije i znanje koje mi je prenela, dragoceni su za mene kao istraživača i od velikog su značaja za moj budući rad i usavršavanje.

Zahvaljujem se i dr Marjanu Randeloviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, članu Komisije.

Posebno mi je zadovoljstvo da se zahvalim svojim koleginicama i kolegama iz Laboratorije za materijale.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici na ogromnoj podršci i razumevanju, prvenstveno suprugu i kolegi dr Dejanu Zagorcu.

# SADRŽAJ

1. Uvod.....	2
2. Metode istraživanja i osobine perovskita.....	5
2.1. Principi eksperimentalnih metoda.....	5
2.1.1. Principi Ritveldove metode.....	5
2.1.1.1. Mikrostrukturni parametri.....	13
2.1.2. Principi rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS).....	17
2.2. Osnovi teorijskih metoda.....	18
2.2.1. Hartri-Fok teorija.....	20
2.2.2. Teorija funkcionala gustine (DFT).....	21
2.2.3. Bazični setovi.....	23
2.2.4. Predviđanje struktura-SPuDS program.....	24
2.2.5. Lokalna optimizacija-Crystal09 program.....	25
2.2.6. Kristalografska analiza-Kplot program.....	25
2.2.7. Vizualizacija struktura-VESTA program.....	26
2.3. Struktura perovskita.....	26
2.3.1. Goldšmitov faktor tolerancije.....	30
2.3.2. Globalni indeks nestabilnosti.....	31
2.3.3. Klasifikacija sistema naginjanja.....	33
2.3.4. Prostorna grupa <i>Pnma</i> kod perovskitskog tipa strukture.....	40
2.3.5. Ostale prostorne grupe kod perovskitskog tipa strukture.....	41
2.3.6. Fazni prelazi.....	43
2.3.7. $\text{CaMnO}_3$ jedinjenje.....	45

2.3.8.	YMnO <sub>3</sub> jedinjenje.....	46
2.3.9.	Ca <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> jedinjenje.....	47
2.4.	Fizičke osobine i njihova zavisnost od strukture perovskita....	50
2.4.1.	Mehanizam dvostruke izmene.....	50
2.4.2.	Feromagnetizam.....	51
2.4.3.	Kolosalna magnetna otpornost.....	52
2.4.4.	Jan-Telerov efekat.....	53
3.	Eksperimentalni deo.....	55
3.1.	Metodološki pristup eksperimentalnoj proceduri disertacije....	56
3.2.	Sinteza.....	57
3.3.	Metode karakterizacije.....	60
3.3.1.	Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu.....	60
3.3.2.	Ritveldova analiza.....	61
3.3.3.	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).....	62
4.	Rezultati i diskusija.....	63
4.1.	Rezultati i diskusija eksperimentalnog dela istraživanja.....	64
4.1.1.	Izračunavanje Goldšmitovog faktora tolerancije ( $G_t$ ) i globalnog indeksa nestabilnosti ( $GIN$ ).....	64
4.1.2.	Rezultati Ritveldove analize.....	68
4.1.2.1.	Međuatomska rastojanja i uglovi.....	74
4.1.2.2.	Valenca veze.....	80
4.1.2.3.	Naginjanje oktaedara.....	85
4.1.2.4.	Mikrostrukturni parametri.....	88
4.1.2.5.	Pokazatelji pouzdanosti utičnjavanja.....	89
4.1.3.	Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS).....	95

4.2. Rezultati i diskusija teorijskog dela istraživanja.....	97
4.2.1. Uvod u teorijski deo istraživanja.....	97
4.3. Metode proračuna.....	99
4.3.1. Metode strukturne optimizacije.....	100
4.3.2. Metode kristalne analize i vizualizacije.....	101
4.4. Predviđanje struktura.....	102
4.4.1. Uporedna analiza pronađenih struktura.....	104
4.4.2. <i>Ab initio</i> optimizovanje struktura.....	107
4.4.3. Uporedna analiza <i>GIN</i> i <i>ab initio</i> rezultata.....	112
4.4.4. $E(V)$ krive zavisnosti energije od zapremine.....	114
4.4.5. $H(p)$ krive zavisnosti entalpije od pritiska.....	118
4.5. Sveobuhvatna diskusija teorijskog dela istraživanja.....	120
4.6. Izračunati difrakcioni profili.....	125
5. Zaključak.....	131
6. Literatura.....	136
Biografija.....	161
Bibliografski podaci.....	162
Izvod.....	169
Summary.....	172



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	Монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Јелена Б. Загорац
Ментор, <b>МН:</b>	Александра Р. Зарубица
Наслов рада, <b>НР:</b>	Структурна карактеризација $\text{CaMnO}_3$ нанопрахова допираних итријумом и теоријско моделовање стабилности перовскитске структуре
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	Српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	Енглески
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2014.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b> <small>(поглавља/страница/цитата/табела/слика/графика/прилога)</small>	(6/173/196/20/32/0/0)
Научна област, <b>НО:</b>	Хемија
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Примењена хемија, наука о материјалима
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	$\text{CaMnO}_3$ , допирање, итријум, нанопрахови, структурна карактеризација, перовскит, теоријско моделовање
УДК	54.056 : (62-492.2 + 661.842) 517.984/.986 (043.3)
Чува се, <b>ЧУ:</b>	Библиотека
Важна напомена, <b>ВН:</b>	Експериментални део дисертације је рађен у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке "Винча".



Извод, <b>ИЗ:</b>	<p>У првом делу дисертације, коришћењем модификоване глицин-нитратне методе, синтетисано је укупно седам нанопрахова са следећим номиналним саставом: <math>\text{CaMnO}_3</math> (Ca100), <math>\text{Ca}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{MnO}_3</math> (Ca95), <math>\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3</math> (Ca85), <math>\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{MnO}_3</math> (Ca75), <math>\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnO}_3</math> (Ca50), <math>\text{Ca}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{MnO}_3</math> (Ca25) и <math>\text{YMnO}_3</math> (Y100).</p> <p>Применом методе рендгенске дифракционе анализе, Ritveldovog структурног утачњавања и рендгенске фотоелектронске спектроскопије, урађена је структурна, микроструктурна и фазна карактеризација <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>) нанопрахова.</p> <p>У другом делу докторске дисертације, примењене су теоријске методе за предвиђање кристалних структура и метода претраге базе података (data mining) у систему <math>\text{CaMnO}_3</math>. У испитиваном једињењу, структуре су услед нагињања октаедара изведене из идеалне перовскитске структуре са просторном групом <math>Pm\bar{3}m</math>.</p>							
Датум прихватања теме, <b>ДП:</b>	04.11.2013.							
Датум одбране, <b>ДО:</b>	<table border="0"> <tr> <td data-bbox="129 1176 414 1220">Чланови комисије, <b>КО:</b></td> <td data-bbox="414 1176 608 1220">Председник:</td> <td data-bbox="608 1153 678 1288" rowspan="3" style="font-size: 4em; vertical-align: middle;">}</td> </tr> <tr> <td data-bbox="129 1220 414 1265"></td> <td data-bbox="414 1220 608 1265">Члан:</td> </tr> <tr> <td data-bbox="129 1265 414 1312"></td> <td data-bbox="414 1265 608 1312">Члан, ментор:</td> </tr> </table>	Чланови комисије, <b>КО:</b>	Председник:	}		Члан:		Члан, ментор:
Чланови комисије, <b>КО:</b>	Председник:	}						
	Члан:							
	Члан, ментор:							

Образац Q4.09.13 - Издање 1



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	Monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Jelena B. Zagorac
Mentor, <b>MN</b> :	Aleksandra R. Zarubica
Title, <b>TI</b> :	STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE YTTRIUM DOPED CaMnO <sub>3</sub> NANOPOWDERS AND THEORETICAL MODELLING OF THE PEROVSKITE STRUCTURE STABILITY
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2014
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	(6/173/196/20/32/0/0)
Scientific field, <b>SF</b> :	Chemistry
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Applied chemistry, Material science
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	CaMnO <sub>3</sub> , Dopant, yttrium, nanopowders, Structural characterization, perovskite, theoretical modelling
<b>UC</b>	54.056 : (62-492.2 + 661.842) 517.984/.986 (043.3)
Holding data, <b>HD</b> :	Library
Note, <b>N</b> :	Experimental part of the dissertation is performed in the Materials Science Laboratory of the Institute for Nuclear Sciences "Vinča".

Abstract, <b>AB</b> :	<p>In the first part of dissertation seven nanopowders of nominal composition <math>\text{CaMnO}_3</math> (Ca100), <math>\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{MnO}_3</math> (Ca95), <math>\text{Ca}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{MnO}_3</math> (Ca85), <math>\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3</math> (Ca75), <math>\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3</math> (Ca50), <math>\text{Ca}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{MnO}_3</math> (Ca25) and <math>\text{YMnO}_3</math> (Y100) were prepared using a modified glycine/nitrate process. Structural, microstructural and phase analysis of the nanopowders with the general formula <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>) were performed using XRPD diffraction technique, Rietveld refinement and X-ray photoelectron spectroscopy.</p> <p>In the second part of dissertation we have performed a crystal structure prediction study of <math>\text{CaMnO}_3</math> focusing on structures generated by octahedral tilting according to group-subgroup relations from the ideal perovskite type (<math>Pm\bar{3}m</math>), which is the aristotype of the experimentally known <math>\text{CaMnO}_3</math> compound in the <math>Pnma</math> space group.</p>						
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	04.11.2013.						
Defended on, <b>DE</b> :							
Defended Board, <b>DB</b> :	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="400 860 608 898">President:</td> <td data-bbox="608 860 1465 898"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 898 608 945">Member:</td> <td data-bbox="608 898 1465 945"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 945 608 990">Member, Mentor:</td> <td data-bbox="608 945 1465 990"></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member, Mentor:	
President:							
Member:							
Member, Mentor:							

Образац Q4.09.13 - Издање 1

## **1. Uvod**

# 1. Uvod

Perovskiti su grupa prirodnih i veštačkih jedinjenja sa opštom formulom  $ABX_3$ . U primitivnoj teseralnoj rešetci,  $A$  označava veliki katjon smešten u centru jedinične ćelije (koordinate:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ),  $B$  je oznaka za mali katjon smešten u rogļevima (koordinate:  $0 \ 0 \ 0$ ), a anjoni  $X$  su u koordinaciji dva katjona iz položaja  $B$  i četiri katjona iz položaja  $A$  i leže na polovinama ivica kocke (koordinate:  $0 \ \frac{1}{2} \ 0, 0 \ 0 \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0$ ).

Perovskitski tip strukture jedan je od najčešćih u hemiji čvrstog stanja, a razlog za to je što perovskitska struktura može da postoji za većinu jona metala u katjonskim položajima  $A$  i  $B$ , kao i za veliki broj anjona u položaju  $X$  (Mitchell 2002; Woodward, 1997a; Coey i dr., 1999). Simetrija idealne perovskitske strukture je  $Pm\bar{3}m$ , ali je najčešće smanjena od teseralne do niže simetrije usled izmena sa katjonima različitim u/po veličini u kristalografskim položajima  $A$  i  $B$ . U zavisnosti od razlike u jonskim radijusima, katjonska izmena u položajima  $A$  i  $B$  u strukturi perovskita može da snizi simetriju od idealne teseralne do tetragonalne, rombične ili monoklinične. Česta je pojava da metastabilne strukture između one sa najvišom simetrijom i energijom ( $Pm\bar{3}m$ ), i strukture koja je ravnotežna i sa minimumom energije, postoje u ograničenom rasponu temperature i/ili pritiska (Zagorac i dr., 2011; Schön i dr., 1996). Kada je razlika u jonskim radijusima mala, prostorna grupa opstaje ali se menjaju parametri rešetke, kao i ugao naginjanja  $BO_6$  oktaedara ili se pomera  $A$  katjon (Mitchell i dr., 2005). Ove strukturne promene utiču i na promenu fizičkih osobina materijala.

Predmet doktorske disertacije jeste sinteza i ispitivanje fizičkih i hemijskih osobina serije čvrstih rastvora opšte formule  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), kao i predviđanja kristalne strukture u sistemu  $CaMnO_3$  korišćenjem različitih *ab initio* metoda. Prahovi dopirani itrijumom se odlikuju interesantnim magnetnim, električnim, optičkim i katalitičkim osobinama i koriste se za izradu alternativnih izvora energije kao što su, npr. čvrste gorivne ćelije. Ispitivana serija čvrstih rastvora

ima perovskitski tip strukture za koji je karakteristično odstupanje od teseralne simetrije, nastalo najčešće kao posledica malog pomeranja jona kiseonika i retkih zemalja iz idealnih položaja koje zauzimaju u teseralnoj jediničnoj ćeliji. Jedinjenja hemijskog sastava  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  kristališu u rombičnoj prostornoj grupi *Pnma*. Manji joni Mn zauzimaju oktaedarske  $4b$   $(0, 0, \frac{1}{2})$ , dok veći joni, Ca i Y, zauzimaju  $4c$   $(x, \frac{1}{4}, z)$  položaje i okruženi su sa atomima kiseonika smeštenim u dva kristalografski neekvivalenta položaja: O(1) u  $4c$   $(x, \frac{1}{4}, z)$  i O(2) u  $8d$   $(x, y, z)$ . Zamena  $\text{Ca}^{2+}$  trovalentnim jonima  $\text{Y}^{3+}$  prouzrokuje redukciju  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$  što ima značajan uticaj na fizičke, a naročito na magnetne osobine ovih materijala. Dopiranje sa elementima retkih zemalja poboljšava električnu provodljivost materijala i omogućava njegovu primenu u izradi elektroda i interkonektora u visokotemperaturnim gorivnim ćelijama (Vecherskii i dr., 2002; Lepe i dr., 2005).

Upravo ove činjenice daju dobru osnovu, kako za dalju sintezu novih čvrstih rastvora opšte formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) sa različitom koncentracijom dopanta, tako i za njihovu karakterizaciju sa ciljem da se dostignu tražene karakteristike neophodne za primenu ovih materijala.

Neovisno od njene primene, keramika na bazi  $\text{CaMnO}_3$  treba da zadovolji zahtev ekonomičnosti (njene) proizvodnje. S tim u vezi, interesantna je sinteza nanoprahova koja omogućava i (njihovo) sinterovanje na nižim temperaturama (Bošković i dr., 2008). Cilj ovog istraživanja jeste da se odrede uslovi sinteze monofaznih nanokristalnih prahova sastava  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), kao i da se ispituju strukturalna i mikrostrukturalna svojstva prisutnih kristalnih faza, jer često i mala promena u strukturi i mikrostrukturi dovodi do značajnih promena u fizičkim osobinama. Ispitan je uticaj koncentracije dopirajućeg katjona na kristalnu strukturu perovskitskih faza.

Za sintezu je korišćena modifikovana glicin-nitratna metoda. Da bi se zadržala nanočestična struktura uzorci su naknadno kalcinirani na optimalnim temperaturama. Osnovna metoda korišćena za karakterizaciju sintetisanih nanoprahova je metoda difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim materijalima pomoću koje su identifikovane prisutne kristalne faze i nakon toga, pomoću Ritveld-ove metode,

određene njihove strukturne i mikrostrukturne karakteristike. Primenom metode rendgenske fotoelektronske spektroskopije ispitivana je koncentracija itrijuma u dopiranim perovskitskim fazama.

Pored eksperimentalnog dela istraživanja, predmet ovog istraživanja je bilo i (teorijsko) predviđanje kristalnih struktura u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ , koje imaju perovskitski tip strukture ili su sa njim u vezi. Praćenjem naginjanja oktaedara i korišćenjem metode pretrage baze podataka (data mining) u  $ABX_3$  sistemima, dobijen je niz  $\text{CaMnO}_3$  strukturnih kandidata. Za svaki od dobijenih kandidata urađena je lokalna *ab initio* optimizacija primenom teorije funkcionala gustine (LDA, hibridna B3LYP) i Hartri-Fok metode, pri čemu su rezultati dobijeni korišćenjem B3LYP funkcionala pokazali najbolje slaganje sa postojećim eksperimentalnim podacima. Ovo istraživanje treba da doprinese boljem poznavanju sistema  $\text{CaMnO}_3$ , njegovog ponašanja na visokom i izračunatom negativnom pritisku, kao i boljem utvrđivanju odnosa između mogućih metastabilnih faza sa perovskitskim tipom strukture i mogućnosti njihove eksperimentalne sinteze.

## **2. Teorijski deo**



## 2. Metode istraživanja i osobine perovskita

### 2.1. Principi eksperimentalnih metoda

Za određivanje strukturnih osobina sintetizovanih polikristalnih uzoraka korišćena je Ritveld-ova metoda. Kvalitativna i kvantitativna analiza uzoraka urađena je korišćenjem metode rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Osnovni principi ovih metoda ukratko su opisani u nastavku.

#### 2.1.1. Principi Ritveldove metode

Utačnjavanje difrakcionih podataka primenom Ritveldove metode zahteva poznavanje sledećih kristalografskih parametara:

1. Tačne vrednosti intenziteta difraktovanog zračenja zapisane u digitalnom obliku i merene u određenom intervalu Bragovog ugla  $2\theta$ . Potrebno je prikupiti podatke za što veći raspon uglova  $2\theta$ . Preporučuje se prikupljanje podataka u intervalu od 4 do  $140^\circ 2\theta$ ; intenzitet najjače refleksije treba biti za 5000 – 10000 impulsa jači od intenziteta bazne linije. Povećanjem broja mernih tačaka ili broja prikupljenih impulsa na svakoj mernoj tački može se poboljšati preciznost merenja.

2. Polazni strukturni modeli treba da budu što sličniji strukturama prisutnih identifikovanih faza u ispitivanom materijalu. To znači da treba imati tačnu prostornu grupu, što je moguće tačnije parametre jedinične ćelije ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), koordinate atoma ( $x, y, z$ ) i procenjene vrednosti faktora zauzeća  $N_j$  i izotropnih atomskih faktora pomeranja  $B_j$ .

Primenom metode najmanjih kvadrata utičnjavaju se difrakcioni podaci, a funkcija koja se minimizira ima oblik:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (1)$$

gde je:

$w_i$  - težinska funkcija

$y_{oi}$  - izmereni intenziteti na  $i$  - tom koraku

$y_{ci}$  - izračunati intenziteti na  $i$  - tom koraku.

Cilj Ritveldove metode je da se uskladi teorijska difrakciona slika, dobijena na osnovu modela kristalne strukture ispitivanog praškastog materijala, sa njegovom eksperimentalnom difrakcionom slikom. U svrhu postizanja najboljeg slaganja izračunatih i eksperimentalno dobijenih difrakcionih podataka, variraju se vrednosti strukturnih i profilnih parametara. Ova vrsta analize može se dobiti za više faza istovremeno, odnosno moguća je i kvantitativna analiza prisutnih kristalnih faza.

Ukoliko se pristupi kvantitativnoj analizi treba zadovoljiti tri uslova. Prvi je da uzorak mora biti homogen sa dovoljnim brojem sitnih čestica neuređene orijentacije, odnosno što bliži definiciji savršenog spraćenog uzorka. Drugi uslov je da se pažljivo izaberu strukturni modeli pojedinih faza da bi se strukturni faktori mogli tačno izračunati. Treći uslov se odnosi na precizno određivanje položaja i intenziteta difrakcionih linija na difraktogramu. Intenzitet difrakcione linije neke faze zavisi od njenog sadržaja u smeši i menja se srazmerno sa promenom njenog udela. Udeo pojedinih faza (izražen u %) u smeši, izračunava se iz faktora skale za svaku fazu pojedinačno.

Hill i Howard (1987) su utvrdili odnos između izračunatih faktora skale i njihovih masenih udela, pa je tako u smeši od  $N$  kristalnih faza maseni udeo  $w_j$  faze  $j$  dat izrazom:

$$w_j = \frac{S_j Z_j M_j V_j}{\sum_i S_i Z_i M_i V_i} \quad (2)$$

gde je:

$S_j$  - faktor skale za fazu  $j$

$Z_j$  - broj formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji faze  $j$

$M_j$  - masa formulske jedinice faze  $j$

$V_j$  - zapremina jedinične ćelije faze  $j$ .

Na vrednost izračunatog intenziteta osim kvadrata strukturne amplitude ( $|F_{hkl}|^2$ ), utiču i izabrana profilna funkcija ( $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ ) i intenzitet bazne linije ( $y_{bi}$ ). Izračunati intenzitet u tački  $i$ ,  $y_{ci}$ , dat je izrazom:

$$y_{ci} = S \sum_{hkl} Lp M |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (3)$$

gde je:

$S$  - faktor skale

$Lp$  - Lorenc-polarizacioni faktor

$M$  - multiplicitet opšteg položaja

$F_{hkl}$  - strukturni faktor Bragg-ove refleksije,  $hkl$

$A$  - korekcija za asimetriju

$P_{hkl}$  - korekcija za preferentnu orijentaciju

$\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  - izabrana profilna funkcija

$y_{bi}$  - intenzitet bazne linije ili šuma u tački  $i$ .

Kao krajnji rezultat usklađivanja izmerenog i izračunatog dijagrama praha dobijaju se sledeći strukturni parametri:

- koordinate atoma  $j$  ( $x_j, y_j, z_j$ )
- parametri pomeranja atoma ( $B_j$ )
- faktori zauzeća ( $N_j$ ).

Da bi se oni dobro utaćnili, potrebno je što bolje utaćniti parametre:

- jedinične ćelije ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )
- profilne funkcije ( $\eta_0, U, V, W, X$ )
- preferentne orijentacije ( $G_1, G_2$ )
- asimetrije profila ( $P_n, 1 \leq n \leq 4$ )

- nulte tačke
- faktora skale
- bazne linije ( $B_m, 0 \leq m \leq 5$ ).

Izmereni intenzitet na svakom koraku difraktograma jeste zbir intenziteta jedne ili više Bragovih refleksija i bazne linije na tom koraku. Zato treba tačno odrediti doprinos bazne linije ukupnom intenzitetu. Njen intenzitet zavisi od šuma detektora, termalnog, difuznog i fluorescentnog rasipanja na uzorku, prisustva neuređene ili amorfne faze, nekoherentnog rasipanja i rasipanja sa čestica vazduha, podešenosti proreza, od nosača uzorka.

U savremenim verzijama programa za Ritveldovu analizu postoji nekoliko načina za određivanje bazne linije (Petrović-Prelević, 1996):

1. primena polinoma kojim se aproksimira i utičnjava bazna linija:

$$y_{bi} = \sum_m \left[ B_m \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \right] \quad (4)$$

pri čemu je:  $0 \leq m \leq 5$ ,

2. interpolacija kroz  $n$  tačaka.

Izračunate profilne funkcije daju obično simetričan oblik pika u odnosu na liniju koja prolazi kroz njegov maksimum. Instrumentalni efekti i oni koji potiču od prirode uzorka, uzrokuju izraženu asimetriju pikova. Ona se najviše uočava na malim uglovima  $2\theta$ . Zato se simetrične funkcije koriguju faktorom asimetrije koji je veći od jedinice za male uglove  $2\theta$  i manji od jedinice za veće uglove  $2\theta$  (Karanović i dr., 1999).

Za utičnjavanje difrakcionih podataka dobijenih pomoću rendgenskog zračenja najčešće se koristi pseudo-Fojktova profilna funkcija, koja je linearna kombinacija Lorencove,  $L$  i Gausove,  $G$  funkcije:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (5)$$

gde je:  $\eta$  promenjivi udeo Lorencove funkcije čija je vrednost:

$$\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta \quad (6)$$

definisana parametrima oblika  $\eta_0$  i  $X$  (varira zavisno od ugla  $2\theta$ ), koji se utičnjavaju. Njen osnovni nedostatak jeste nemogućnost nezavisnog utičnjavanja profilnih parametara  $U$ ,  $V$ ,  $W$  posebno za Lorencovu i posebno za Gausovu funkciju.

Profilni parametri opisuju izgled i širine pikova na izračunatom dijagramu praha. Položaji refleksija primarno su određeni parametrima jedinične ćelije i nultom tačkom koji su u korelaciji. Širina pika raste sa porastom ugla  $2\theta$ . Promena širine pika data je Kaljotijevom (Caglioti) formulom:

$$H^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W \quad (7)$$

gde je:

$H$  - širina na poluvisini pika

$U$ ,  $V$ ,  $W$  - parametri koji se utičnjavaju.

Nakon svakog završenog ciklusa utičnjavanja, posmatraju se faktori slaganja i pouzdanosti koji pokazuju kvalitet utičnjavanja strukturnog i profilnog modela. Najčešće korišćeni faktori su tzv.  $R$  - faktori:

### 1. Profilni $R$ - faktor

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (8)$$

## 2. Bragov $R$ - faktor

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k I_k} \quad (9)$$

## 3. Težinski $R$ - faktor

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[ \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

## 4. Strukturni $R$ - faktor

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_k |\sqrt{I_k} - \sqrt{I_{ck}}|}{\sum_k \sqrt{I_k}} \quad (11)$$

## 5. Očekivani $R$ - faktor

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2} \quad (12)$$

gde je :

$I_k$  - izmereni integrisani intenzitet  $k$ -te Bragove refleksije

$I_{ck}$  - izračunati integrisani intenzitet  $k$ -te Bragove refleksije

$N - P + C$  - broj stepeni slobode

$N$  - broj izmerenih intenziteta

$P$  - broj parametara koji se utičnjavaju

$C$  - broj ograničenja koji se koriste u metodi najmanjih kvadrata.

Sa matematičkog stanovišta najznačajniji je  $R_{wp}$  faktor jer se u njegovom brojiocu nalazi izraz koji se minimizira.  $R_b$  i  $R_f$  predstavljaju meru slaganja teorijskog i eksperimentalnog strukturnog modela. Iako nisu zasnovani na direktno izmerenim integrisanim intenzitetima predstavljaju najvažnije pokazatelje slaganja u Ritveldovoj metodi. Na njihovu vrednost ne utiču refleksije koje ne odgovaraju polaznom strukturnom modelu.

Osim  $R$  faktora u faktore slaganja ubraja se i  $GofF$  - faktor (engl. "goodness of fit") koji pokazuje valjanost fitovanja, a izračunava se pomoću jednačine:

$$GofF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (13)$$

Njegova vrednost treba da je približno 1.

Primećeno je da su vrednosti standardnih devijacija parametara dobijenih Ritveldovom analizom 2 do 3 puta manje od realnih vrednosti, dok su standardne devijacije parametara jedinične ćelije još manje. Takve nerealne vrednosti standardnih devijacija uglavnom su posledica postojanja serijskih korelacija između razlika izmerenog i izračunatog intenziteta. Standardna devijacija određenog parametra raste sa povećanjem širine koraka i sa opadanjem vremena prikupljanja podataka po koraku. To je i očekivano jer je po definiciji kvadrat standardne devijacije nekog parametra obrnuto srazmeran broju izmerenih tačaka  $N$ , na difraktogramu:

$$\sigma_j = \left[ M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (14)$$

gde je:

$M_{jj}^{-1}$  - odgovarajući dijagonalni element inverzne matrice  $M^{-1}$ .

Standardne devijacije parametara mogu se smatrati pouzdanim pokazateljem moguće srednje greške za sve širine koraka manje od minimalne  $H$  (jednačina 7) ako je vreme prikupljanja podataka kratko. U suprotnom, ako je vreme prikupljanja podataka dugo, standardne devijacije su pouzdane samo za širine koraka jednake  $H$  ili čak i veće.

Iz razloga što su standardne devijacije parametara, više mera njihove preciznosti nego tačnosti, uvedena je Darbin-Votsonova statistika u Ritveldovu analizu koja se definiše izrazom:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i / \sigma_i - \Delta y_{i-1} / \sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta y_i / \sigma_i)} \quad (15)$$

gde je:

$$\Delta y_i = y_{oi} - y_{ci}$$

$$\sigma_i^2 = y_{oi}$$

$i$  - jedna od  $N$  tačaka na difraktogramu.

Ako je:

- $d \approx 2$ , onda su razlike  $S_y$  (jednačina 1) neznatno korelisane,
- $d < 2$ , razlike  $S_y$  pretežno imaju isti znak i pozitivnu serijsku korelaciju,
- $d > 2$ , razlike  $S_y$  pretežno imaju suprotan znak i negativnu serijsku korelaciju.

Za prevazilaženje problema suviše malih standardnih devijacija, koristi se i SCOR-faktor (Karanović i dr., 1999).

### 2.1.1.1. Mikrostrukturni parametri

Najjednostavnija definicija mikrostrukture jeste da ona predstavlja uređenje faza i defekata unutar materijala. Mikrostrukturne osobine materijala mogu široko da variraju kada se posmatraju pod različitim uvećanjima.



U polikristalnim materijalima često je odstupanje od idealne strukture, poznato pod nazivom mikrostruktura; ona može uticati na fizičke, mehaničke i hemijske osobine materijala. Mikrostruktura utiče na širinu i oblik difrakcionih linija, i njena karakterizacija je veoma značajna za nauku o materijalima. Proučavanje nesavršenosti u strukturi postiže se analizom širenja difrakcionih linija. Širenje difrakcionih linija usled uticaja mikrostrukture potiče od malih kristalita, prisustva defekata i mikronapreznja unutar zrna.

Pri analizi širenja difrakcionih linija, potrebno je iz eksperimentalnih linija  $h(\varepsilon)$  ukloniti instrumentalne linije  $g(\varepsilon)$  i izdvojiti čiste difrakcione linije  $f(\varepsilon)$ , koje su posledica mikrostrukturnog stanja uzorka (Karanović, 1996).

Ove tri linije povezane su jednačinom:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)f(\varepsilon - t)dt \quad (16)$$

Eksperimentalna linija  $h(\varepsilon)$  je rezultanta dveju linija i to instrumentalne linije  $g(\varepsilon)$ , koja je karakteristična za instrumentalne uslove i čiste difrakcione linije  $f(\varepsilon)$ , koja nastaje usled postojanja malih kristalita i napona.

Širenje difrakcione linije usled veličine kristalita može se predstaviti Lorencovom funkcijom, dok se oblik profila na koji utiču mikronapreznja unutar rešetke, predstavlja Gausovom funkcijom koja ne mora biti simetrična (Young, 1996).

Prilikom određivanja mikrostrukturnih parametara kao profilna funkcija može se koristiti Tomson-Koks-Hastings pseudo - Fojktova (Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt) profilna funkcija ili kraće *TCH* (Thomson i dr., 1987), koja uključuje Lorencovu,  $L$  i Gausovu,  $G$ , funkciju:

$$TCH = \eta L + (1 - \eta)G \quad (17)$$

gde je:

$\eta$  - udeo Lorencove funkcije dat izrazom:

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad (18)$$

Veličina  $q$  definiše se kao frakcioni udeo Lorencovog dela funkcije u širini na poluvisini  $H$ , tj.  $q=H_L/H$ .

Ukupna širina na poluvisini  $H$  može se aproksimirati izrazom:

$$H = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5) \quad (19)$$

gde je:

$\Gamma_G$  - širina na poluvisini u Gausovom delu funkcije

$\Gamma_L$  - širina na poluvisini u Lorencovom delu funkcije

$A, B, C$  i  $D$  su konstante i imaju sledeće vrednosti:  $A = 2,69269, B = 2,42843, C = 4,47163, D = 0,07842$  (Kremenović, 1995).

Korišćenjem Voren - Averbahove (Warren-Averbach) metode koja uzima u obzir ne samo širinu pika, već i njegov oblik, može se razdvojiti doprinos širenju difrakcionih linija koji potiče od mikronaprezanja i od veličine kristalita (Đerđ i dr., 2006).

Ukoliko se posmatra zavisnost od ugla  $\theta$ , izrazi za  $\Gamma_G$  i  $\Gamma_L$  postaju:

$$\Gamma_G^2 = [U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)] \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + I_G / \cos^2 \theta \quad (20)$$

$$\Gamma_L = [X + \xi D_{ST}(\alpha_D)] \operatorname{tg} \theta + \frac{(Y + F(\alpha_Z))}{\cos \theta} \quad (21)$$

gde je:  $D_{ST}$  - anizotropni parametar mikronaprezanja Gausovog karaktera, a  $F(\alpha_Z)$  - anizotropni parametar veličine kristalita Lorencovog karaktera. Parametar  $\xi$  je mešoviti koeficijent koji predstavlja Lorencov doprinos mikronaprezanju. Parametri  $U, I_G, Y$  i  $X$  su izotropni parametri mikronaprezanja i veličine kristalita Lorencovog i

Gausovog karaktera:  $U$  i  $I_G$  su Gausove, dok su  $Y$  i  $X$  - Lorencove komponente veličine kristalita ( $I_G$  i  $Y$ ) i mikronaprezanja ( $U$  i  $X$ ).

Kada postoji instrumentalna rezoluciona funkcija (IRF–funkcija pomoću koje se odstranjuje doprinos instrumentalnog širenja širini refleksije), parametri  $V$  i  $W$  imaju vrednost 0 i tada ostali parametri u jednačinama (20) i (21) imaju značenje mikronaprezanja ( $U$ ,  $\alpha_D$ ,  $X$ ) ili veličine kristalita ( $Y$ ,  $I_G$ ,  $\alpha_Z$ ). Funkciju  $D_{ST}^2(\alpha_D)$  je definisao Stephens (1999). Njenim rešavanjem dobija se niz parametara (u slučaju Laueove klase  $mmm$  ima ih 6 (šest), pomoću kojih se za svaku refleksiju računaju korigovane ili čiste širine difrakcionih linija  $\beta_{size}$  i  $\beta_{strain}$ , a zatim i veličina kristalita i mikronaprezanje, preko izraza:

$$Veličina\ kristalita = 1/\beta_{size} \quad (22)$$

$$Mikronaprezanje = \frac{1}{2\beta_{strain} d_{hkl} (10^{-4})} \quad (23)$$

Standardne devijacije za veličinu kristalita i mikronaprezanja, računaju se za različite pravce recipročne rešetke i predstavljaju meru anizotropije, a ne greške za izračunatu veličinu (Antić i dr., 2004).

Posebnu pažnju treba obratiti na prirodu mikronaprezanja u nanomaterijalima. Glavni izvor deformacije rešetke u monokristalima i prahu jesu dislokacije koje su nasumično raspoređene u kristalnoj strukturi i mogu difundovati duž rešetke. Dislokacije su neravnotežni defekti, a javljaju se u kristalnoj strukturi usled različitih mehanizama, kao što je Frank-Read mehanizam (Kingery i dr., 1976; Kittel, 1970). Kada su u pitanju nanomaterijali, ovaj mehanizam ne može biti odgovoran za nastajanje dislokacija. Teorijske analize stabilnosti dislokacija u nanokristalima su pokazale da mogućnost prisustva pokretnih dislokacija u nanočestici opada sa smanjenjem veličine čestice. Pojedinačne dislokacije su veoma retke u sistemima sa veličinom čestica ispod 40 nm i stoga se dislokacije ne mogu smatrati primarnim

izvorom mikronaprezanja u rešetci nanomaterijala, ali je veliki značaj dislokacija koje se nalaze na granici zrna (Mittemeijer i dr., 2004).

### 2.1.2. Principi rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) poznata je i pod nazivom elektronska spektroskopija za hemijsku analizu (ESCA), i predstavlja kvantitativnu spektroskopsku metodu kojom se određuje elementarni sastav uzorka, empirijska formula i valentno stanje prisutnih elemenata. Metoda se zasniva na fotoelektričnom efektu i prvi put je korišćena sredinom 60-ih na univerzitetu Upsala u Švedskoj (Siegbahn i dr., 1967). Analizirani elektroni potiču sa površine uzorka i zato je XPS površinski osetljiva metoda za hemijsku analizu. Površinska analiza uzorka primenom XPS metode zasniva se na zračenju uzorka rendgenskim zracima i analizi emitovanih elektrona. Dobijeni XPS spektar pokazuje zavisnost broja detektovanih elektrona različite energije koji napuštaju sloj debljine od 0 do 10 nm, od njihove kinetičke energije. Svaki element ima svoj jedinstveni XPS spektar. Uzorak se obično zrači Al K $\alpha$  rendgenskim zracima (1486,7 eV) koji prodiru u uzorak maksimalno do 1 mikrometra, reaguju sa atomima i izazivaju fotoelektrični efekat. Kinetička energija emitovanih elektrona ( $KE$ ) izražava se jednačinom:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s \quad (24)$$

gde je:  $h\nu$  - energija fotona,  $BE$  - označava energiju veze za atomsku orbitalu sa koje elektron dolazi, a  $\Phi_s$  je radna funkcija spektrometra. Energija veze može se definisati kao razlika u energiji između početnog i finalnog stanja nakon što je fotoelektron napustio atom. S obzirom da postoji mnogo mogućih finalnih stanja jona za svaki tip atoma, postoji i veliki broj kinetičkih energija za emitovane elektrone. Svaki element ima jedinstveni niz energija veze, te se XPS metoda može koristiti za identifikaciju i određivanje koncentracije elemenata na površini uzoraka. Linije XPS spektra dobijaju naziv prema orbitali sa koje je elektron izbačen (npr. 1s, 2s, 2p, itd.).

Ovom metodom se u ultra-visokom vakuumu ( $10^{-8}$ - $10^{-11}$  torr-a) analizira površina uzorka, koja se u nekim slučajevima mora prethodno očistiti od kontaminacije.

## 2.2. Osnovi teorijskih metoda

Svrha *ab initio* pristupa u kvantnoj hemiji je računanje osobina molekula ili kristala bez upotreba eksperimentalnih podataka (Schön i dr., 1996; Schön i dr., 2010). Ovaj proračun uključuje sve atomske čestice (elektrone i jezgro), a rešenje je pojednostavljeno primenom Born - Openhajmerove aproksimacije. Prvo, elektronski sistem se proučava za različite atomske konfiguracije da bi se dobila potencijalna energija površine i da bi se našli optimizovani položaji atoma koji daju minimalnu ukupnu energiju po primitivnoj ćeliji. Kvantna hemija čvrstih tela/faza bavi se uglavnom onim fizičkim i hemijskim osobinama čvrstih tela koje zavise od elektronske strukture, i one uvek zavise od izbora funkcije hamiltonijana. Kada su u pitanju kristalne strukture, bira se takav hamiltonijan čija primena ne menja translacione i tačkaste elemente simetrije kristala. U ovom poglavlju predstavimo dve najpoznatije metode aproksimacije za opis sistema sa više elektrona, a to su: Hartri - Fok metoda i teorija funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory*, DFT) (Ashcroft, 1976; Evarestov, 2007).

Raspored atoma koji će dati stabilnu ili metastabilnu modifikaciju uglavnom zavisi od distribucije elektrona. Pojedinačni atomi kod nekog plemenitog gasa imaju slabu interakciju, tako da je gasovita faza termodinamički stabilna na sobnoj temperaturi. Za sve druge elemente, međudejstvo atoma je dovoljno jako da bi se formirala čvrsta faza. Samo na visokim temperaturama atomi su izolovani i nastaje gasovita faza. U normalnim uslovima atomi moraju biti povezani da bi nastala stabilna struktura. Elektroni u grupi atoma mogu postojati samo u određenim stanjima, kao i u pojedinačnim atomima. Energije tih stanja, matematički se izražavaju kao svojstvene vrednosti hamiltonijana za dati hemijski sistem, a odgovarajuće talasne funkcije nalaze se kao teorijska rešenja Šredingerove jednačine:

$$H\psi = E\psi \quad (25)$$

gde:  $H$  - označava hamiltonijan hemijskog sistema,  $\psi$  je talasna funkcija, a  $E$  je enegija sistema.

Veoma je teško (obično i nemoguće) naći tačno matematičko rešenje ove jednačine za sistem sa više atoma, ali iz eksperimentalnih podataka i proračuna koji koriste matematičke aproksimacije, može se mnogo saznati o talasnim funkcijama  $\psi$ , a samim time i o elektronima u atomskom sistemu (Müller, 1992). Kristali su složeni kvantno-mehanički sistemi koji se sastoje od velikog broja atomskih jezgara ( $N_a$ ) i elektrona ( $N_e$ ), koji se mogu modelovati koristeći nerelativistički hamiltonijan ( $H$ ):

$$H_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{M_j} \Delta_{\vec{R}_j} + V(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (26)$$

gde je:

$$V(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \sum_{j_1 < j_2} \frac{Z_{j_1} Z_{j_2} e^2}{|\vec{R}_{j_1} - \vec{R}_{j_2}|} + \sum_{i_1 < i_2} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (27)$$

gde su:  $\vec{r}_i$  koordinate elektrona ( $i = 1, 2, \dots, N_e$ ),  $\vec{R}_j$  su koordinate atomskih jezgara ( $j = 1, 2, \dots, N_a$ ),  $Z_j$  je naelektrisanje jezgra  $j$ , a  $V(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  je energija Kulonove interakcije elektrona i jezgra (Dovesi i dr., 2005).

Primenom Born - Openhajmerove aproksimacije (Born i dr., 1926) na talasnu funkciju  $\psi$ , može se kretanje elektrona razmatrati nezavisno od kretanja jezgara:

$$\Psi_{ukupna} = \Psi_{elektrona} \times \Psi_{jezgra} \quad (28)$$

Sledeći korak je rešavanje jednačine za elektrone u polju nepokretnih jezgara, a potom se određuje kretanje jezgara oko konstantnih prosečnih položaja i uzima u obzir interakcija elektrona i fonona primenom metoda perturbacije. Obično je prva

glavna aproksimacija kada se radi o elektronima, aproksimacija jednog elektrona, koja vodi do Hartri aproksimacije. Ovo za rezultat daje  $N$  jednačina jednog elektrona, gde svaki elektron vidi različit prosečni potencijal koji daje preostalih  $N-1$  elektrona, tako da samo treba naizmenično rešiti niz jednačina za jednu česticu.

### 2.2.1. Hartri-Fok teorija

Nerelativistički hamiltonijan  $H$  (26) je već i sam aproksimacija, jer ne uzima u obzir interakciju spina i orbitala i ostale relativističke efekte. Dalje, rešenje za vremenski nezavisnu Šredingerovu jednačinu (25), moguće je samo nakon primene dodatnih aproksimacija. Hartri-Fok (HF) je metoda aproksimacije za određivanje osnovnog stanja talasne funkcije i osnovnog stanja energije za kvantni sistem sa više čestica (Evarestov, 2007).

Krajem 1920.-te godine D.R. Hartree je uveo postupak, koji je nazvao metodom samousklađenog polja (self-consistent field (SCF)) da bi izračunao približne vrednosti talasnih funkcija kao proizvod talasnih funkcija pojedinačnih elektrona. Njegova glavna ideja je bila da se reši vremenski nezavisna Šredingerova jednačina za višestični sistem (25), polazeći od osnovnih principa fizike, a bez korišćenja empirijskih podataka, odnosno *ab initio*. Početkom 1930. god., nezavisno jedan od drugog, Slater i Fock su ukazali na to da Hartri metoda ne poštuje princip antisimetrije talasnih funkcija. Hartri metoda je koristila stariju verziju Paulijevog principa isključenja koja zabranjuje postojanje dva elektrona u istom kvantnom stanju. Uvođenjem Slaterove determinante, uzimaju se u obzir i antisimetrične osobine talasne funkcije i upotpunjuje Hartri metoda. Slaterova determinanta glasi:

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (29)$$

Obično se Hartri-Fok metoda koristi za rešavanje vremenski nezavisne Šredingerove jednačine za višeelektronske atome, molekule ili čvrsta tela kod kojih je primenom hamiltonijana,  $H$  uvedena aproksimacija nepokretnog jezgra. Ali, zbog složenosti diferencijalnih jednačina, obično je nemoguće problem rešiti analitički, pa se primenjuju numeričke tehnike. U svrhu pojednostavljenja ovog zadatka uvodi se Born-Operhajmerova aproksimacija; zanemareni su relativistički efekti i efekat korelacije elektrona, a talasna funkcija se predstavlja jednostrukom Slaterovom determinantom dok bazični set sadrži konačan broj funkcija.

Hartri-Fok metoda zasniva se na nizu pojednostavljenih jednoelektronskih orbitala. Kada se Hartri-Fok koristi za računanje kod jednostavnih atoma, orbitale se obično postavljaju kao kod atoma vodonika (atom sa jednim elektronom, ali odgovarajućim naelektrisanjem jezgra). Za komplikovanije proračune u molekulima i kristalima, polazi se od linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO). Da bi se uštedelo na kompjuterskom vremenu obično se linearno kombinuju orbitale Gausovog tipa; dostupni bazični setovi koji se koriste u praksi uglavnom se i baziraju na Gausovoj funkciji (Szabo i dr., 1996; Čančarević, 1996). Uprošćavanje Hartri-Fok algoritma, naročito neuzimanje u obzir korelacije među elektronima, može dovesti do većih neslaganja sa eksperimentalnim podacima. Uobičajena alternativa Hartri-Fok metodi je teorija funkcionala gustine (DFT) (Parr i dr., 1989; Martin, 2004), koja uključuje i energiju razmene i energiju korelacije, odnosno njihove aproksimacije. Uobičajeno je i korišćenje hibridnih metoda za računanje elektronske gustine, a jedna od njih je B3LYP metoda (Becke, 1988; Becke, 1993).

### **2.2.2. Teorija funkcionala gustine (DFT)**

Tradicionalne metode koje se bave teorijom elektronske gustine, naročito Hartri-Fok i njoj slične, zasnovane su na komplikovanim talasnim funkcijama za mnogo elektrona. Teorija zasnovana na fundamentalnoj vezi elektronske gustine i ukupne energije sistema u literaturi se sreće pod nazivom teorija funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory*, DFT), a tradicionalno se primenjuje u fizici čvrstog stanja. Osnovna radna jednačina DFT je Kon-Šamova (KŠ) jednačina koja je po



formi slična Šredingerovoj jednačini. Ovo je posledica činjenice da algoritmi za rešavanje KŠ jednačine imaju manju vremensku složenost od bilo kog algoritma za rešavanje Šredingerove jednačine. Pored toga, DFT prirodno tretira elektronske korelacione efekte, a u stanju je da proceni dužine veza i konstante rešetaka sve do nekoliko stotih delova angstroma, vibracione frekvencije sa greškom do 5 % i energije veze sa apsolutnom greškom do 0,15 eV.

Glavni cilj DFT metode je da zameni složene elektronske talasne funkcije sa elektronskom gustinom kao osnovnom veličinom, te se DFT može predstaviti kao:

$$\rho(r) \rightarrow \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \rightarrow V(r) \quad (30)$$

gde je za poznavanje vrednosti  $\rho(r)$  potrebno poznavanje talasne funkcije i potencijala (Evarestov, 2007; Parr i dr., 1989; Martin, 2004). DFT se bazira na dve teoreme koje su prvi dokazali Hohenberg i Kon (Hohenberg i dr., 1964):

*Teorema 1:* U sistemu gde postoji međudelovanje čestica može se kao jedinstveno rešenje pronaći vanjski potencijal ( $V(r)$ ) pomoću gustine osnovnog stanja  $n_0(r)$ ;

*Teorema 2:* Univerzalna funkcija za energiju  $E_{[n]}$  može se definisati preko gustine  $n(r)$  za bilo koju vrednost vanjskog potencijala  $V(r)$ . Tada je tačna vrednost energije osnovnog stanja sistema za potencijal  $V(r)$ , zapravo, globalni minimum ove funkcije, a gustina  $n(r)$  koja minimizuje funkciju je upravo gustina osnovnog stanja  $n_0(r)$ .

Najčešće se teorija funkcionala gustine uvodi primenom Kon-Šamovih jednačina čijim se rešavanjem pronalazi gustina osnovnog stanja i energija početnog sistema i čija preciznost zavisi samo od aproksimacija uvedenih u funkcional koji tretira efekat izmene i korelacije elektrona. Glavni problem kod DFT teorije je upravo to što tačne vrednosti funkcionala izmene i korelacije elektrona nisu poznate, osim u slučaju slobodnog elektronskog gasa i teško ih je konstruisati (Dovesi i dr., 2005; Dovesi i dr., 2005b).

U poslednjih 50 godina, DFT je bila najpopularnija metoda za teorijske proračune u nauci o materijalima. U mnogim slučajevima DFT zajedno sa lokalnom aproksimacijom gustine (LDA) daje zadovoljavajuće rezultate u poređenju sa eksperimentom, a pri tome je kompjuterski relativno nezahtevna u poređenju sa drugim načinima za rešavanje kvantno-mehaničkog problema višestručnog sistema. Sve do 90-ih nije se smatrala dovoljno tačnom za izračunavanja u teorijskoj hemiji, ali to se promenilo boljim utačnjavanjem aproksimacija koje se koristi za opis korelacije i razmene među elektronima. Danas je DFT jedna od vodećih metoda za proračune elektronskih struktura (Dovesi, 1996; Pisani, 1996).

U proračunima je uobičajena i upotreba metoda koje su hibridne i rezultat kombinovanja prethodne dve metode. Takva je npr. BLYP metoda (ime je dobila po autorima: Becke, Lee, Yang i Parr) i B3LYP koja kombinuje funkcionalne elektronske razmene iz DFT i Hartree-Fock teorije (Lee i dr., 1988; Stephens i dr., 1994). Rezultati dobijeni hibridnim metodama obično su dovoljno tačni za većinu primena, ali jedini način da se ona proceni je poređenje sa rezultatima dobijenim za isti sistem primenom druge metode ili sa eksperimentalnim podacima (Pisani, 1996).

### 2.2.3. Bazični setovi

Proračuni u kvantnoj hemiji obično se izvode primenom konačnog niza bazičnih setova. Izbor bazičnog seta naročito je važan kod periodičnih struktura s obzirom na raznolikost vrsta hemijskih veza. Tri osnovna tipa bazičnih setova definišu tri tipa metoda za računanje elektronskih struktura u kristalima: metoda atomskih sfera (eng. *atomic-sphere*, AS), metode na bazi talasa (eng. *plane-wave*, PW) i metode linearne kombinacije atomskih orbitala (eng. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke (Evarestov, 2007; Martin, 2004). Za proračune elektronskih struktura u ovoj disertaciji korišćen je bazični set sastavljen od konačnog broja atomskih orbitala (LCAO). Ove atomske orbitale su u osnovi orbitale Sletjerovog tipa i odgovaraju nizu funkcija koje se eksponencijalno smanjuju sa udaljenosti od jezgra kao i talasna funkcija vodonika. Kasnije su orbitale Sletjerovog tipa zamenjene linearnom

kombinacijom orbitala Gausovog tipa, što je dovelo do velike uštede na vremenu potrebnom za proračun (Dovesi i dr., 2005; Pople i dr., 1954). Postoji mnogo tipova bazičnih setova sastavljenih od orbitala Gausovog tipa. Obično su sastavljeni od minimalnog broja bazičnih funkcija koje su potrebne da predstavljaju sve elektrone u svakom atomu. Ovakvi osnovni bazični setovi po konvenciji se označavaju sa STO-XG, gde X označava broj Gausovih primitivnih funkcija. Rezultati dobijeni primenom malih bazičnih setova obično nisu kvalitetni kao oni dobijeni primenom velikih bazičnih setova, ali bar obezbeđuju brže proračune (Pisani, 1996; Saunders i dr., 2003). Valentni elektroni (obično najviše) učestvuju u formiranju veza u molekulima i čvrstim telima. Upravo zbog ovoga, uobičajeno je da se u bazičnom setu valentne orbitale predstavljaju sa više od jedne bazične funkcije. Ovakvi bazični setovi obično se označavaju sa X-YZG, gde je X - broj Gausovih primitivnih funkcija, a Y i Z - označavaju da se valentne orbitale sastoje iz dve bazične funkcije.

Jedna od mogućnosti je i primena pseudo-potencijala (eng. *pseudopotentials*, PP), čijom primenom se dobija teorijski model koji je usmeren samo na valentne elektrone, dok su ostali elektroni, koji ne učestvuju u formiranju veza predstavljeni efektivnim srednjim potencijalom i ne posmatraju se kao čestice. Ovakva aproksimacija dodatno ubrzava proračune i ne utiče na kvalitet dobijenih rezultata (Fock i dr., 1940; Martin, 2004).

Korisni linkovi za pseudo-potencijale i bazične setove koji su korišćeni u ovom istraživanju, mogu se pronaći na sledećim internet stranicama: CRYSTAL (Dovesi i dr., 2012), Stuttgart/Cologne group (Dolg i dr., 2012), EMSL (Feller, 2012), itd.

#### **2.2.4. Predviđanje struktura – SPuDS program**

SPuDS program ili softver za predviđanje struktura izrađen je i koristi se kod jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture. Optimizacija se zasniva na metodi proračuna valenci veza za izabrani sastav perovskita. Uspešno predviđanje za već postojeća i eksperimentalno potvrđena jedinjenja doprinosi značaju ovog pristupa.

SPuDS program može imati primenu kako u proceni stabilnosti i osobina novih perovskitskih materijala, tako i u generisanju tačnih polaznih strukturnih modela za utačnjavanje struktura. Predviđanje koordinata atoma za prostorne grupe  $Pnma$  i  $Im\bar{3}$  moguće je sa velikom tačnošću. Predviđanje parametara jedinične ćelije usled deformisanja oktaedara nije tako pouzdano kao za atomske koordinate, ali predviđene vrednosti obično ne odstupaju više od 1 % u odnosu na eksperimentalne vrednosti.

### **2.2.5. Lokalna optimizacija – Crystal09 program**

Kompjuterski program Crystal09 se koristi za računanje elektronskih struktura periodičnih sistema primenom Hartri-Fok (HF) teorije, teorije funkcionala gustine (DFT) ili različitih hibridnih (npr. B3LYP) aproksimacija (Dovesi i dr., 2009; Dovesi i dr., 2005). Blohove (Bloch) funkcije periodičnih sistema su proširene i posmatraju se kao linearne kombinacije atomskih orbitala. Pomoću Crystal09 programa, mogu se proučavati fizičke, elektronske i magnetne osobine molekula, polimera, površina i kristala.

Crystal09 je jedan od najpopularnijih programa za teorijsko ispitivanje sistema sa kristalnom strukturom i prvi koji je postao dostupan široj naučnoj zajednici. Prva verzija je izdata 1988. god., pa su usledile sledeće: Crystal 92, 95, 98, 03, 06, 09. Trenutno je aktuelna verzija Crystal14. Program je napravljen u saradnji Grupe za teorijsku hemiju Univerziteta u Torinu (R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, B. Civalleri) i Grupe za kompjutersku nauku o materijalima Daresbury laboratorije u Velikoj Britaniji (V. R. Saunders, N. M. Harrison, I. J. Bush) uz značajan doprinos naučnika koji su sarađivali na projektu (C. M. Zicovich-Wilson, K. Doll, Ph. D'Arco, M. Llunell).

### **2.2.6. Kristalografska analiza – KPLOT program**

Kplot je program za crtanje i kristalografsku analizu kristalnih struktura. Njegov autor je Rudolf Hundt sa Instituta za Neorgansku hemiju, Univerziteta u Bonu (Hundt, 2010). Prva verzija ovog programa, objavljena je 1979. god. i od tada se

konstantno unapređuje. Omogućava crtanje različitih modela kristalne strukture, alate za poređenje kristalnih struktura, crtanje koordinacionih poliedara, analizu simetrije i alate za transformacije, računanje međuatomskih rastojanja i uglova. Strukture sa formatom kplot kompatibilne su za analizu i u drugim programima (npr. SHELX, ORTEP, DIAMOND, SCHAKAL, MISSYM, LAZY PULVERIX).

### 2.2.7. Vizualizacija struktura – Vesta program

Vesta je program za 3D vizualizaciju modela kristalne strukture, elektronskih gustina i oblika kristala (Momma i dr., 2008). Vestom se može prikazati više modela strukture istovremeno, neograničen broj atoma, poliedara ili hemijskih veza. Grafički prikazi su visokokvalitetni i mogu se sačuvati u željenom formatu. Postoje verzije za Windows, Mac OS X i Linux.

## 2.3. Struktura perovskita

Članovi ispitivane serije čvrstih rastvora opšte formule:  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), osim krajnjeg, gde je:  $x = 1$ , kristališu u perovskitskom tipu strukture.

Opšta formula perovskita je  $\text{ABX}_3$ , pri čemu teseralni perovskiti imaju primitivnu  $P$  rešetku i kristališu u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  (Karanović, 1996). U katjonske položaje  $A$  i  $B$  može ući većina katjona iz periodnog sistema elemenata, i mnogi anjoni  $X$ . Vrsta anjona određuje koji katjon se može javiti u perovskitskoj strukturi. Kada je anjon jednovalentan (H, F, Cl, Br, I), katjon  $A$  isto mora biti jednovalentan (Na, K, Rb), a katjon  $B$  dvovalentan (Mg, Ni, Sn, Cu). Perovskiti koji kristališu u idealnoj perovskitskoj strukturi na atmosferskom protisku i 25 °C većinom su fluoridi. Ostali halogenidi sa perovskitskom strukturom zbog velikog radijusa anjona ne kristališu u  $Pm\bar{3}m$ , kao i većina oksida sa perovskitskim tipom strukture. Za perovskite koji kao anjon sadrže kiseonik, veća je raznovrsnost katjona koji ulaze u položaj  $A$  i  $B$ , s obzirom da suma valenci katjona mora biti +6.

S obzirom da su predmet ove disertacije perovskiti sa kiseonikom kao anjonom, u nastavku će biti detaljnije opisani.

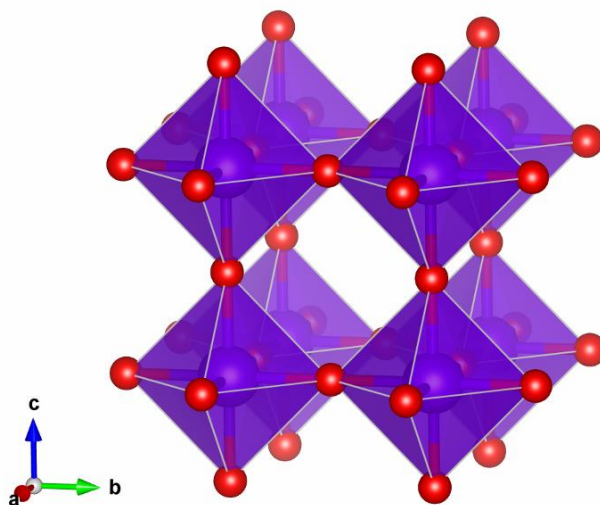
Idealna perovskitska struktura može se izvesti iz  $\text{ReO}_3$  tipa strukture (slika 1). Oba tipa strukture sastoje se od  $\text{BX}_6$  oktaedara koji dele rogljeve.  $\text{ReO}_3$  tip strukture ne sadrži velike katjone u položaju A, a kada se svi ovi položaji popune dobija se perovskitski tip strukture (slika 2). Katjone u kristalografskom položaju A, u idealnoj teseralnoj perovskitskoj strukturi okružuje 12, a katjone u B položaju 6 atoma kiseonika. Suma naelektrisanja katjona mora da bude +6, pa se koordinaciona formula idealne perovskitske strukture može napisati kao:  $[\text{A}^{+(6-y)}]^{XII} [\text{B}^{+y}]^VI \text{O}_3$ .

Rastojanje  $d$  između anjona i katjona, dato je izrazima:

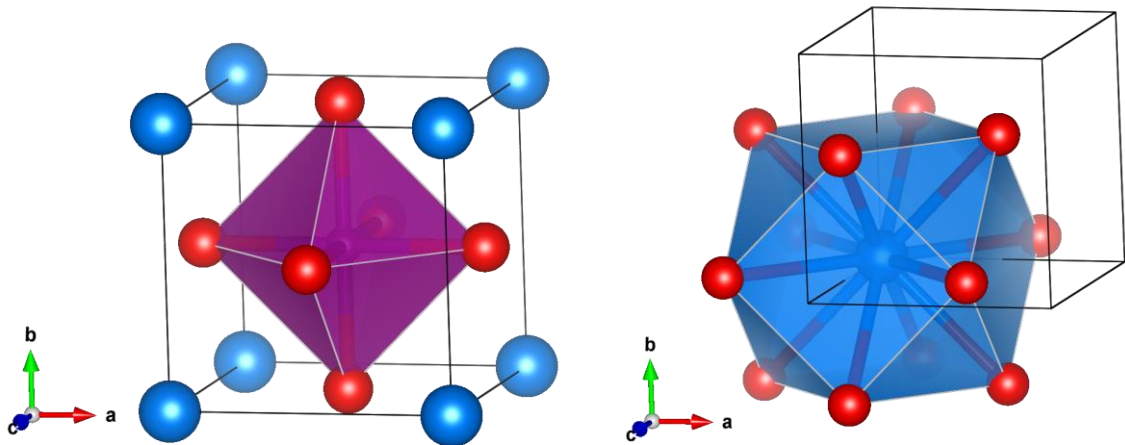
$$\begin{aligned} d_{okt} &= d(\text{B}-\text{O}) = a/2 \\ d_{dod} &= d(\text{A}-\text{O}) = (a\sqrt{2})/2 \end{aligned} \quad (31)$$

gde je:  $a$  parametar jedinične ćelije. Iz jednačine 31 se vidi da dužina parametra  $a$  direktno zavisi od veličine anjona i katjona, tj:

$$\begin{aligned} a &= 2 \cdot d(\text{B}-\text{O}) \\ a &= \sqrt{2} \cdot d(\text{A}-\text{O}) \end{aligned} \quad (32)$$



**Slika 1.** Tip strukture  $\text{ReO}_3$ : katjoni  $\text{Re}^{3+}$  (plave sfere) nalaze se u oktaedarskoj koordinaciji kiseonika (crvene sfere)



**Slika 2.** Teseralna perovskitska struktura: plave sfere označavaju katjon A, ljubičaste sfere su katjoni u položaju B, a crvene sfere označavaju atome kiseonika

U teseralnoj perovskitskoj strukturi, katjoni A i B i anjoni  $O^{2-}$  grade teseralno najgušće pakovanje i zadovoljavaju jednačinu:

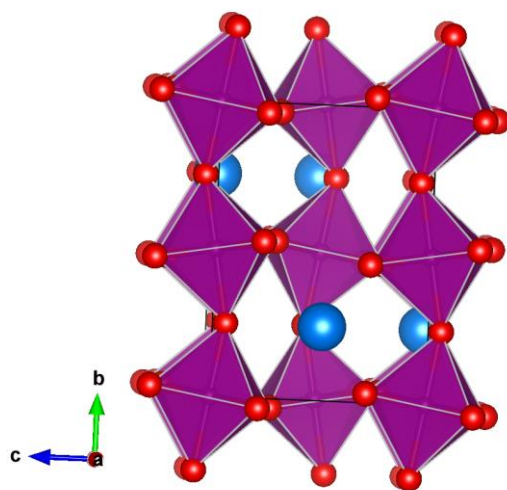
$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) = \frac{\sqrt{2}}{2}a \quad (33)$$

gde su:  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  - radijusi katjona u položajima A, B i kiseonika. U idealnoj perovskitskoj strukturi, odnos zapremine poliedara oko katjona A ( $V_A$ ) i oko katjona B ( $V_B$ ) jednak je 5 (Thomas 1989). Odnos  $V_A/V_B$ , dobra je mera stepena distorzije u perovskitskoj strukturi u odnosu na njenu idealnu strukturu. Perovskiti kod kojih je  $V_A/V_B > 4,8$  kristališu u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$ , oni sa  $V_A/V_B = 4,8 - 4,7$  kristališu u prostornoj grupi  $R3c$ , dok se prostorna grupa  $Pnma$  javlja kada je odnos zapremina  $V_A/V_B < 4,7$ . Ovaj odnos zapremina detaljnije je ispitivan u nastavku disertacije.

Odnos veličine katjona i anjona određuje simetriju, a na strukturu perovskita utiču i temperatura i pritisak. To je najčešći uzrok za relativno čestu pojavu polimorfizma kod materijala sa perovskitskom strukturom. Iako je idealna perovskitska struktura teseralna, većina sintetisanih  $ABX_3$  jedinjenja sa perovskitskim

tipom strukture kristališe u nižoj simetriji (Woodward 1997a). Poznate su tetragonalne, rombične, romboedarske, monoklinalne i triklinične modifikacije perovskita. Mineral perovskit  $\text{CaTiO}_3$ , po kome su perovskiti i dobili ime, kristališe rombično u prostornoj grupi  $Pbnm$ . Simetrija  $\text{CaMnO}_3$  je takođe rombična, prostorna grupa  $Pnma$  (slika 3). U stvari, brojnost jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture je posledica toga što se oktaedarska mreža, zahvaljujući sistemu naginjanja, može prilagoditi i uklopiti katjone različite veličine u položaje  $A$  i  $B$  (Lufaso i dr., 2001).

Odstupanja od teseralne perovskitske strukture i prelazak u nižu simetriju, veoma su interesantni jer to utiče na magnetne i električne osobine. Eksperimenti sa mineralima na različitim pritiscima pokazali su da se mnoge supstance transformišu u guste, perovskitske strukture kada se izlože visokom pritisku. Perovskit je najzastupljeniji mineral na Zemlji ukoliko se uzme u obzir teorija po kojoj donji omotač sačinjava 90-100 % perovskit. Međutim, eksperimenti su pokazali da perovskit u uslovima temperature i pritiska koji vladaju u omotaču prelazi iz perovskitske u post-perovskitsku fazu, odnosno u slojeviti tip strukture kakav ima  $\text{CaIrO}_3$  (Oganov i dr., 2004). Interes geologa za perovskite je veliki, jer mogu doprineti boljem poznavanju istorije Zemlje.



**Slika 3.** Rombična perovskitska struktura  $\text{CaMnO}_3$ :  
plave sfere označavaju Ca, u centru ljubičastih poliedara nalazi se Mn,  
a crvene sfere su atomi kiseonika u rogljevima oktaedara



### 2.3.1. Goldšmitov faktor tolerancije

Struktura perovskita može primiti katjone različitog radijusa i naelektrisanja, zbog toga za neke perovskite jednačina (33) nije zadovoljena.

Goldšmitov faktor tolerancije,  $G_t$ , pokazuje kako se joni, na osnovu njihovih radijusa, uklapaju u rešetci. Za perovskite je  $G_t$  dat jednačinom:

$$G_t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (34)$$

Kada radijusi  $A$  i  $B$  katjona u potpunosti zadovoljavaju Goldšmitov faktor tolerancije,  $G_t = 1$ , perovskit je stabilan i ima teseralnu strukturu (Mogensen i dr., 2004). Perovskitska struktura može postojati kod oksida kod kojih je faktor tolerancije  $0,89 < G_t < 1,02$  (Coey i dr., 1999). Katjon ulazi u onaj položaj, koji za rezultat ima  $G_t$  bliži 1. Faktor tolerancije može da posluži kao pokazatelj da li odgovarajuća kombinacija jona može na datom pritisku i temperaturi da kristališe u perovskitskom tipu strukture. Tako je npr. za  $MgTiO_3$  i  $FeTiO_3$  faktor tolerancije 0,747, odnosno 0,723 i oba jedinjenja ne kristališu u perovskitskom, već u ilmenitskom tipu strukture. Kada je vrednost faktora tolerancije iznad 1, heksagonalni perovskitski tip strukture javlja se češće u odnosu na teseralni.

Goldšmitov faktor tolerancije dovodi se u vezu sa pomeranjima i deformacijama u strukturi. Kada se veze  $B-O$  izdužuju, a  $A-O$  skraćuju, onda je  $G_t < 1$  (Goodenough, 2004). Struktura ublažava ova naprezanja rotacijom  $BO_6$ -oktaedara što dovodi do sniženja simetrije. Rotacije oko teseralne ose  $[110]$  snižavaju teseralnu simetriju ( $Pm\bar{3}m$ ) do rombične ( $Pnma$ ).

Kada se veze  $B-O$  skraćuju, a veze  $A-O$  izdužuju, onda je  $G_t > 1$ . Pod naponom ugao  $B-O-B$  ostaje  $180^\circ$  i struktura prelazi u heksagonalno  $ABAB$  najgušće pakovanje, pri čemu su oktaedri povezani ne preko rogljeva, već imaju zajedničke pljosni. Veliki katjoni  $A$  mogu se smestiti između nizova oktaedara koji dele pljosni. Kada se oktaedri povežu na ovakav način povećava se odbijanje između katjona u položaju  $B$ .

Za računanje Goldšmitovog faktora tolerancije uzima se jonski radijus katjona  $A$  u koordinaciji XII, katjona  $B$  i anjona  $O$  u koordinaciji VI. Da bi se izračunali jonski radijusi katjona koji ulaze u položaj  $A$ , koristi se metoda interpolacije. Može se koristiti i model valence veze da bi se izračunalo idealno rastojanje  $A-O$  i  $B-O$ , polazeći od 12 jednakih  $A-O$  i 6 jednakih  $B-O$  veza (Lufaso i dr., 2001, Lufaso i dr., 2004).

Treba naglasiti da poznavanje  $t$ , odnosno, odnosa vrednosti jonskih radijusa nije dovoljno za predviđanje da li će odgovarajuća kombinacija jona kristalirati u perovskitskom tipu strukture, s obzirom da mnogi drugi faktori osim odnosa jonskih radijusa određuju tip strukture, npr. stepen kovalentnosti veze, Jan-Telerov efekat, itd. (Mitchell, 2002).

### 2.3.2. Globalni indeks nestabilnosti

Globalni indeks nestabilnosti ( $GIN$ ) je primenjen kako bi se okarakterisao uticaj strukture koji potiče od razlike u veličini i distribuciji katjona. U modelu valence veze, izvedenom iz Paulingovih pravila, njena valenca,  $s_{ij}$ , izračunava se jednačinom:

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R_{ij}}{B}\right) \quad (35)$$

gde je:  $R_{ij}$  - dužina veze katjon-anjon. Parametar  $B$  često se može posmatrati kao univerzalna konstanta čija je vrednost 0,37, a  $R_0$  se određuje empirijski za svaki par katjon-anjon na osnovu velikog broja dobro određenih dužina veza za posmatrani par (Lufaso i dr., 2001). Vrednosti  $R_0$  za okside i fluorida mogu se naći u literaturi (Brown i dr., 1985; Brese i dr., 1991). Najčešća primena jednačine (35) je za računanje dužine veze  $R_{ij}$  iz njene valence  $s_{ij}$  (Brown, 1992).

Kod većine neorganskih jedinjenja, pokazalo se da je suma valenci  $s_{ij}$  svih veza, tj. suma  $\sum s_{ij}$  oko nekog jona,  $i$ , jednaka ili skoro jednaka njegovom oksidacionom broju,  $V_i$ :

$$\sum_j s_{ij} = V_i \quad (36)$$

Za računanje sume valenci veza se kod perovskitskih struktura posmatra šest najbližih anjona za katjon *B*, šest najbližih katjona za O i 12 najbližih anjona za katjon *A*. Optimalna struktura je ona kod koje je razlika između izračunate sume  $\Sigma s_{ij}$  i stvarne valence atoma (koja je jednaka njegovom oksidacionom broju) minimalna. Zato se jednačina (36) koristi i za proveru pouzdanosti strukturnog modela. U praksi, razlika između sume  $\Sigma s_{ij}$  i oksidacionog broja zavisi od preciznosti izmerenih međuatomskih rastojanja i obično je  $< 0,1$  v.u. (engl. "valence unit", tj. jedinica valence), osim ako nepravilnosti u strukturi ne dovedu do relativno velikog širenja ili sabijanja veza. Kada se javi takvo naprezanje rešetke, kao što je često slučaj u perovskitima, uobičajeno je da se razlika između sume  $\Sigma s_{ij}$  i oksidacionog broja,  $V_i$ , izražava kao odstupanje,  $d_i$ :

$$d_i = V_i - \sum_j s_{ij} \quad (37)$$

gde je:  $V_i$  - formalna valenca jona, a  $\Sigma s_{ij}$  je izračunata suma  $\Sigma s_{ij}$  za *i*-ti jon.

Ukupna stabilnost strukture određena je poređenjem izračunate sume  $\Sigma s_{ij}$  sa formalnim valencama. Ova se veličina naziva globalni indeks nestabilnosti, *GIN* i dat je izrazom:

$$GIN = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N (d_i^2)}{N} \right\}^{1/2} \quad (38)$$

pri čemu je:

*N* - broj atoma u jednoj formulskoj jedinici (npr. za perovskit  $ABO_3$ ,  $N=5$ ).

Veće vrednosti  $d_i$  i *GIN* ukazuju na napregnute veze koje mogu dovesti do nestabilnosti u kristalnoj strukturi. U strukturama bez naprezanja, *GIN* je manji od 0,1 v.u., ali za strukture sa naprezanjima rešetke, *GIN* može biti i do 0,2 v.u. Za proste perovskite ista je uloga *GIN* i faktora tolerancije, ali za složene perovskite sa

delimičnom zamenom u strukturi, *GIN* uključuje i destabilišući efekat lokalnih nehomogenosti. Kako bi se uporedili perovskiti sa različitim strukturnim nepravilnostima, a da pritom zadržimo pojednostavljenu formulu za računanje *GIN*-a, kao referentni model - uzima se teseralna perovskitska struktura u kojoj su sve B–O veze iste dužine i bez naprezanja, a uglovi B–O–B 180°.

Da bi se izračunao *GIN* za npr.  $\text{Ca}_{0,7}\text{RE}_{0,3}\text{MnO}_3$ , potrebno je uvesti mnoge pretpostavke. Model pretpostavlja da nema nepravilnosti u vezama oko atoma Mn, što pojednostavljuje računanje jer je tada  $d_{\text{Mn}}=0$ . Ovo je dopušteno jer se *GIN* ne koristi da opiše stvarno stanje strukture, već da se uporede kristalne faze i zaključi kod koje će lakše doći do deformacije u strukturi. Za  $\text{Ca}_{0,7}\text{RE}_{0,3}\text{MnO}_3$ , *GIN* se računa preko izraza:

$$GIN = \left[ \left( 0,7d_{\text{Ca}^{2+}}^2 + 0,3d_{\text{RE}^{3+}}^2 + 3d_{\text{O}^{2-}}^2 \right) / 5 \right]^{1/2} \quad (39)$$

pri čemu je:

$$d_{\text{O}^{2-}} = \left( 0,7d_{\text{Ca}^{2+}} + 0,3d_{\text{RE}^{3+}} \right) / 3 \quad (40)$$

jer svaki O prima trećinu veza formiranih oko A katjona, tj. postoje 4 veze O–A oko svakog kiseonika, od čega 70% O–A veza pripada onim sa  $\text{Ca}^{2+}$  i 30% onim sa  $\text{RE}^{3+}$ . Pošto je  $d_{\text{Mn}}=0$ , Mn–O veze ne doprinose ni vrednostima  $d_{\text{O}^{2-}}$  ni *GIN*-indeksu.

### 2.3.3. Klasifikacija sistema naginjanja

Odstupanje od teseralne perovskitske strukture može se pripisati jednom od tri mehanizma: (1) distorzija ili odstupanje od idealnog oblika oktaedara; (2) pomeranje katjona u oktaedru ili (3) naginjanje oktaedara, koji u perovskitskoj strukturi dele rogljeve i formiraju pravilne nizove duž ivica teseralnih jediničnih ćelija. Prva dva mehanizma su posledica elektronske nestabilnosti oktaedarskog katjona. Zbog Jan-Telerovog efekta javlja se elektronska nestabilnost koja dovodi do distorzije oktaedara u perovskitskoj strukturi. Drugi tip mehanizma je pomeranje katjona u oktaedru i

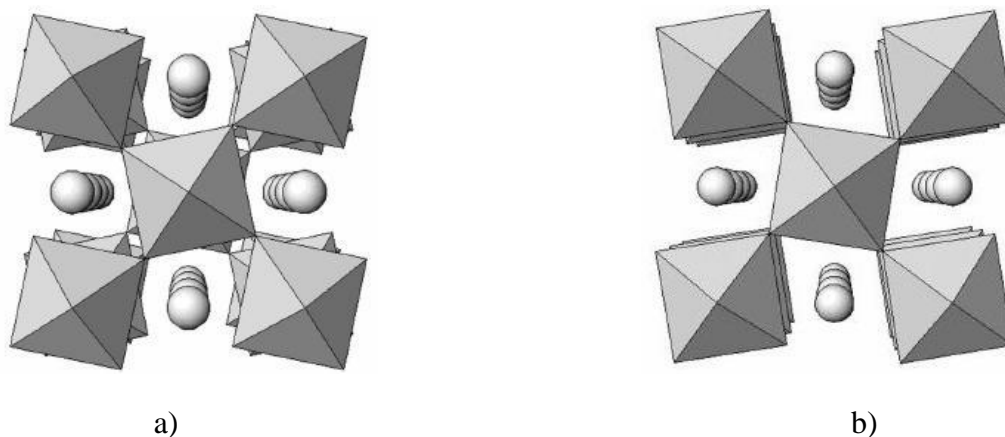
karakterističan je za feroelektrike (Glazer, 1975). Treći i najčešći mehanizam distorzije, naginjanje oktaedara, nastaje naginjanjem u suštini krutih  $BO_6$ -oktaedara, pri čemu se zadržava njihova veza preko rogljeva. Ova vrsta distorzije, naročito je česta, kada je  $A$  katjon suviše mali za teseralnu mrežu oktaedara i tada je za ovu vrstu distorzije potrebna najmanja energija. Naginjanje dovodi do promene dužina veza  $A-O$ , tako da one više nisu jednake, te promene koordinacije položaja  $A$ , kao i do sniženja simetrije u odnosu na idealnu teseralnu perovskitsku strukturu. Uglovi naginjanja oktaedara su mera odstupanja od koordinacije 12 i funkcija su veličine katjona u položaju  $A$  i temperature za dati poliedar  $BO_6$ .

Naginjanje oktaedara u perovskitu je detaljno proučavan fenomen u prošlosti (Glazer, 1972, 1975), Megaw (1973), Aleksandrov (1976), Thomas (1989, 1996) Woodward (1997a, b), Howard i Stokes (1998). Glazer (1972) je na osnovu teorijskih razmatranja klasifikovao naginjanje oktaedara u perovskitima u 23 sistema. Howard i dr. (1998) su utvrdili da kao posledica naginjanja oktaedara dolazi do snižavanja simetrije i da strukture perovskita prelaze iz teseralne prostorne grupe  $Pm\bar{3}m$ , u kojoj nema naginjanja, u neku od 14 prostornih grupa u kojima postoji naginjanje oktaedara. Svih 15 sistema sa odgovarajućim prostornim grupama dato je u tabeli 1. Koristeći Glazerovu notaciju, koja je postala standard za opis naginjanja oktaedara, svaki sistem se opisuje rotacijom oktaedara oko sve tri ose. Rotacija jednog oktaedra prisiljava četiri od susednih šest da rotiraju u suprotnom smeru, ali za isti ugao. Preostala dva oktaedra sa kojima je u vezi mogu nezavisno da rotiraju. Rotacija oko svake ose opisuje se pomoću dva parametra. Prvi parametar je slovo koje označava relativnu vrednost ugla rotacije oko ove ose u odnosu na uglove rotacije oko drugih osa. U sistemu  $a^+a^+a^+$ , npr. ugao rotacije je isti oko sve tri ose, dok se u  $a^-a^-c^-$  sistemu ugao rotacije oko  $z$  - ose razlikuje od ugla rotacije oko  $x$ - i  $y$ -ose. Znak  $+$  pokazuje da su rotacije u susednim slojevima u fazi, odnosno u istom smeru, a znak  $-$  pokazuje da ove rotacije nisu u fazi, odnosno imaju suprotan smer. Znak  $0$  pokazuje da nema rotacije oko ose.

Postoje različite vrste naginjanja oktaedara i svako vodi različitoj koordinaciji katjona A. Na slici 4a, prikazano je oktaedarsko naginjanje duž ose  $c$  u sistemu  $a^0a^0c^-$ , a na slici 4b - oktaedarsko naginjanje duž ose  $c$  u sistemu  $a^0a^0c^+$ .

Iako je Glazer (1972) pretpostavio da su sva naginjanja oktaedara moguća bez njihove deformacije, Woodward (1997a) smatra da su deformacije oktaedara neophodne u sistemima naginjanja 5, 7, 17 i 18 da bi se zadržala povezanost oktaedara. Howard i Stokes (1998) su kasnijom analizom utvrdili da je na osnovu geometrijskih ograničenja, deformacija neophodna samo u sistemima naginjanja 5 i 7. U ostalim prostornim grupama, deformacije nisu neophodne za održavanje povezanosti među oktaedrima, ali su simetrijom dozvoljene.

Uglovi za koje se oktaedri naginju, najtačnije se mogu odrediti iz atomskih koordinata (Groen i dr., 1986), ali mogu se proceniti i iz uglova između veza (Sasaki i dr. 1987), parametara jedinične ćelije (Megaw 1973) i zapremina koordinacionih poliedara.

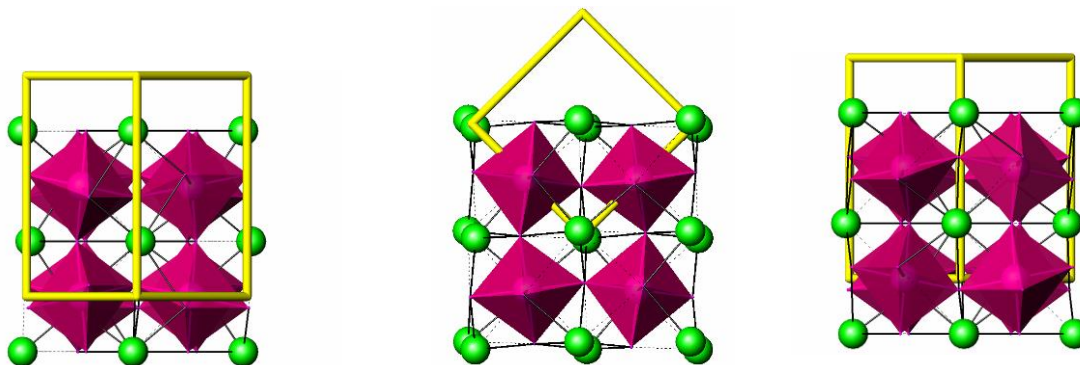


**Slika 4.** Oktaedarsko naginjanje duž ose  $c$  u:

a)  $a^0a^0c^-$  i b)  $a^0a^0c^+$  sistemu naginjanja oktaedara.

Katjoni A predstavljeni su kao sfere, a B katjoni, nalaze se u centru oktaedra

Naginjanje oktaedara u prostornoj grupi  $Pnma$ , obično se opisuje pomoću uglova označenih sa  $\theta$ ,  $\phi$  i  $\Phi$  (Zhao i dr., 1993a, 1993b), koji predstavljaju rotacije oktaedara oko tri pseudoteseralne ose:  $[110]_p$ ,  $[001]_p$  i  $[111]_p$  (Slika 5).



**Slika 5.** Naginjanje oktaedara duž bivših teseralnih osa  $a$ ,  $b$ , i  $c$

U slučaju kada su nepoznati položaji atoma, moguće je samo na osnovu parametara jedinične ćelije proceniti uglove naginjanja oktaedara. Tako za  $Pnma$  važi:

$$\begin{aligned}\cos \phi &= (\sqrt{2}c)/b \\ \cos \theta &= c/a \\ \cos \Phi &= (\sqrt{2}c^2)/ab\end{aligned}\tag{41}$$

Kao posledica naginjanja, ugao  $B-O_1-B$  odstupa od  $180^\circ$ , i ovo odstupanje je u direktnoj vezi sa vrednošću ugla  $\theta$  (Zhao i dr., 1993b).

Naginjanje  $BO_6$  oktaedara mora uticati i na deformisanje  $AO_{12}$  poliedara, koji za posledicu mogu imati smanjenje koordinacionog broja katjona u položaju  $A$ . Smanjenje koordinacije nastaje usled toga što se neki kiseonici previše udaljavaju od katjona  $A$  da bi se i dalje mogli posmatrati kao deo koordinacione sfere. Koordinacioni brojevi se mogu proceniti na osnovu dužina veze  $A-O$ . U prostornoj grupi  $Pnma$  katjon  $A$ , obično je u koordinaciji 8. Dužina veze  $A-O$  širokog je raspona

vrednosti. Tipično se javljaju četiri kratke A–O veze i četiri veze srednje dužine, pri čemu obe vrste veza formiraju deformisani tetraedar, dok kompletni koordinacioni poliedar katjona A u koordinaciji 8 ima oblik deformisane kvadratne antiprizme. U ovoj prostornoj grupi je dozvoljeno da se katjon A pomera bez uticaja na samu strukturu poznatu kao GdFeO<sub>3</sub> tip strukture (Marezio i dr. 1970a). U zavisnosti od intenziteta nagnjanja oktaedara u prostornoj grupi *Pnma*, moguća je koordinacija 8, 9, 10 i 12 za katjon u položaju A.

Osim u slučaju sistema nagnjanja broj 5, smatra se da oktaedri ne trpe deformaciju prilikom nagnjanja, za razliku od zapremine koordinacionog poliedra oko katjona A. Tako se odnos zapremine poliedara  $V_A/V_B$  smanjuje, i manji je od 5.

Ukoliko je deformacija oktaedara prisutna, obično je u vidu skraćanja ili produženja dužine veza u oktaedru ili odstupanja ugla B–O od 90°. Mera odstupanja ugla B–O od 90° data je jednačinom:

$$\delta = \sum \left[ (\theta_i - 90) / (n-1) \right] \quad (42)$$

gde su:  $\theta_i$  - vrednosti uglova B–O.

Howard i dr. (1998) su analizirali uticaj oktaedarskog nagnjanja na simetriju perovskita i utvrdili da ova vrsta deformacije dovodi do faznih transformacija. Za fazne transformacije prvog reda karakteristična je nagla promena kristalne strukture, pojava temperaturnog histerezisa i promena simetrije bez pravila (dve faze ne moraju da imaju zajedničke elemente simetrije). Za razliku od transformacija prvog reda, prelazi drugog reda karakterišu se kontinualnim promenama strukture i nema termalnog histerezisa. Simetrija prostorne grupe jedne faze, podgrupa je simetrije prostorne grupe druge faze (Kremenović, 2007).

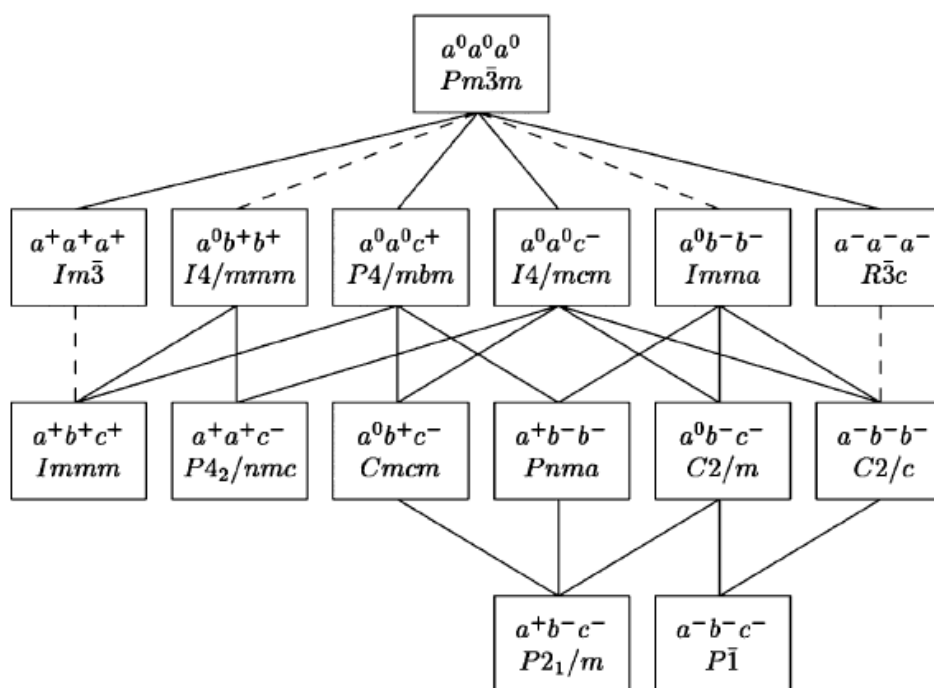


**Tabela 1.** 15 sistema naginjanja i njima odgovarajuće prostorne grupe  
u perovskitima

<b>Simbol sistema</b>	<b>Prostorna grupa</b>
$a^0 a^0 a^0$	$Pm\bar{3}m$
$a^- a^- a^-$	$R\bar{3}c$
$a^0 a^0 c^-$	$I4/mcm$
$a^0 a^0 c^+$	$P4/mbm$
$a^0 b^- b^-$	$Imma$
$a^- b^+ a^-$	$Pnma$
$a^+ a^+ a^+$	$Im\bar{3}$
$a^0 b^- c^+$	$Cmcm$
$a^0 b^+ b^+$	$I4/mmm$
$a^+ a^+ c^-$	$P4_2/nmc$
$a^- a^- c^-$	$C2/c$
$a^0 b^- c^-$	$C2/m$
$a^- b^- c^-$	$P\bar{1}$
$a^+ b^- c^-$	$P2_1/m$
$a^+ b^+ c^+$	$Immm$

Na slici 6, predstavljen je odnos grupa - podgrupa kao i vrsta fazne transformacije između njih. Za 12 prostornih grupa, postoje jedinjenja sa perovskitskom strukturom, dok za prostorne grupe  $I4/mmm$ ,  $Immm$ ,  $C2/c$ , ona još uvek nisu pronađena (Woodward 1997b).

Woodward (1997a) i Lufaso i Woodward (2001), sastavili su listu perovskita koji pripadaju odgovarajućim sistemima naginjanja. U normalnim uslovima, najčešći sistemi naginjanja kod perovskita su:  $Pnma$  (72,6 %),  $R\bar{3}c$  (14,6 %) i  $Pm\bar{3}m$  (12,8 %). Pored ova tri sistema naginjanja, moguća su još:  $P4/mbm$ ,  $I4/mcm$ ,  $Cmcm$ ,  $Im\bar{3}$ . Ostali se javljaju jako retko, npr.  $a^0b^+c^+$  ( $Immm$ ), poznat je samo kod minerala bernalita (Birch i dr. 1993). Sistemi naginjanja  $a^-b^-b^-$  ( $I2/a$ ) i  $a^0b^+b^+$  ( $I4/mmm$ ) i  $a^+b^+c^+$  ( $Immm$ ) još uvek nisu pronađeni. Objašnjenje zašto se javlja određeni sistem naginjanja još uvek ne postoji i predstavlja veliki izazov u razumevanju strukturne hemije jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture.



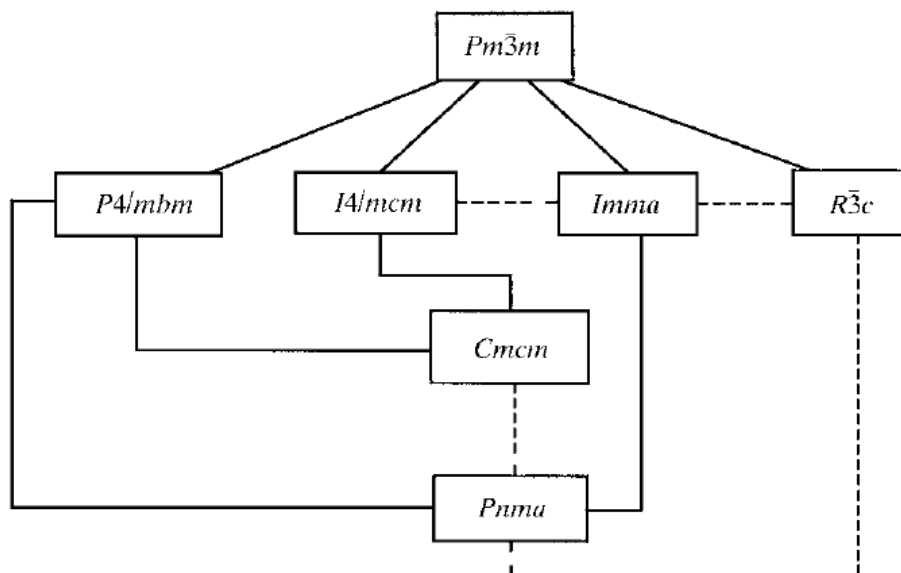
**Slika 6.** Shematski prikaz odnosa grupa-podgrupa među 15 prostornih grupa nastalih naginjanjem oktaedara:

isprekidana linija povezuje grupu i podgrupu između kojih je fazna transformacija prve vrste, a puna linija označava faznu transformaciju druge vrste

### 2.3.4. Prostorna grupa $Pnma$ kod perovskitskog tipa strukture

Prostorna grupa  $Pnma$  najčešća je kod perovskita kod kojih dolazi do nagnjanja oktaedara. Strukture perovskita koji kristališu u ovoj prostornoj grupi od velikog su interesa i za geologe i za nauku o materijalima (Thomas, 1998). Prostorna grupa  $Pm\bar{3}m$  (221), može da se transformiše u  $Pnma$  preko 5 intermedijarnih prostornih grupa:  $P4/mbm$  (127),  $I4/mcm$  (140),  $Imma$  (74),  $R\bar{3}c$  (167) i  $Cmcm$  (63) što je dato na slici 7. Intermedijarne prostorne grupe javljaju se u ograničenom rasponu temperatura, pri čemu se stepen nagnjanja oktaedara smanjuje sa porastom temperature.

Thomas (1998) uvodi broj stepeni slobode,  $N_{fot}$  koji se definiše kao broj nezavisnih parametara koje je potrebno poznavati da bi se definisali položaji svih atoma u strukturi. Za  $Pnma$  prostornu grupu ovaj broj je 10. Od toga 5 parametara opisuje položaj anjona, 2 položaj katjona A, a 3 parametra dimenzije jedinične ćelije. Katjon B fiksiran je u centru simetrije.



**Slika 7.** Shematski prikaz transformacija od  $Pm\bar{3}m$  do  $Pnma$  prostorne grupe: kontinualne fazne transformacije označene su punom, a transformacije prve vrste isprekidanom linijom

Prostorna grupa  $Pnma$  pripada  $a^-b^+a^-$  sistemu naginjanja oktaedara (tabela 1).

To znači da se oktaedri naginju za istu vrednost ugla oko osa  $a$  i  $c$ , dok se ugao rotacije oko ose  $b$  razlikuje. Rotacije dva susedna oktaedra duž ose  $b$  uvek su u istom smeru, a duž osa  $a$  i  $c$  u suprotnom smeru (slika 5). Treba voditi računa u kojoj je orijentaciji prostorna grupa. Tzv. standardna postavka prostorne grupe  $Pnma$  podrazumeva da je:  $a \approx 5$ ,  $b \approx 7$  i  $c \approx 5$ , sistem naginjanja je tada  $a^-b^+a^-$ . Ova prostorna grupa može da ima još 5 orijentacija: 1.  $b, a, -c$  ( $Pmnb$ ); 2.  $c, a, b$  ( $Pbnm$ ); 3.  $-c, b, a$  ( $Pcmm$ ); 4.  $b, c, a$  ( $Pmcm$ ); 5.  $a, -c, b$  ( $Pnam$ ). Sistem naginjanja mora se pisati tako da se zna o kojoj je orijentaciji reč. Sistem naginjanja  $a^-b^+a^-$  pospešuje kovalentnu vezu A–O i minimizuje odbojno A–O preklapanje (Woodward, 1997b). Ova distorzija je najčešća kada je faktor tolerancije manji od 0,98 ili kada katjon u položaju A postane relativno elektronegativan (npr.  $Ca^{2+}$ ). Naginjanje oktaedara je mehanizam koji izaziva pomeranje katjona A u  $Pnma$  perovskitima.

### 2.3.5. Ostale prostorne grupe kod perovskitskog tipa strukture

Teseralna perovskitska struktura koja kristališe u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  ima samo jedan stepen slobode (parametar rešetke). Dužina veze B–O direktno određuje parametar rešetke. Ovo je naročito izraženo kada je interakcija A–O jonska i Goldšmitov faktor tolerancije mnogo veći od 1. A–O veze sa izraženim jonskim karakterom su fleksibilne i u tom slučaju je energetski povoljnije da se skrate veze A–O nego da se veze B–O produže. U sistemu naginjanja  $a^0a^0a^0$  katjon A je koordinisan sa 12 atoma kiseonika koji su (svi) na jednakom rastojanju, i koordinacioni poliedar je heksaoktaedar (slika 2). Ukoliko se oktaedri naginju oko jedne od teseralnih osa, menja se dužina veza A–O i ukoliko su vrednosti naginjanja male, koordinacija 12 se zadržava, a heksaoktaedar se deformiše. Sa povećanjem ugla naginjanja povećava se razlika među A–O vezama, često se formiraju četiri kratke veze, četiri veze srednje dužine i četiri dugačke veze.

Tetragonalni perovskiti koji pripadaju prostornim grupama  $I4/mcm$  i  $P4/mbm$ , obično se javljaju kao međufaza prilikom faznog prelaza iz  $Pm\bar{3}m$  u  $Pnma$  prostornu

grupu. Kod tetragonalnih perovskita dolazi do smanjenja parametra jedinične ćelije koji je normalan na osu oko koje se oktaedri naginju, tako da je  $a/\sqrt{2} < c/2$  za prostornu grupu  $I4/mcm$ , a  $a/\sqrt{2} < c$  za prostornu grupu  $P4/mbm$ . Ovo ukazuje da su oktaedri prilično sabijeni. Tetragonalna prostorna grupa  $I4/mcm$  se ne javlja na sobnoj temperaturi, dok u prostornoj grupi  $P4/mbm$  na sobnoj temperaturi kristališe samo  $\text{CsDyBr}_3$  (Hohnstedt i dr., 1993). Nedostatak oksida sa perovskitskim tipom strukture koji poseduju sistem naginjanja  $a^0a^0c^+$  (tabela 1) je što na sobnoj temperaturi sprečava procenu mogućnosti predviđanja struktura koristeći SPuDS u ovoj tetragonalnoj prostornoj grupi. SPuDS ne može da proceni koji će se od sledeća dva sistema naginjanja radije formirati za neko jedinjenje,  $a^0a^0c^+$  ili  $a^0a^0c^+$ .

Eksperimentalno je poznato šest tipova jedinjenja koji na sobnoj temperaturi pripadaju rombičnoj prostornoj grupi  $Imma$ , odnosno sistemu naginjanja oktaedara  $a^0b^-b^-$ . Četiri od ovih šest jedinjenja imaju Ba u katjonskom položaju A. Prisustvo velikog katjona u položaju A i vrednost Goldšmitovog faktora tolerancije između vrednosti za  $Pnma$  i  $Pm\bar{3}m$  stabilizuju sistem naginjanja  $a^0b^-b^-$ . Da bi se detaljnije objasnila stabilnost ovog sistema naginjanja potrebna su dodatna proučavanja.

Perovskiti koji kristališu u prostornoj grupi  $Im\bar{3}$  i sistemu naginjanja oktaedara  $a^+a^+a^+$  imaju opštu formulu  $A'A''_3M_4O_{12}$ . Jan-Telerov efekat se često javlja u ovom sistemu naginjanja i svi poznati primeri ovih perovskita sadrže ili  $\text{Cu}^{2+}$  ili  $\text{Mn}^{3+}$  u položaju A". Perovskiti sa ovim sistemom naginjanja oktaedara obično se dobijaju sintezom na visokim pritiscima.

Moguće prostorne grupe za romboedarske perovskite i  $a^-a^-a^-$  sistem naginjanja oktaedara su:  $R\bar{3}c$  (167),  $R3c$  (161),  $R\bar{3}m$  (166) i jako retko  $R3m$  (160). Koja će se prostorna grupa javiti zavisi od geometrije kiseonikovih atoma u  $\text{AO}_3$  slojevima. Kod  $R3m$  prostorne grupe u jediničnoj ćeliji su tri sloja  $\text{AO}_3$ , dok je kod preostale tri prostorne grupe broj ovih slojeva ukupno šest. Perovskiti koji kristališu u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$  imaju atomske koordinate: A (0, 0, 1/4); B (0, 0, 0) i X (x, 0, 1/4). Uglovi naginjanja oktaedara se za ovu prostornu grupu najlakše računaju iz koordinate x

atoma kiseonika. Ovaj ugao ima vrednosti u rasponu od  $0^\circ$  ( $x = 0.5$ ) do  $30^\circ$  ( $x = 1/3$ ) (O' Keefe i dr., 1977). Sva poznata jedinjenja sa ovim sistemom naginjanja imaju La u položaju A.

Kod sistema naginjanja  $a^+a^+c^-$  i prostorne grupe  $P4_2/nmc$ , kako bi se zadržala povezanost oktaedara u ovom sistemu naginjanja, neophodno je da se oktaedri u određenom stepenu deformišu (Howard i Stokes, 1998). Zahtev da oktaedri ostanu kruti ne može se primeniti na ovaj sistem naginjanja. Perovskiti sa ovim sistemom naginjanja ne postoje na sobnoj temperaturi, a jedini poznati sintetisani su na visokoj temperaturi i pritisku (Leinenweber i dr., 1995).

Ne postoje poznati primeri jednostavnih  $AMX_3$  perovskita koji mogu da kristališu u prostornoj grupi  $I4/mmm$  i sistemu naginjanja  $a^0b^+b^+$ . U strukturi postoje tri različita položaja za katjon A. Katjon u položaju  $2a$  ima četiri kratke i osam dugih A–X veza, u položaju  $2b$  ima osam kratkih i četiri duge A–X veze, a u položaju  $4c$  ima četiri kratke, četiri duge i četiri veze srednje dužine.

Sistem naginjanja  $a^0b^-c^+$  u prostornoj grupi  $Cmcm$ , eksperimentalno je potvrđen samo na visokim temperaturama.

### 2.3.6. Fazni prelazi

U kojoj će prostornoj grupi perovskitska struktura da kristališe zavisi od temperature, pritiska i sastava perovskita. Naginjanje oktaedara dovodi do kontinualnih faznih prelaza od teseralnog do perovskita niže simetrije (slika 6). Generalno, stepen i broj vrsta naginjanja oktaedara povećava se sa smanjenjem temperature. Uobičajen niz faznih prelaza:  $Pm\bar{3}m \leftrightarrow I4/mcm \leftrightarrow Cmcm \leftrightarrow Pnma$  javlja se u potpunosti ili delimično kod  $SrTiO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $SrHfO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $CaTiO_3$  (Howard i dr., 2000). U idealnom slučaju, strukture bi trebalo uporediti na 0 K, mada je u praksi moguće postići 4 K kao najnižu temperaturu. Strukturu koja se javi na 4 K treba posmatrati kao najstabilniju ili onu sa najnižom energijom za dati sastav i tek na ovoj temperaturi bi bilo korisno uporediti faktore tolerancije za različita jedinjenja.

Fazni prelazi iz rombične prostorne grupe koju karakteriše naginjanje oktaedara oko sve tri kristalografske ose u tetragonalnu prostornu grupu sa oktaedrima koji se naginju oko (samo) jedne ose, na osnovu teorije prostornih grupa, treba da se odvijaju preko rombične prostorne grupe u kojoj se oktaedri naginju oko dve ose. Za očekivati je da se sa porastom temperature progresivno smanjuje efekat naginjanja oktaedara. Analiza koju su uradili Howard i Stokes 1998 pokazuje kontinualni prelaz od prostorne grupe  $Cmcm$  preko prostorne grupe  $I4/mcm$  do  $Pm\bar{3}m$ . Ne postoji kontinualni fazni prelaz između prostornih grupa  $Pnma$  i  $Cmcm$ , već je u pitanju fazni prelaz prvog reda. Dijagrami difrakcije se teško razlikuju za ove dve prostorne grupe. Prostorna grupa  $Cmcm$  obično se javlja kao međufaza prilikom faznih transformacija od sistema naginjanja oko sve tri ose ka sistemu naginjanja oko (samo) jedne ose. Isto tako, moguće su i fazne transformacije druge vrste od prostorne grupe  $Pnma$  ka  $Imma$  ili  $Immm$  (Kennedy i dr., 1999). Darlington i Knight (1999) su na primeru  $NaTaO_3$  pokazali fazni prelaz od prostorne grupe  $Pnma$  (na sobnoj temperaturi), preko  $Cmcm$  (485-565 °C) i  $P4/mbm$  (565-630 °C) do  $Pm\bar{3}m$  > 630 °C. Ovaj niz ukazuje na progresivno smanjenje sistema naginjanja sa porastom temperature. Sa porastom temperature, fazni prelazi od rombične ka romboedarskoj prostornoj grupi karakteristični su za aluminate retkih zemalja, ferate, hromate i galate. Ova fazna transformacija je prvog reda, jer rombična prostorna grupa nije podgrupa  $R\bar{3}c$ . Rendgenski difrakogrami rombičnih i romboedarskih perovskita, uglavnom se razlikuju i lako je pratiti faznu transformaciju u zavisnosti od temperature, pritiska ili sastava.

Mnogi od faznih prelaza u perovskitima u skladu su sa odnosom grupa-podgrupa, ali jedan od značajnih izuzetaka jeste fazni prelaz prve vrste između  $Pnma$  i  $R\bar{3}c$  prostorne grupe. Prostorna grupa koja se javlja na sobnoj temperaturi obično ima širok temperaturni opseg javljanja. Tako je npr.  $CaTiO_3$  stabilan kao  $Pnma$  sve do 1373 K (Redfern, 1996), a  $KMgF_3$  kao  $Pm\bar{3}m$  u rasponu od 4 K pa sve do tačke topljenja. Kao krajnji rezultat, sa porastom temperature sve perovskitske strukture prelaze u teseralnu prostornu grupu, ako se pre toga ne istope ili raspadnu na druge komponente.

S porastom pritiska perovskitski tip strukture stabilniji je od ostalih, tako npr.  $\text{MgSiO}_3$  sa porastom pritiska prelazi iz inosilikatnog u perovskitski tip strukture (Fei i dr., 1999). Generalno, porast pritiska favorizuje kristalnu strukturu veće gustine i višu simetriju. Tako je za očekivati isti niz faznih prelaza sa porastom pritiska, kao i sa porastom temperature na niskom pritisku. Ovakav trend se može videti kod  $\text{SrZrO}_3$  koji na 25 GPa prelazi iz rombičnog  $Pnma$  u teseralni  $Pm\bar{3}m$  (Andrault i dr., 1991). S druge strane,  $\text{SrTiO}_3$  prelazi iz teseralne u tetragonalnu simetriju na 6 Gpa, a rombični  $\text{MgSiO}_3$  je stabilan do 94 GPa (Fiquet i dr., 2000). Vrlo je malo sistematskih proučavanja strukture perovskita u zavisnosti od temperature i pritiska, i za većinu jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture još uvek ne postoje dijagrami koji pokazuju zavisnost pritisak - temperatura - sastav.

### 2.3.7. $\text{CaMnO}_3$ jedinjenje

$\text{CaMnO}_3$  kristališe u prostornoj grupi  $Pnma$  pri čemu je:  $a = 5,2819(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4547(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2658(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 207,34 \text{ \AA}^3$  (Taguchi, 1996). Pripada  $O$  tipu deformacije:  $b/\sqrt{2} = 5,2713 > c$ ,  $a > c$  (slika 3).

$\text{CaMnO}_3$  je katalizator koji lako oslobađa kiseonik, a nastajanje vakancija u položajima kiseonika dovodi do stvaranja faze sa mešovitom valentnošću mangana, odnosno, nestehiometrijske faze  $\text{Ca}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{3-\delta}$ , gde  $\delta$  može imati vrednosti do 0,5 (Gonzales-Calbet i dr., 1999; Matar, 2003). Istovremeno sa nastankom kiseoničnih vakancija dolazi do redukcije dva susedna jona  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ . Kada su svi joni Mn trovalentni ( $\delta = 0,5$ ), nalaze se u kvadratno-piramidalnoj koordinaciji (Poeppelmeier i dr., 1982).  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  spada u grupu nestehiometrijskih jedinjenja opšte formule  $\text{ABO}_{3-\delta}$  čija se struktura izvodi iz perovskitske strukture. Fizičke osobine ovih faza zavise od prirode  $A$  i  $B$  katjona i prisustva kiseoničnih vakancija koje utiču na koordinaciju katjona (Briático i dr., 1996).

Struktura  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , kao i sadržaj kiseonika zavise od načina sinteze (Melo Jorge i dr., 2001). Ukoliko je sredina izrazito oksidaciona, celokupan Mn će biti u obliku  $\text{Mn}^{4+}$ . U takvoj strukturi, oktaedarska koordinacija Mn je nedeformisana sa



šest veza približno iste dužine, Mn–O1×2=1,89(8) Å, Mn–O2×2=1,89(9) Å i Mn–O2×2=1,90(9) Å. Kada nema dovoljno kiseonika, biće prisutan i Mn<sup>3+</sup>, odnosno kiseonične vakancije, s obzirom da perovskitska struktura ne toleriše intersticijalne jone (Pena i dr., 2001). Usled toga, deformiše se oktaedarska koordinacija, Mn–O1×2=1,88(8) Å, Mn–O2×2=1,90(9) Å i Mn–O2×2=1,91(2) Å.

### 2.3.8. YMnO<sub>3</sub> jedinjenje

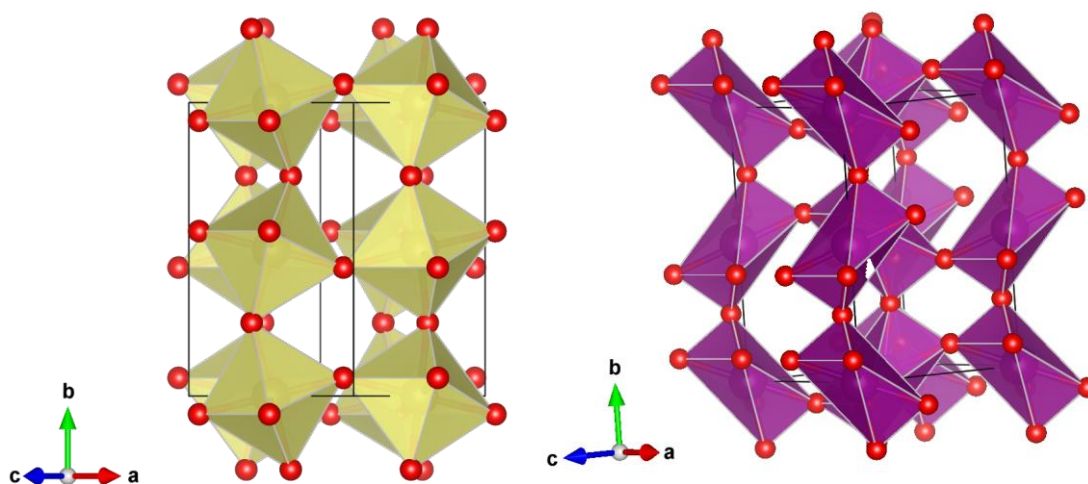
Iz Goldšmitovog faktora tolerancije,  $G_t$ , može se očekivati da će relativno mali joni elemenata retkih zemalja ( $r(\text{RE}_{\text{VI}}^{3+}) \leq 0,87$  Å), ući u položaj *B* u koordinaciji 6, veliki joni,  $r(\text{RE}_{\text{VI}}^{3+}) \geq 0,94$  Å, ući u položaj *A* sa koordinacionim brojem 12, a trovalentni katjoni sa jonskim radijusom između 0,87 Å i 0,94 Å, mogu ući i u položaj *A* i u položaj *B* sa različitim udelom (Tsur i dr., 2001; Dunbar i dr., 2004). Na osnovu jonskog radijusa itrijuma (1,019 Å), očekuje se da ovaj katjon ulazi samo u položaj *A*.

Strukture svih perovskita mangana i retkih zemalja, mogu se izvesti iz teseralne ćelije, ali malo njih ima teseralnu strukturu jer su atomi pomereni iz svojih položaja i tada je  $G_t \neq 1$ .

Perovskitska struktura kompenzuje razlike u veličini jona različitim vrstama distorzije u veću ćeliju sa nižom simetrijom (Coey i dr., 1999). Jedinjenja REMnO<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi pokazuju dva različita tipa strukture, zavisno od jonskog radijusa retke zemlje. Tako, REMnO<sub>3</sub> koji sadrže RE sa relativno velikim jonskim radijusima (od La<sup>3+</sup> do Ho<sup>3+</sup>), imaju perovskitski tip strukture, rombične su simetrije i kristališu u prostornoj grupi *Pnma*. Odnos dužina osa *c/a* raste sa opadanjem radijusa RE. Kada je katjon iz grupe teških retkih zemalja (od Ho<sup>3+</sup> do Lu<sup>3+</sup> i Y<sup>3+</sup>), javlja se heksagonalna struktura koja nije perovskitskog tipa, a prostorna grupa je *P6<sub>3</sub>cm*. Heksagonalna struktura YMnO<sub>3</sub> prelazi u rombični perovskitski tip strukture samo na visokim temperaturama ili pritiscima, ali može doći do promene i zbog promene srednjeg jonskog radijusa u položaju *A*, npr. delimičnim zamenjivanjem Y sa Ca (Moure i dr., 1999).

Postoje dva tipa deformacija u prostornoj grupi  $Pnma$ ,  $O$  i  $O'$ . Kod rombične deformacije  $O$  tipa, kao kod  $GdFeO_3$ , cela mreža oktaedara se izvija (slika 8a).

Drugačiji tip rombične deformacije, označen sa  $O'$ , javlja se kod  $REMnO_3$  ( $RE=La-Dy$ ) i prikazan je na slici 8b.  $O'$  sadrži još više deformisane oktaedre usled Jan-Telerovog efekta jona  $Mn^{3+}$  koji dovodi do izduženja oktaedara u jednom pravcu u  $ab$  ravni (Goodenough, 2004). Da bi se razlikovao  $O$  i  $O'$  tip deformacije, može se uvesti kriterijum poređenja parametara rešetke  $a$  i  $b/\sqrt{2}$ : kod  $O$  tipa, usled rotacije oktaedara,  $b/\sqrt{2} > c$  i  $a > c$ ; kod  $O'$  rombične strukture  $b/\sqrt{2} < c < a$ .



**Slika 8.** a)  $O$  tip rombične strukture  $GdFeO_3$ ;

b)  $O'$  tip rombične strukture  $LaMnO_3$

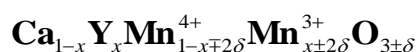
### 2.3.9. $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$

Jedinjenja opšte formule  $A_{1-x}RE_xMnO_3$ , ( $A$ -zemnoalkalni metal), gde je  $0 \leq x \leq 1$ , intenzivno se proučavaju poslednjih godina zbog interesantnih fizičkih osobina i tehnološke primene. Nazivaju se i manganitima sa mešovitom valentnošću mangana i nastaju stvaranjem čvrstih rastvora između  $REMnO_3$  i  $AMnO_3$  (Aliaga i dr, 2003). Tehnološki interes za  $CaMnO_3$  dopiran  $Y$  porastao je u zadnje vreme, jer se

ovaj materijal može koristiti kao kiseonična anoda u čvrstim gorivnim ćelijama (Vega i dr., 2001).

Dopiranje  $\text{YMnO}_3$  sa dvovalentnim  $\text{Ca}^{2+}$  dovodi do oksidacije proporcionalnog broja  $\text{Mn}^{3+}$  jona u  $\text{Mn}^{4+}$  i značajno menja strukturne i magnetotransportne osobine (Nagabhushana i dr., 2005; Wang i dr., 1997; Philip i dr., 1999).

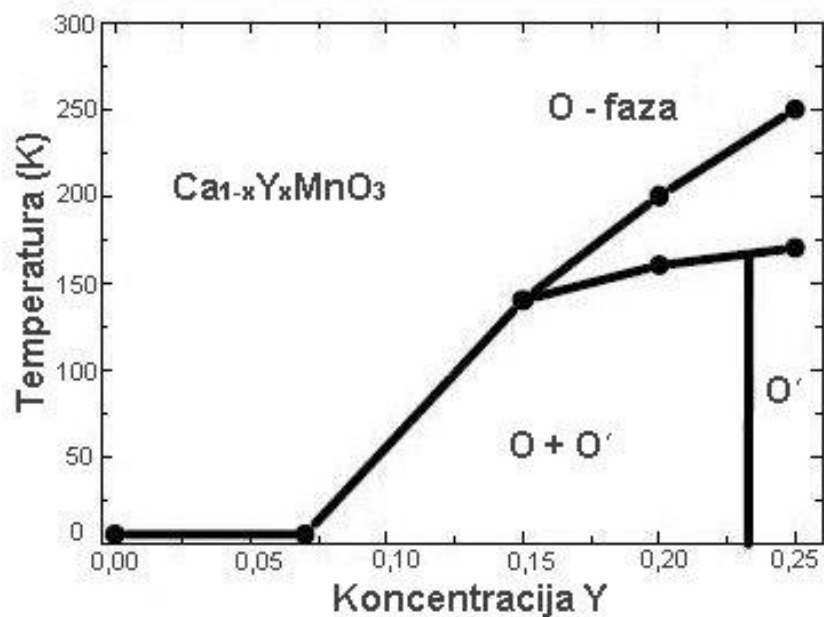
Katjoni  $\text{Y}^{3+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  nalaze se u istom kristalografskom položaju, sadržaj  $\text{Mn}^{3+} = x$ , a  $\text{Mn}^{4+} = 1 - x$ . Ako se uzme u obzir mogućnost postojanja nestehiometrije kiseonika, formula se može napisati kao:



Jonski radijusi  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  u koordinaciji XII su 1,34 Å, odnosno 1,019 Å (Shannon, 1976) i dovoljno su slični da se u sistemu  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  može predvideti formiranje čvrstih rastvora u širokom rasponu sastava, za  $0 \leq x \leq 0,75$ .

Prema Agüero i dr. (2002)  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ima rombičnu strukturu  $O'$  tipa kada je  $0,2 < x < 1$  i  $O$  tipa za  $x = 0,1$ . Vega i dr. (2002) su proučavali čvrsti rastvor  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  i utvrdili da za  $x < 0,5$  i na 27 °C,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ , ima rombičnu strukturu  $O$  tipa (slika 9). Sa porastom sadržaja Y kontinuirano se povećava distorzija rešetke i za  $x = 0,5$ , javlja se prelaz u rombičnu  $O'$  fazu. Promena jedinične ćelije u zavisnosti od  $x$ , posledica je sve veće deformacije strukture. Značajan je porast rombičnog karaktera sa porastom  $x$ . Prema Aliaga-i i dr. (2001) ne može se formirati čvrsti rastvor za ceo raspon sastava  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ . Kada je sadržaj itrijuma, odnosno  $x > 0,8$ , dostignuta je granica rastvorljivosti i itrijum se izdvaja.

Zapremina jedinične ćelije  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  raste sa porastom sadržaja itrijuma u strukturi, iako je njegov jonski radijus manji od kalcijuma, a razlog za to je promena elektronskog stanja  $\text{Mn}^{4+}$  u  $\text{Mn}^{3+}$  koja nadvladava razliku u jonskim radijusima  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$ . U sistemu  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ne formira se čitava serija čvrstih rastvora. Kada je  $x > 0,75$ , dolazi do izdvajanja Y iz čvrstog rastvora i nastajanja  $\text{YMnO}_3$  (Vega i dr., 2001; Alejandro i dr., 2003; Ganguly i dr., 2000).



**Slika 9.** Zavisnost simetrije  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  od sadržaja Y i temperature (Vega i dr., 2002). Za  $O$  tip rombične strukture važi da je:  $b/\sqrt{2} > c$  i  $a > c$ ,

$$\text{a za } O' \text{ tip } b/\sqrt{2} < c < a$$

$\text{MnO}_6$  - oktaedri su skoro savršeni u  $\text{CaMnO}_3$  kao krajnjem članu čvrstog rastvora, ali postaju sve više deformisani sa povećanjem  $x$  u  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ . U  $\text{CaMnO}_3$  rastojanja Mn–O su skoro identična ( $2 \times 1,895$ ,  $2 \times 1,900$  i  $2 \times 1,903$  Å).

Oktaedarska koordinacija deformisana zbog Jan-Telerovog efekta nađena je kod  $\text{LaMnO}_3$  i drugih jedinjenja  $\text{Mn}^{3+}$ . Nije jasno šta bi bio preferentni oblik deformacije (tj. dve kratke i četiri duge veze ili obrnuto), pa se stvarni oblik posmatrane strukture mora odrediti eksperimentalnim putem (Hibble i dr., 1999). Deformacija oktaedara u  $\text{YMnO}_3$  je posledica Jan-Telerovog efekta usled kojeg u  $ac$ -ravni leže duge i kratke, a veze srednje dužine su u pravcu ose  $b$  (Coe y i dr., 1999). Ovo se može objasniti time da  $\text{Mn}^{3+}$  jon ima  $d^4$  - konfiguraciju valentnih elektrona i očekuje se da ispoljava Jan-Telerov efekat, a  $\text{Mn}^{4+}$  sa  $d^3$  - konfiguracijom valentnih elektrona ne pokazuje ovu vrstu aktivnosti.

## 2.4. Fizičke osobine i njihova zavisnost od strukture perovskita

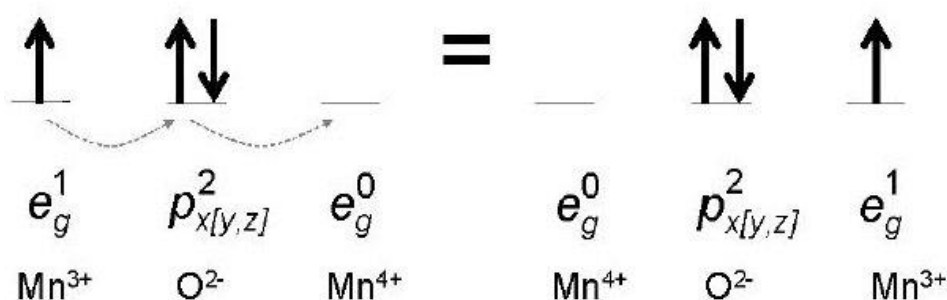
Nauka o materijalima proučava fizičke osobine materijala i njihovu zavisnost od kristalne strukture. Promene u fizičkim osobinama često su posledica malih promena u strukturi ili mikrostrukturi materijala. Tako, npr. odnos zapremine poliedara oko katjona u kristalografskim položajima *A* i *B* može ukazati na prisustvo određenih fizičkih osobina (Thomas, 1989), kao što je feroelektricitet za čiju je pojavu potrebno da odnos zapremine poliedra oko katjona *A* i zapremine poliedra oko katjona *B* bude tačno 5. Koordinacioni poliedri katjona mogu se smatrati osnovnom jedinicom strukture pri proučavanju promene kristalne strukture sa temperaturom, pritiskom i sastavom.

Zbog velike raznolikosti jona koji mogu ući u ovu strukturu, i fizičke osobine perovskita su izvanredno raznovrsne. Perovskiti imaju interesantne dielektrične, magnetne, električne, optičke i katalitičke osobine (Inoue, 2005), koje su jako važne za njihovu primenu u nauci, tehnologiji i industriji.

### 2.4.1. Mehanizam dvostruke izmene

Mehanizam dvostruke izmene je proces u kome elektroni prelaze između susednih  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{4+}$  jona posredstvom kiseonika (slika 10). Proučavanjem serije čvrstih rastvora opšte formule  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ), otkrivena je veza između električne provodljivosti i feromagnetizma u oksidima. Zener (1951) je formulisao mehanizam dvostruke izmene i došao do zaključka da je za pojavu feromagnetizma potrebno da spinovi atoma sa nepopunjenim *d* orbitalama budu povezani preko provodljivih elektrona,  $e_g$ . Kada se ovo primeni na okside mešovite valentnosti dolazi do formiranja dve degenerisane Mn–O orbitale. Zbog degenerisanosti, nije potrebna energija za elektronski prelaz, i materijal je metaličan. Dvostruka izmena može delimično da objasni povezanost između električne provodljivosti, feromagnetizma i stepena dopiranja u komponentama mešovite valentnosti. Ovaj mehanizam uključuje orbitale, a odatle se može zaključiti da su magnetne osobine manganita mešovite valentnosti povezane sa faktorom tolerancije

koji igra važnu ulogu u praćenju njihovih osobina. Pri smanjenju radijusa katjona  $A$ , faktor tolerancije,  $G_t$ , postaje manji od jedan, a ugao Mn–O–Mn postaje manji od  $180^\circ$  usled naginjanja oktaedara ili njihove distorzije. Ove promene u uglu menjaju stepen preklapanja između orbitala i tako utiču na dvostruku izmenu (Dagoto i dr., 2003).



**Slika 10.** Mehanizam dvostruke izmene.

Prelaz provodljivog elektrona između dva susedna katjona Mn preko O na taj način da se očuvaju nespareni pravci spina

#### 2.4.2. Feromagnetizam

$A_{1-x}^{2+}RE_x^{3+}Mn_{1-x}^{4+}Mn_x^{3+}O_3^{2-}$  su feromagnetične kristalne faze perovskitskog tipa strukture, pri čemu se najjači feromagnetizam javlja pri vrednostima  $0,6 < x < 0,8$ . Postoje tri glavne oblasti: za male količine  $Mn^{4+}$ , kristalne faze imaju antiferomagnetne osobine, za  $x \approx 0,7$  one postaju feromagnetne, a kada je  $x < 0,5$  vraćaju se u antiferomagnetno stanje. Još jedna interesantna pojava kod ovih materijala jeste prelaz metal-izolator blizu Kirijeve tačke. Ovaj prelaz je karakterističan za sisteme koji sadrže 50 % RE, u kojima je raspodela naelektrisanja i orbitala uređena (Trukhanov i dr., 2005). Feromagnetna Kirijeva temperatura,  $T_C$ , za  $A_{1-x}RE_xMnO_3$  raste sa povećanjem radijusa katjona u  $A$ -položaju,  $r_A$  (Arulraj i dr., 1998).

Sistem  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  je usled nemagnetnih osobina itrijuma odličan za proučavanje magnetizma jona Mn, bez uticaja drugih magnetnih vrsta. Mala koncentracija Y dovodi do znatnog pada otpornosti i do porasta magnetizacije, iako nije postignuto potpuno zasićenje.

U sistemu  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  gde se može dobiti čitava serija čvrstih rastvora sa  $x$  između 0 i 1, krajnje faze se razlikuju po magnetnim osobinama.  $\text{LaMnO}_3$  poseduje A-tip antiferomagnetizma, gde su spinovi rešetke u pojedinim slojevima feromagnetno uređeni, ali antiferomagnetno u odnosu na spinove u susednim slojevima.  $\text{CaMnO}_3$  spada u grupu antiferomagneta G-tipa, gde je svaki magnetni momenat usmeren antiferomagnetno (AFM) u odnosu na susedne momente (Aliaga i dr., 2001).

### 2.4.3. Kolosalna magnetna otpornost

U prisustvu magnetnog polja menja se otpornost metala (Rao i dr., 1996). Odnos između otpornosti bez i sa uticajem magnetnog polja naziva se magnetna otpornost,  $MR$  i definiše se preko izraza:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} \quad (43)$$

gde su:  $R(0)$  i  $R(H)$  otpornosti bez i sa dejstvom magnetnog polja.

Efekat magnetne otpornosti je uobičajen za sve metale i obično je prilično mali, npr. legura  $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$  ima  $MR \sim 3\%$ . U metalnim višeslojnim tankim filmovima, magnetna otpornost može biti znatno povećana na niskim temperaturama i postižu se vrednosti  $MR$  od 5 do 150 %. Ovaj fenomen se naziva gigantska magnetna otpornost (GMR od engl. "Giant Magnetoresistance"). Tanki filmovi  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  pokazuju magnetnu otpornost od  $-1300\%$  blizu sobne temperature i  $-127000\%$  blizu  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Ova vrsta magnetne otpornosti naziva se kolosalnom (CMR od engl. "Colossal Magnetoresistance") (Ramirez, 1997; Raveau i dr., 1998; Gerbhardt i dr., 1999). Temperatura prelaza metal-izolator,  $T_{M-I}$  podudara se sa Kirijevom temperaturom  $T_C$ . Zato je u blizini Kirijeve temperature prisutna pojava jakog (za

nekoliko redova veličine) variranja električne otpornosti, tj. javlja se CMR (Radaelli i dr., 1997). Za pojavu CMR i feromagnetizma, optimalna količina  $\text{Mn}^{4+}$  u položaju  $B$  perovskita je oko 30 mas. % (Rao i dr., 1995). Dopirani manganiti sa perovskitskom strukturom i opštom formulom  $\text{A}_x^{2+}\text{RE}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{O}_x^{2-}$  (A-alkalni metal, RE-element retkih zemalja), poseduju kolosalnu magnetnu otpornost, a nivo električne provodljivosti je pogodan za izradu katode kod čvrstih gorivnih ćelija (Raveau i dr., 1998). Oksidi sa magnetnom otpornošću nalaze primenu u magnetnim sensorima i memorijskim uređajima, kao i u integraciji sa silikonskom tehnologijom.

Lokalno naelektrisanje koje je nastalo ulaskom Ca u strukturu je uravnoteženo promenom valentnog stanja Mn iz  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{4+}$ . CMR efekat može u potpunosti da zavisi od promene valentnog stanja Mn. Tako, nastajanje kiseoničnih vakancija može smanjiti efekat dvostruke izmene, što može da smanji i CMR.

U praksi je izazov određivanje broja ovih kiseoničnih vakancija. U masivnim uzorcima za to se koristi rendgenska i neutronska difrakcija, ali ne i za tanke filmove jer tu veliki uticaj imaju defekti na granici substrat - film i površinska neuređenost. Stehiometrija kiseonika može se odrediti utičnjavanjem okupacionih faktora podataka iz neutronske difrakcije ili odgovarajućom hemijskom analizom za  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ .

#### **2.4.4. Jan-Telerov efekat**

Jan-Telerov efekat nastaje usled distorzije elektronskog oblaka u nelinearnom molekulu pod određenim uslovima. Teorema: svaki nelinearni molekul u degenerisanom elektronskom stanju biće nestabilan i pretrpeće distorziju da bi napravio sistem niže simetrije i niže energije i na taj način eliminisao degenerisanost (Dagotto, 2003). Kod perovskita koji u svom sastavu imaju neki od prelaznih metala koji imaju neparan broj  $d$ -elektrona u  $e_g$  orbitalama ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ), dolazi do deformisanja oktaedara usled Jan-Telerovog efekta.



Jan-Telerov efekat u manganskim perovskitima zavisi pre svega od koncentracije  $Mn^{3+}$ . Da bi se razumele magnetne i elektrotransportne osobine perovskita, ovaj efekat treba uzeti u obzir.

U manganitima mešovite valentnosti, valentni elektroni mogu biti lokalizovani ili se mogu slobodno kretati zavisno od jačine dva suprostavljena procesa: mehanizma dvostruke izmene i Jan-Telerovog efekta. Jan-Telerov efekat uzrokuje deformaciju kiseoničnih oktaedara oko svakog jona  $Mn^{3+}$ . Jon  $Mn^{3+}$  ima visokospinsku (*HS*)  $d^4$ -konfiguraciju, i u oktaedarskom okruženju  $d$  nivoi dele se na  $t_{2g}$  i  $e_g$  orbitale. Jedna  $t_{2g}$ -orbitala sadrži tri elektrona, a  $e_g$ -orbitala samo 1 (jedan), odnosno  $t_{2g}^3 e_g^1$ . Prema Jan-Telerovoj teoremi struktura će se deformisati da bi otklonila degenerisanost  $e_g$  orbitale.  $LaMnO_3$  dopiran kalcijumom sadrži i  $Mn^{4+}$  jone koji ne pokazuju Jan-Telerov efekat. Kritična koncentracija Ca je 21 mas. %, i iznad ove koncentracije kod  $Ca_{1-x}La_xMnO_3$  nestaje Jan-Telerov efekat. Ovo dovodi do deformisanja oktaedara oko osa četvrtog stepena pri čemu se formiraju dve duge veze ili dve kratke veze na suprotnim stranama oktaedra. Kod perovskita, Jan-Telerov efekat dovodi do toga da se kod oktaedara u  $a$ - $b$  ravni javljaju dugačke i kratke veze [B–X(2)], a veze koje su usmerene u pravcu ose  $c$  [B–X(1)] su srednje dužine. Jan-Telerov efekat može se javiti istovremeno kada i naginjanje oktaedara, što još više snižava simetriju, kao kod manganita retkih zemalja. Jan-Telerov efekat može dovesti do promene dužina veza  $B$ - $X$  i bez pojave naginjanja oktaedara. Ovakav slučaj se javlja kod  $KCuF_3$  koji kristališe u prostornoj grupi  $I4/mcm$  (Burns i dr., 1996).

$YMnO_3$  kristališe heksagonalno i nema perovskitski tip strukture, a delimičnom zamenom Y sa Ca prelazi u perovskitski tip strukture. Kada je sadržaj Ca 20 mas. %, javlja se razlika od  $\approx 0,18 \text{ \AA}$  između veza Mn–O u oktaedru, ugao Mn–O–Mn odstupa od  $180^\circ$  za  $35,2^\circ$ , Jan-Telerov parametar je:  $\Delta = 0,0025$ . U  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  sistemu  $Mn^{3+}$  se zamenjuje sa  $Mn^{4+}$  jonom. Jan-Telerov efekat se smanjuje sa povećanjem sadržaja  $Mn^{4+}$  jona i potpuno nestaje za 50 mas. % Ca, odnosno 50 mas. %  $Mn^{4+}$  (Maris, 2004; Rodriguez-Carvajal i dr., 1998).

### **3. Eksperimentalni deo**

### 3.1. Metodološki pristup eksperimentalnoj proceduri disertacije

Cilj eksperimentalnog dela doktorske disertacije je celokupnije determinisanje optimalnih uslova sinteze i uticaja dopirajućeg katjona (itrijuma) u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ . Navedeno jedinjenje je zahvaljujući svojim osobinama našlo široku primenu u nauci i tehnologiji, a vrsta i količina dopanta znatno utiču na njegove osobine i primenu. Eksperimentalni deo istraživanja obuhvata sintezu perovskita sastava  $\text{CaO-MnO}_2$  i  $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$  primenom modifikovane glicin-nitratne metode. Ispitivani su i uslovi sinteze koji bi omogućili dobijanje čistih nanoprahova navedenog sastava. Sama glicin-nitratna metoda je jako egzotermna i bitno je obezbediti njenu kontrolu. To se postiglo tako što je deo reaktanata zamenjen acetatima umesto nitratima, kao solima metala koje su rastvorljive u vodi i na taj način je ostvarena dobra homogenizacija.

Računanjem Goldšmitovog faktora tolerancije i globalnog indeksa nestabilnosti praćen je uticaj sadržaja dopirajućeg katjona na mogućnost formiranja perovskitskog tipa strukture u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ , i na osnovu vrednosti ovih parametara izabrani su kandidati za sintezu. Cilj je da sadržaj itrijuma ne prelazi vrednost potrebnu za formiranje perovskitskog tipa strukture.

Karakterizacija primenom metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu i primena Ritveldove metode omogućila je praćenje sadržaja dopanta u ispitivanim nanoprahovima, kao i njegov uticaj na kristalografske parametre perovskitske strukture. Dopiranje trovalentnim katjonom ( $\text{Y}^{3+}$ ) dovodi do redukcije  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ , čije prisustvo je odgovorno za mnoge interesantne osobine materijala, kao što je npr. Jan-Telerov efekat. Promenom količine itrijuma u strukturi ostvaruje se i kontrola sadržaja  $\text{Mn}^{3+}$ , što se može pratiti ispitivanjem kristalografskih parametara, kao što su vrednosti za dužinu veza u kristalografskom položaju  $B$  u strukturi perovskita, kao i vrednosti valenci veza. Dopiranje utiče i na stepen naginjanja oktaedara  $\text{Mn-O}_6$ , odnosno na vrednosti uglova koji formiraju veze između mangana i kiseonika.

Radi kontrole sadržaja itrijuma u strukturi, dobijenih metodom rendgenske difrakcije, primenjena je i rendgenska fotoelektronska spektroskopija.

### 3.2. Sinteza

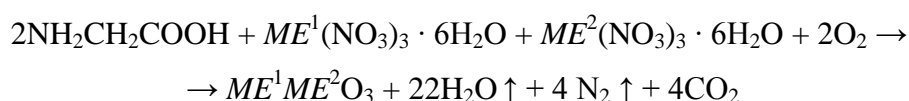
U zavisnosti od načina sinteze i primenjene metode, perovskiti istog nominalnog sastava, a koji u svom sastavu imaju mangan mešane valentnosti, mogu se značajno razlikovati po (svojim) fizičkim osobinama. Struktura oksida je uveliko zavisna od parcijalnog pritiska kiseonika. Za standardnu keramičku metodu, koja se sastoji od kalcinisanja mešavine oksida u vazduhu, defekti koji su u vezi sa viškom kiseonika javljaju se u vidu katjonskih vakancija u položajima *A* i *B*, jer nema načina da se u perovskitsku strukturu ugradi višak kiseonika u neki intersticijski položaj. Tako se može formirati manjak katjona u položaju *A* ili *B* ili u oba.

Druga osobina perovskitske strukture jeste da toleriše deficit kiseonika na veoma niskom parcijalnom pritisku, kao npr. kod  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  (Briáttico i dr., 1996). Difuzija ovih kiseoničnih vakancija pospešuje jonsku provodljivost.

Za dobijanje nedopiranih i dopiranih  $\text{CaMnO}_3$  perovskita koriste se različite metode, kao što su metoda koprecipitacije, sol-gel metoda, reakcija u čvrstom stanju, itd. (Melo Jorge i dr., 2001).

Potrebno je da se sinteza odvija na što nižoj temperaturi kako bi se dobili nanoprahovi koji imaju interesantne električne i magnetne osobine. Polazeći od nanoprahova, smanjuju se i troškovi proizvodnje keramike, s obzirom da se na nižoj temperaturi završava sinterovanje i dobijaju se keramički materijali zadovoljavajuće gustine.

Glicin-nitratna metoda za sintezu prahova kao “gorivo” koristi amino-kiselinu glicin i nitrata metala kao oksidaciono sredstvo (Chick i dr., 1990). Zasniva se na samopropagirajućoj reakciji mešavine glicina i nitrata:



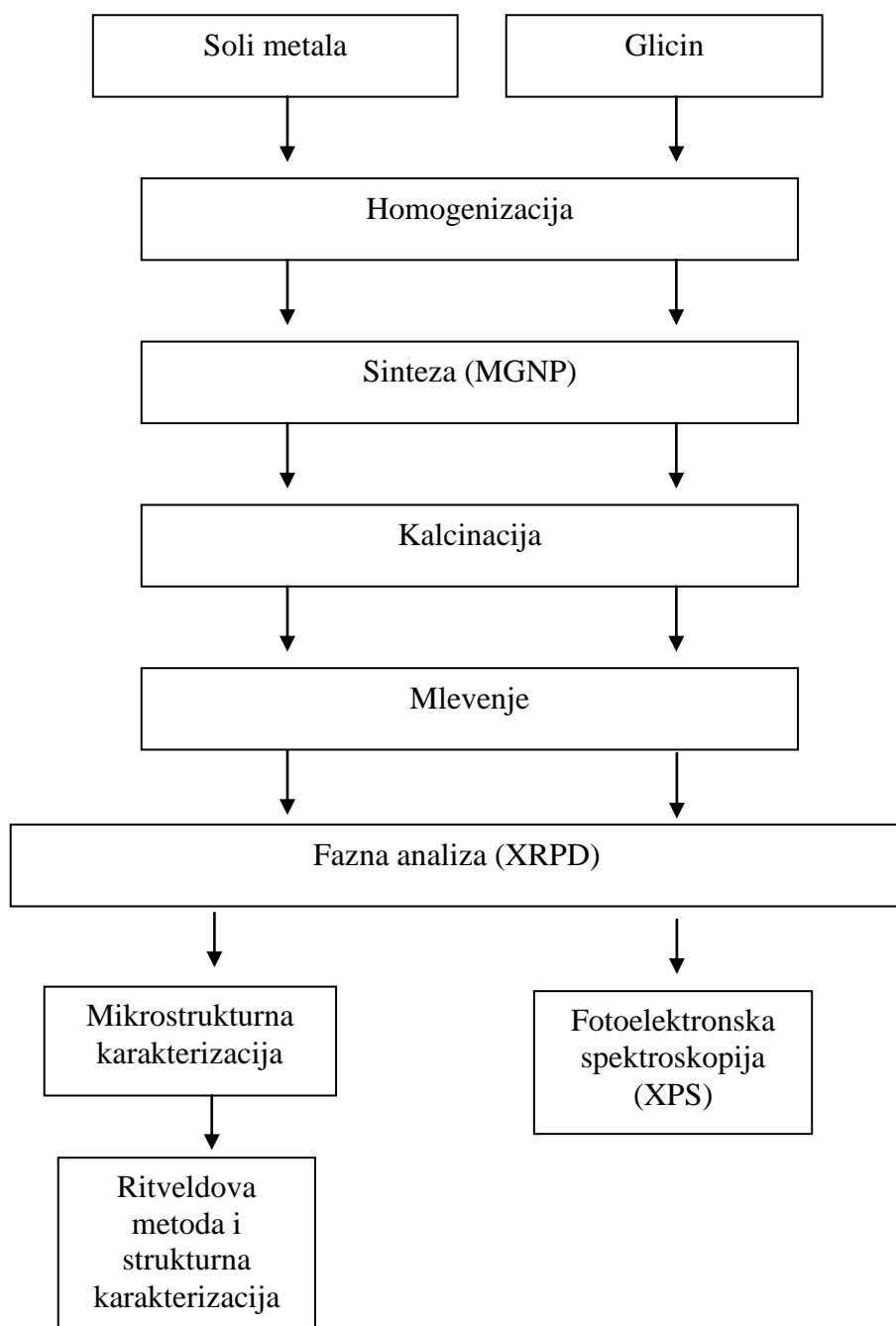
gde su:  $\text{ME}^1$  i  $\text{ME}^2$  katjoni u položajima A, odnosno B.

Glicin u sintezi služi kao “gorivo” za reakciju i kao reaktant koji gradi komplekse sa prisutnim katjonima. Na taj način sprečava precipitaciju katjona do koje bi moglo doći nakon što ispari voda, a pre reakcije koja tek treba da usledi. Reakcija je veoma burna i intenzivna i dovodi do izbacivanja i gubitka znatnog dela praha. Potrebno je kontrolisati tok reakcije i temperaturu, da bi se dobile sitnije čestice veće specifične površine.

Da bi se taj cilj postigao, modifikovana je glicin-nitratna metoda tako što je deo nitrata zamenjen acetatom (Bošković i dr., 2007; Dukić i dr., 2007; Dukić i dr., 2009; Dukić, 2011). Acetati su veoma rastvorljivi u vodi i u poređenju sa nitratima jeftiniji. Modifikovana glicin-nitratna metoda, MGNP (engl. modified glycine nitrate procedure), omogućava brzo dobijanje veoma čistih, nanometarskih prahova. MGNP je korišćena za sintezu nanoprahova  $\text{CaMnO}_3$ , kako nedopiranog, tako i dopiranog sa Y. Nominalni sastav na ovaj način dobijenih prahova, kao i oznake za njih koje će se koristiti u daljem tekstu, nalaze se u tabeli 2.

**Tabela 2.** Nominalni sastav i oznake prahova dobijenih MGNP metodom

Nominalni sastav	Oznaka
$\text{CaMnO}_3$	Ca100
$\text{Ca}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{MnO}_3$	Ca95
$\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3$	Ca85
$\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{MnO}_3$	Ca75
$\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnO}_3$	Ca50
$\text{Ca}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{MnO}_3$	Ca25
$\text{YMnO}_3$	Y100



**Slika 11.** Shematski dijagram eksperimentalne procedure

Za sintezu ispitivanih prahova korišćen je Mn-acetat i nitrati Ca i Y. Sinteza se odvijala u čeličnom reaktoru u kojem su reaktanti pomešani u stehiometrijskom odnosu. Nitrati su dodati u vidu rastvora kojima je prethodno titracijom određena koncentracija, a Mn-acetat i glicin u obliku polaznih hemikalija. Reakcija započinje spontano na 180 °C. Reaktanti su zagrevani do približno 540 °C, odnosno do temperature na kojoj prestaju da se izdvajaju gasovi, što označava i kraj reakcije. Gubici praha tokom reakcije bili su veoma mali i količina praha koja je dobijena veoma je blizu proračunatoj (96 - 99 %). Većina pepela koji je dobijen nakon sinteze bio je (delimično) amorfan. Usledilo je kalcinisanje nanoprahova na optimalnoj temperaturi i vremenu kalcinisanja s ciljem da se dobiju što čistiji prahovi nanometarske veličine čestica. Temperatura i dužina kalcinisanja je za sve prahove iznosila 800 °C / 2 h. Pri navedenim uslovima postiže se eliminisanje zaostalnih organskih supstanci. Nakon dvadesetčetvoročasovnog mlevenja u kugličnom mlinu sa kuglicama od ZrO<sub>2</sub> pristupilo se karakterizaciji dobijenih nanoprahova, a tok eksperimentalne procedure prikazan je na slici 11.

### **3.3. Metode karakterizacije**

#### **3.3.1. Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu**

Metoda rendgenske difrakcije korišćena je za identifikaciju prisutnih kristalnih faza u prahovima dobijenim MGNP metodom. Za dobijanje difraktograma korišćen je automatski difraktogram za prah SIEMENS KRISTALOFLEX D-500, sa Cu<sub>K $\alpha$</sub>  zračenjem ( $K_{\alpha 1} = 1,5405$ ,  $K_{\alpha 2} = 1,5433$  Å) i Ni-filterom. Električno polje između katode i anode definisano je naponom od 35 kV i strujom od 20 mA.

Nakon identifikacije, za sve ispitivane uzorke su prikupljeni podaci za Ritveldovu analizu pod sledećim uslovima: od 10 ° do 90 °  $2\theta$ , sa korakom od 0,025 °  $2\theta$  i vremenskom konstantom 5 s po koraku.

Ritveldova analiza je urađena primenom FullProf programa (Rodriguez-Carvajal, 1990), i korišćena je za analizu sadržaja dopanta u strukturi i njegovog

uticaja na parametre jedinične ćelije, međuatomska rastojanja i uglove, valencu veze i nagnjanje i deformacije oktaedara. Za računanje veličine kristalita bilo je potrebno odrediti instrumentalnu funkciju, odnosno širenje difrakcionih linija usled uticaja nesavršenosti instrumenta. Za određivanje instrumentalne funkcije kao standard korišćen je CeO<sub>2</sub> žaren u vazduhu na 1300 °C/2h.

### 3.3.2. Ritveldova analiza

Za početni strukturni model izabrana je struktura CaMnO<sub>3</sub> (Melo Jorge i dr., 2001). Na početku rada uneti su strukturni podaci iz literature, tj. uneti su parametri jedinične ćelije, koordinate atoma, faktori zauzeća, početne vrednosti parametara koji se utičnjavaju (faktor skale, nulta tačka, temperaturni faktori, koeficijenti polinoma bazne linije, parametri profilne funkcije, asimetrije).

Nula brojača određena je korišćenjem istog standarda kojim je definisana i instrumentalna funkcija (CeO<sub>2</sub> žaren na 1300 °C/2h), i vrednost ovog parametra nije utičnjavana, već je fiksirana na vrednost dobijenu utičnjavanjem standarda. Kao prvi i od početka do kraja utičnjavanja, varirani su faktori skale za sve faze. Zatim je utičnjavana bazna linija do postizanja konvergencije. Na početku rada za utičnjavanje bazne linije korišćena je metoda polinoma, ali je u toku rada zamenjena utičnjavanjem pomoću metode linearne interpolacije kroz 14 tačaka za Ca100, Ca95 i Ca50; 28 tačaka za Ca85 i Y100; 13 tačaka za Ca75 i 12 tačaka za Ca25 uzorak.

Nakon toga u proces utičnjavanja uključeni su parametri jedinične ćelije, a zatim su postepeno varirani profilni parametri uz parametre ćelije. Parametri profilne funkcije utičnjavani su postepeno. Prvo su utičnjavani parametri koji opisuju širinu na poluvisini pika počevši sa njihovim linearnim članom,  $W$ , zatim  $U$  i na kraju  $V$  do postizanja konvergencije. Nakon toga su uključeni parametri oblika profila, prvo  $\eta_0$ , a zatim i  $X$ . Zatim je utičnjavan izotropni faktor pomeranja atoma jednak za sve atome,  $B_0$ . Potom su uključeni jedan po jedan parametri asimetrije vezano za sve faze do postizanja konvergencije.



Početne vrednosti faktora zauzeća strukturnog modela izračunate su na osnovu nominalnog sastava. Na kraju, za svaku fazu utačnjavane su koordinate i faktori zauzeća, bez pojave značajne korelacije.

Nakon ove procedure u model su uneti strukturni podaci za drugu fazu u uzorcima u kojima je bila prisutna u znatnoj količini. Za njene polazne profilne parametre uzete su vrednosti dominantne faze i zatim utačnjavani jedan po jedan. Uvedena su blaga ograničenja za dužine veze kod svih faza. Ovako su dobijene vrednosti strukturnih i profilnih parametara i vrednosti masenih udela za sve faze koje ispitivani uzorak sadrži.

Kad je utačnjavanje završeno pristupilo se računanju mikrostrukturnih parametara. Iz tog razloga je profilna funkcija promenjena iz funkcije broj V (pseudo-Fojkt) u funkciju broj VII (Tomson-Koks-Hastings-pseudo-Fojkt).

Da bi se izbegla korelacija između parametara, neki od njih su utačnjavani odvojeno: izotropni faktori pomeranja atoma i faktori zauzeća, Gausovi ( $U$ ) i Lorencovi ( $X$  i  $Y$ ) parametri širine na poluvisini. Asimetrija je korigovana pomoću dva parametra asimetrije (Asy-1 i Asy-2).

### **3.3.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)**

Za dobijanje spektara ispitivanih uzoraka primenom rendgenske fotoelektronske spektroskopije, korišćen je elektronski spektrometar (AXIS ULTRA, Kratos, UK). Uzorci su analizirani u ultra-visokom vakuumu korišćenjem  $Al K\alpha$  (1486,58 eV) monohromatskog rendgenskog zračenja. Da bi se izbegao uticaj površinskih nečistoća, uzorci su očišćeni metodom sputter-inga pomoću argona u trajanju od 10 minuta. Za određivanje energija veza kao standard je korišćena  $1s$  linija XPS spektra ugljenika, C ( $1s$ ) od 284,8 eV. Za utačnjavanje dobijenog profila korišćena je Fojktova (Voigt) funkcija.

## **4. Rezultati i diskusija**

## 4.1. Rezultati i diskusija eksperimentalnog dela istraživanja

### 4.1.1. Izračunavanje Goldšmitovog faktora tolerancije ( $G_t$ ) i globalnog indeksa nestabilnosti ( $GIN$ )

Korišćenjem kompjuterskog programa SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software; Lufaso i dr., 2001) izračunati su Goldšmitov faktor tolerancije,  $G_t$ , i globalni indeks nestabilnosti,  $GIN$ , za članove serije čvrstih rastvora kojoj pripadaju ispitivani prahovi. Za katjone u položaju A ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ), program pri računanju  $G_t$  i  $GIN$  koristi jonske radijuse za koordinaciju XII, a za katjone u položaju B ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) jonske radijuse za koordinaciju VI, koji su zajedno sa vrednostima  $R_0$  i  $d_i$  (Rao i dr., 1998), potrebni za računanje  $GIN$ , i nalaze se u tabeli 4. Pojedinačne valence veza,  $s_{ij}$  izračunate su na osnovu jednačine (35).

Tako je, npr., za  $\text{Ca}^{2+}$  u  $\text{CaMnO}_3$  izračunata vrednost za pojedinačnu valencu veze  $s_{ij} = \exp((1,967-2,74)/0,37) = 0,124$ , gde je: 2,74 (=1,34+1,4) očekivana vrednost izračunata za rastojanje A–O iz jonskih radijusa. Suma  $\Sigma s_{ij}$  oko kalcijuma je  $12 \times 0,124 = 1,49$ , a treba da je 2, pošto je 2 očekivana vrednost formalnog naelektrisanja položaja A. Iz oksidacionog broja  $V_i = 2$  i koordinacionog broja 12 za  $\text{Ca}^{2+}$  u  $\text{CaMnO}_3$  može da se izračuna vrednost za pojedinačne valence veza  $s_{ij} = 2/12 = 0,167$  (jednačina 36). Jednačina (37) daje razliku između sume  $\Sigma s_{ij}$  i oksidacionog broja  $V_i$  kao odstupanje,  $d_i$ , tj.  $2-1,49 = 0,51$ .

Iz Goldšmitovog faktora tolerancije može se očekivati da će mali joni  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  ući u položaj B, dok će veliki joni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  ući u položaj A (tabela 3).

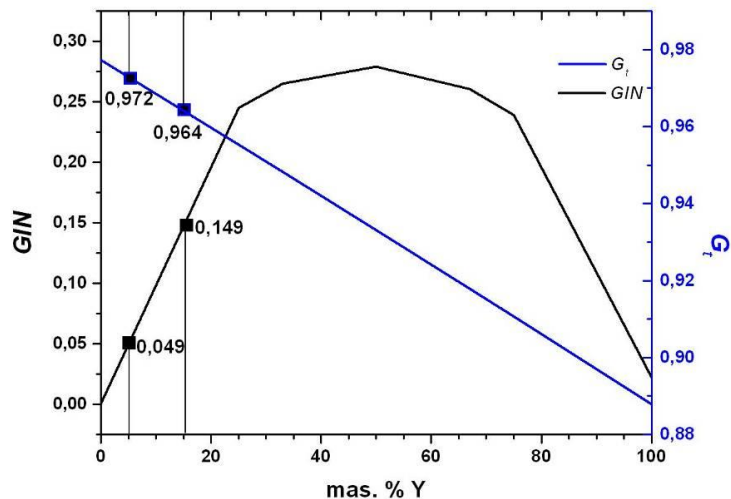
Program SPuDS ima mogućnost da računa  $G_t$  i  $GIN$  za 0, 25, 33, 50, 67, 75 i 100 mas. % Y na mestu Ca. Vrednosti  $GIN$  indeksa odnose se na prostornu grupu  $Pnma$ . Grafička zavisnost faktora tolerancije i globalnog indeksa nestabilnosti od udela itrijuma u položaju A dobijena je direktno primenom SPuDS softvera, osim u slučaju perovskitske faze u uzorcima Ca95 i Ca85 (slika 12).

**Tabela 3.** Jonski radijusi, empirijske konstante  $R_0$  i razlike između sume  $\Sigma s_{ij}$  i oksidacionog broja  $V_i$  kao odstupanje  $d_i$  u perovskitskoj strukturi kristalnih faza

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  sastava

Joni	A(XII)		B(VI)		X(VI)
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{O}^{2-}$
Jonski radijus [ $\text{\AA}$ ]*	1,34	1,019***	0,53	0,645	1,40
$R_0$ **	1,967	2,019	1,753	1,760	
$d_i$	0,51	1,068(XII)	0,29	0,22	

\*Shannon, 1976; \*\*Brown i dr., 1985; \*\*\* jonski radijus za  $\text{Y}^{3+}$  (VIII)



**Slika 12.** Vrednosti  $G_t$  i  $G_{IN}$  za ispitivane nominalne sastave  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ .

Kvadrati predstavljaju vrednosti  $G_t$  i  $G_{IN}$  za 5 i 15 mas. % Y na mestu Ca izračunatih interpolacijom, a vrednosti  $G_t$  i  $G_{IN}$  za ostale ispitivane nominalne sastave

$\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  dobijene su direktnom primenom softvera SPuDS

Za prahove navedenog nominalnog sastava, vrednosti  $G_t$  i  $GIN$  dobijene su interpolacijom koristeći konstruisane krive zavisnosti, i date su u tabeli 4, zajedno sa vrednostima ova dva faktora za  $YMnO_3$  radi lakšeg praćenja uticaja dopanta na strukturu. Dobijene vrednosti za  $G_t$  i  $GIN$  ispunjavaju Goldšmitov uslov za postojanje perovskitske strukture kod sintetisanih oksida. S obzirom da se izračunati  $G_t$  za sve krajnje članove razlikuje od 1, tj. manji je od 1, doći će do deformacije idealne teseralne rešetke.

**Tabela 4.** Vrednosti  $G_t$  i  $GIN$  za ispitivane nominalne sastave i za krajnje članove serije čvrstih rastvora dobijene primenom softvera SPuDS i interpolacijom

Sastav	$G_t$	$GIN$
Ca100	0,977	0,0004
Ca95	0,972	0,049
Ca85	0,964	0,149
Ca75	0,955	0,245
Ca50	0,933	0,279
Ca25	0,911	0,239
Y100	0,888	0,022

$CaMnO_3$  ima  $G_t$  najbliži 1 i najmanju vrednost  $GIN$ , što znači da je struktura nedopiranog  $CaMnO_3$  najmanje deformisana i kristališe u prostornoj grupi  $Pnma$  (Taguchi i dr., 1998; Blasco i dr., 2000; Dukić, 2011).

$YMnO_3$  ne gradi perovskitski tip strukture. Kristališe heksagonalno u prostornoj grupi  $P6_3cm$  do 640 °C (Van Aken i dr., 2001; Lukaszewicz i dr., 1974), a iznad 1010 °C je rombičan, prostorne grupe  $Pnma$  (Iliev i dr., 1998). Sa slike 13 se primećuje da vrednost  $GIN$  opada nakon što sadržaj itrijuma u strukturi  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  postane veći od 75 mas. %. Sa navedenim sastavom je postignuta granica

rastvorljivosti itrijuma, i sa daljim povećanjem sadržaja dopanta on više ne ulazi u perovskitsku strukturu. Perovskitska struktura može postojati samo kod oksida kod kojih je  $0,89 < G_T < 1,02$  (Coey i dr., 1999), a  $\text{YMnO}_3$  je potvrda značaja  $G_T$  u praćenju mogućnosti formiranja perovskitskog tipa strukture. Shannon ne daje jonski radijus za  $\text{Y}^{3+}$  u koordinaciji XII. Ako za računanje  $G_T$  koristimo radijus za koordinaciju VIII koji je  $1,019 \text{ \AA}$ , onda je  $G_T$   $0,888$ , što je izvan opsega vrednosti  $G_T$  za postojanje perovskitske strukture.

Pretpostavi li se da oba jedinjenja  $\text{CaMnO}_3$  i  $\text{YMnO}_3$  grade strukturu teseralnog perovskita bez katjonskih ili anjonskih vakancija, mogu se razmotriti uticaji hemijskih (balans naelektrisanja) i geometrijskih (dužine veza) ograničenja. Pošto su u teseralnim perovskitima  $A$  atomi u koordinaciji 12, njihove valence veze treba da budu  $V_A/12$ . Manji  $B$  atomi obično su višeg valentnog stanja ( $V_B$ ), koordinacioni broj im je 6, te su njihove valence veze  $V_B/6$ . Zato su  $B\text{--O}$  veze mnogo jače od  $A\text{--O}$  veza.

Na osnovu jonskih radijusa u  $\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$  veze  $\text{Ca--O}$  treba da su  $(1,34+1,4)$   $2,740 \text{ \AA}$  ( $s_{ij} = 0,17$  v.u.), a  $\text{Mn--O}$  veze su  $(0,53+1,4)$   $1,930 \text{ \AA}$  ( $s_{ij} = 0,67$  v.u.).  $\text{Ca--O}$  veze definišu parametar  $a$  teseralne ćelije kao  $\sqrt{2} \times 2,740 = 3,875 \text{ \AA}$ , a  $\text{Mn--O}$  veze kao  $2 \times 1,930 = 3,860 \text{ \AA}$ . Ako realna struktura ima parametar  $a$  jednak srednjoj vrednosti, tj.  $\langle 3,867 \rangle \text{ \AA}$  to znači da se  $\text{Ca--O}$  veze moraju veoma malo skratiti, a  $\text{Mn--O}$  veze veoma malo produžiti ( $A$  atom je preveliki, a  $B$  atom premali) da bi se dobila perovskitska struktura. Promene su veoma male i to znači da se ne očekuju veće deformacije teseralne rešetke i koordinacionih poliedara oko  $A$  i  $B$  katjona.

U  $\text{YMn}^{3+}\text{O}_3$  razlika u veličini katjona još je izrazitija. Relativno mali itrijum nalazi se u za njega prevelikom  $A$  položaju. Prema Polingovom pravilu odnos radijusa katjona i anjona određuje koordinacioni broj (Pauling, 1929). Za koordinacioni broj 12, ovaj odnos treba da bude veći od 1, a za koordinacioni broj 8 u intervalu  $1,000\text{--}0,732$ . Za  $\text{Y}$  i  $\text{O}$  ovaj odnos je  $1,019 / 1,40 = 0,73$ . Izgleda da su granice samo približne, jer po njima za koordinaciju 12 katjon mora biti veći od anjona, a to kod ispitivanih perovskita nije slučaj. Za  $\text{Y}$  u koordinaciji VIII,  $\text{Y--O}$  veze treba da su

(1,019+1,4) 2,419 Å ( $s_{ij} = 0,25$  v.u.), a Mn–O veze su (0,645+1,4) 2,045 Å ( $s_{ij} = 0,5$  v.u.). Y–O veze definišu parametar  $a$  kao  $\sqrt{2} \times 2,419 = 3,421$  Å, a Mn–O veze kao  $2 \times 2,045 = 4,090$  Å. Ako realna struktura ima parametar  $a$  jednak srednjoj vrednosti, tj.  $\langle 3,876 \rangle$  Å to znači da se Y–O veze moraju znatno produžiti, a Mn–O veze znatno skratiti da bi se dobila perovskitska struktura. Te su deformacije toliko velike da struktura ne može da opstane.

Primećeno je da se uvek deformiše okruženje oko katjona koji se nalazi u, za njega, prevelikom položaju (on je premali i mora se razvući, tj. njegove veze se moraju produžiti), a to znači oko  $Mn^{4+}$  u  $CaMnO_3$  i oko  $Y^{3+}$  u  $YMnO_3$ . U nekim perovskitima nađena su katjonska mesta koja su znatno „underbonded” ili „overbonded” (sume njihovih valenci veza  $\Sigma s_{ij}$  znatno su manje ili veće od očekivanih) ukazujući na prisustvo skraćivanja veza ili na njihovo produžavanje, što se najčešće pripisuje prirodi geometrijskih i hemijskih ograničenja.

Da bi se zadovoljila geometrijska i hemijska ograničenja, ponekad dolazi do smanjenja simetrije, što je slučaj kod ispitivanih perovskita. Oni iz teseralne prelaze u rombičnu simetriju. Pri tome dolazi do deformacije koordinacionih poliedara, a ponekad i do pojave kiseoničnih i katjonskih vakancija. Rombična ćelija je veća, njene ose  $a$  i  $c$  su dijagonale pljosni teseralne jedinične ćelije. Stepem rombičnosti  $s$  definiše se kao  $s = 2(a - c)/(a + c)$ , gde su  $a$  i  $c$  parametri rombične jedinične ćelije.

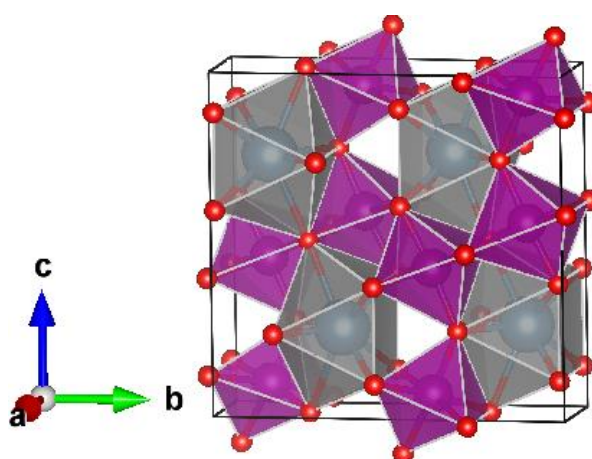
#### 4.1.2. Rezultati Ritveldove analize

Podaci dobijeni rendgenskom difrakcijom pokazali su kod Ca100, Ca95, Ca50 i Ca25 dvofazni sastav prahova. U svim sintetizovanim uzorcima faza sa perovskitskim tipom strukture je dominantna. Kao druga faza u uzorcima Ca100, Ca95 i Ca50 javlja se marokit ( $CaMn_2O_4$ ). Prisustvo druge faze može biti pokazatelj neadekvatnih uslova sinteze. Sadržaj i sastav druge faze dat je u tabeli 5.

**Tabela 5.** Fazni sastav dobijen metodom rendgenske difrakcije i zastupljenost pojedinih faza određena Ritveldovom metodom

Oznaka	Faza I - mas. %	Faza II - mas. %
Ca100	CaMnO <sub>3</sub> -94,2(1)	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 5,8(1)
Ca95	(Ca, Y)MnO <sub>3</sub> - 99,9 (1)	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 0,1(1)
Ca50	(Ca, Y)MnO <sub>3</sub> - 95,6 (2)	CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 4,4(2)
Ca25	(Ca, Y)MnO <sub>3</sub> - 92,0(3)	YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 8,0(3)

Marokit, CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je mineral rombične simetrije i kristališe u prostornoj grupi *Pbcm*. Parametri rešetke marokita u Ca100 uzorku, gde je njegov sadržaj i najveći, iznose:  $a = 3,1611(2)$ ;  $b = 10,0007(6)$ ;  $c = 9,6771(4)$  Å. Katjoni Mn<sup>3+</sup> nalaze se u opštem položaju (8e), Ca<sup>2+</sup> je u specijalnom položaju (4d), dok je kiseonik smešten u tri kristalografski različita položaja (4c, 4d i 8e). Mangan je u oktaedarskoj koordinaciji sa oktaedrima koji su povezani ivicama i rogljevima (slika 13). Na ovaj način oktaedri formiraju trodimenzionalnu mrežu, koja je zapunjena većim katjonima kalcijuma u koordinaciji VIII (Muller i dr., 1974). I u ranijim istraživanjima je pronađen marokit kao manja nečistoća u CaMnO<sub>3</sub> dopiranom sa lantanom (Ling i dr., 2001).

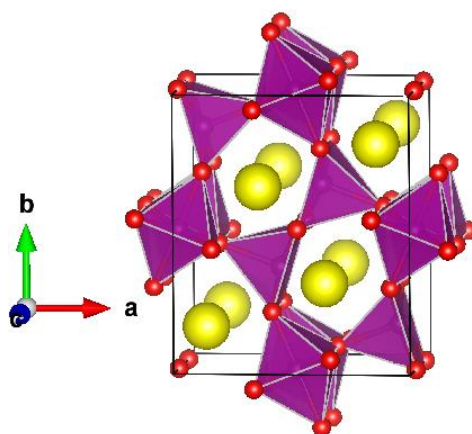


**Slika 13.** Struktura marokita, CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Oktaedarska koordinacija Mn<sup>3+</sup> predstavljena je ljubičastim poliedrima, a koordinacija VIII oko Ca<sup>2+</sup> sivim

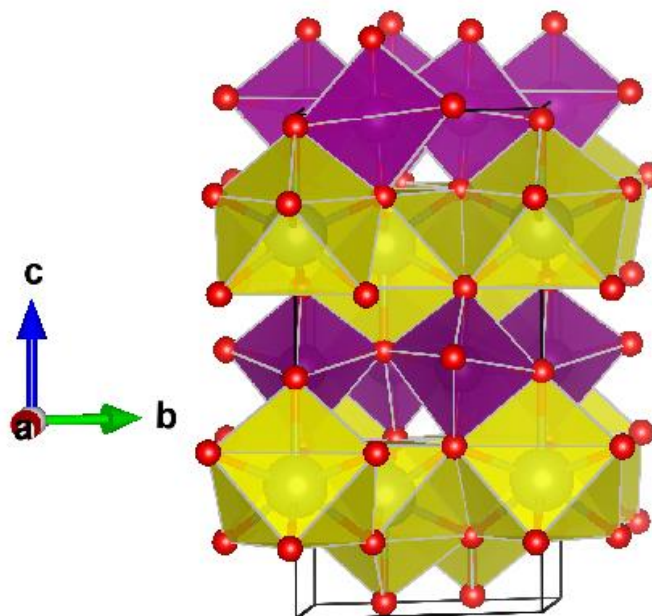


Uzorak Ca25 je takođe dvofaznog sastava i kao drugu fazu sadrži 8,0(3) mas. %  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . Prisustvo druge faze, koja takođe sadrži itrijum, ukazuje na to da je za dati nominalni sastav u Ca25 ( $x = 0,75$ ) uzorku prekoračena granica rastvorljivosti za itrijum u  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ . Ovaj rezultat se slaže i sa prethodnim studijama o čvrstom rastvoru  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  (Aliaga i dr., 2001, Vega i dr., 2001).  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  je rombične simetrije, sa  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  tipom strukture i kristališe u prostornoj grupi  $Pbam$ . Broj formulskih jedinica,  $Z = 4$ , a utaćnjeni parametri jedinične ćelije su:  $a = 7,2792(5)$ ,  $b = 8,6070(4)$ ;  $c = 5,636(2)$ . Katjoni mangana smešteni su u dva različita Vikofova položaja:  $\text{Mn}^{4+}$  u položaju  $4f$  i  $\text{Mn}^{3+}$  u položaju  $4h$ , pri čemu je položaj  $4f$  u oktaedarskoj, a položaj  $4h$  u piramidalnoj koordinaciji (Wunderlich i dr., 2010). Oktaedri su povezani ivicama i formiraju lanac duž kristalografske ose  $c$ , dok piramide rogljevima povezuju lance oktaedara (Slika 14). Koordinacioni poliedar itrijuma je deformisani skalenoeadar (koordinacija VIII).

$\text{YMnO}_3$  ne može da gradi perovskitski tip strukture, jer je katjon itrijuma premalen i perovskitska struktura je nestabilna (Hibble i dr., 1999; Dlouha i dr., 2002; Woodward i dr., 1998; Zagorac i dr., 2010). Na atmosferskom pritisku  $\text{YMnO}_3$  kristališe heksagonalno u prostornoj grupi  $P6_3cm$  (Van Aken i dr., 2001; Lukaszewicz i dr., 1974). Na visokom pritisku i temperaturi heksagonalni  $\text{YMnO}_3$  prelazi u rombičnu fazu (Iliev i dr., 1998). Na slici 15 predstavljena je struktura heksagonalnog  $\text{YMnO}_3$ .



**Slika 14.** Struktura  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ : katjoni  $\text{Mn}^{4+}$  su u ljubičastim oktaedrima, a  $\text{Mn}^{3+}$  u ljubičastim piramidama. Itrijum je predstavljen žutim sferama



**Slika 15.** Struktura  $\text{YMnO}_3$ , gde je koordinacija  $\text{Mn}^{3+}$  predstavljena ljubičastim oktaedrima, a žuti su koordinacioni poliedri itrijuma

Sve perovskitske faze u ispitivanim uzorcima su rombične i kristališu u prostornoj grupi  $Pnma$ . Na osnovu odnosa između parametara jedinične ćelije:  $b/\sqrt{2} > c$  i  $c < a$  (Tabela 1), perovskitske faze u uzorcima Ca100, Ca95 i Ca85 imaju rombični  $\text{GdFeO}_3$  tip strukture ( $O$  tip), koji je najčešći strukturni tip kod perovskita, dok perovskitske faze u ostalim uzorcima pripadaju  $\text{REMnO}_3$  (RE=La-Dy) ili  $O'$  tipu perovskitske strukture. Treba naglasiti da je u uzorcima Ca100 i Ca85, vrednost parametra  $b/\sqrt{2} \approx c$  i da je  $O$  tip jako blizu prelaza u  $O'$  tip.

Parametri jedinične ćelije i koordinate atoma faza sa perovskitskom strukturom, dobijeni Ritveldovom metodom, prikazani su u tabeli 6. Za sve podatke dobijene utačnjavanjem date su i standardne devijacije. Veliki katjoni,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  nalaze se u Vikofovom položaju  $4c$  ( $x, 1/4, z$ ), a atomi kiseonika su smešteni u dva različita Vikofova položaja: O(1) u položaj  $4c$  ( $x, 1/4, z$ ) i O(2) u položaj  $8d$  ( $x, y, z$ ) (Blasco i dr., 1996).

Na slici 16., prikazan je uticaj itrijuma na zapreminu i parametre jedinične ćelije u ispitivanim perovskitskim fazama. Sa porastom sadržaja itrijuma u strukturi

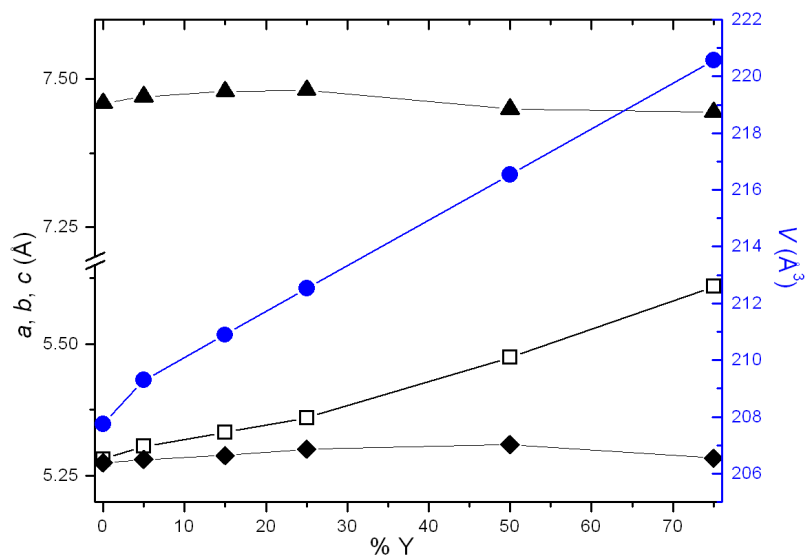
povećava se vrednost parametra  $a$  jedinične ćelije, kao i zapremina jedinične ćelije, dok sadržaj itrijuma ne utiče znatnije na vrednost parametara  $b$  i  $c$  jedinične ćelije. Razlika u vrednostima parametara i zapremine jedinične ćelije u ispitivanim perovskitskim fazama, posledica je različitog sadržaja itrijuma u strukturi.

Jonski radijus za  $\text{Ca}^{2+}$  u koordinaciji XII iznosi 1.34 Å, dok je za  $\text{Y}^{3+}$  u koordinaciji VIII ova vrednost 1,019 Å (Shannon 1976). Kada umesto većeg  $\text{Ca}^{2+}$  u strukturu perovskita uđe manji katjon  $\text{Y}^{3+}$  neočekivano dolazi do povećanja parametara  $a$  samim tim i zapremine jedinične ćelije. Delimična zamena dvovalentnog kalcijuma sa trovalentnim itrijumom uravnotežena je redukcijom četverovalentog u trovalentni mangan i formiranjem kiseoničnih vakancija. Povećanje parametara jedinične ćelije je ustvari posledica promene valentnog stanja mangana, gde manji  $\text{Mn}^{4+}$ , čiji je jonski radijus 0,53 Å za koordinaciju VI, redukcijom prelazi u katjon  $\text{Mn}^{3+}$  sa jonskim radijusom 0,645 Å u istoj koordinaciji. Kao rezultat javlja se porast parametara jedinične ćelije iako je dopirajući katjon manjeg radijusa. Efekat dopiranja može se predstaviti formulom  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_x^{3+}\text{O}_3$  odakle se vidi da je količina  $\text{Mn}^{3+}$  u strukturi direktno zavisna od koncentracije itrijuma kao dopirajućeg katjona. Prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  je odgovorno za mnoge interesantne osobine  $\text{CaMnO}_3$  dopiranog trovalentnim elementima (poglavlje 2.3.).

Jedan od rezultata Ritveldove analize su i utučnjeni faktori zauzeća za Ca i Y, koji ukazuju na sadržaj istih u strukturi (Tabela 6). Na osnovu utučnjenih okupacionih faktora perovskitska faza u uzorku Ca95 ima sastav  $\text{Ca}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{MnO}_3$ , dok je sastav perovskitskih faza u uzorcima Ca85, Ca75, Ca50 i Ca25 redom  $\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,54}\text{Y}_{0,46}\text{MnO}_3$  i  $\text{Ca}_{0,30}\text{Y}_{0,70}\text{MnO}_3$ . Ovako dobijen sastav ispitivanih perovskitskih faza blizak je predviđenom nominalnom sastavu.

**Tabela 6.** Rezultati Ritveldove analize: nominalni i utučnjavanjem dobijeni fazni sastav, sadržaj druge faze i utučnjeni strukturni parametri za ispitivane perovskitske faze

Uzorak	Ca100	Ca95	Ca85	Ca75	Ca50	Ca25	
Nom. sastav	CaMnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,95</sub> Y <sub>0,05</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,5</sub> Y <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,25</sub> Y <sub>0,75</sub> MnO <sub>3</sub>	
% faze II	5,8(1) CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1(1) CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	4,4(2) CaMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,0(3) YMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
<i>a</i> (Å)	5,2808(3)	5,3057(2)	5,3324(2)	5,3598(2)	5,4744(2)	5,6088(3)	
<i>b</i> (Å)	7,4591(7)	7,4701(4)	7,4786(3)	7,4812(3)	7,4495(2)	7,4437(4)	
<i>c</i> (Å)	5,2743(5)	5,2805(3)	5,2882(2)	5,3004(3)	5,3093(2)	5,2832(3)	
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	207,75(3)	209,29(2)	210,89(2)	212,53(3)	216,53(2)	220,57(2)	
<i>b</i> /√2	5,2744	5,2822	5,2882	5,2900	5,2677	5,2635	
$(a+b/\sqrt{2}+c)/3$	<5,2765>	<5,2895>	<5,2990>	<5,3167>	<5,3505>	<5,3852>	
Tip	<i>O</i> tip	<i>O</i> tip	<i>O</i> tip	<i>O</i> tip	<i>O</i> tip	<i>O</i> tip	
Faktori zauzeća		0,470(3) 0,030(3)	0,426(3) 0,074(3)	0,389(3) 0,111(3)	0,271(6) 0,229(6)	0,15(1) 0,35(1)	
Sastav iz faktora zauzeća	CaMnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,94</sub> Y <sub>0,06</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,78</sub> Y <sub>0,22</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,54</sub> Y <sub>0,46</sub> MnO <sub>3</sub>	Ca <sub>0,3</sub> Y <sub>0,7</sub> MnO <sub>3</sub>	
Ca	<i>x</i>	0,037(1)	0,0325(7)	0,0388(5)	0,0413(5)	0,0547(4)	0,0676(6)
	<i>y</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	<i>z</i>	0,001(4)	-0,010(2)	-0,007(2)	-0,009(1)	-0,0118(7)	-0,0128(9)
Mn	<i>x</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>y</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>z</i>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
O1	<i>x</i>	0,489(3)	0,490(3)	0,4839(2)	0,486(2)	0,466(2)	0,473(3)
	<i>y</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	<i>z</i>	-0,064(5)	0,071(5)	0,067(3)	0,074(3)	0,099(3)	0,102(3)
O2	<i>x</i>	0,214(2)	0,287(3)	0,291(2)	0,299(2)	0,291(2)	0,290(2)
	<i>y</i>	-0,043(3)	0,029(3)	0,036(2)	0,034(2)	0,045(1)	0,051(2)
	<i>z</i>	2(2)	-0,286(3)	-0,289(2)	-0,291(2)	-0,293(2)	-0,293(2)



**Slika 16.** Uticaj itrijuma na parametre i zapreminu jedinične ćelije Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskita: *a* (□), *b* (▲), *c* (◆) i *V* (●)

Ako se razmotre hemijska i geometrijska ograničenja u teseralnom perovskitu bez vakancija koji ima nominalni sastav, npr.  $\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mn}^{4+}_{0,5}\text{Mn}^{3+}_{0,5}\text{O}_3$ , A–O veze treba da su  $(1,34 \times 0,5 + 1,019 \times 0,5 + 1,4)$  2,580 Å ( $s_{ij} = 0,22$  v.u.), a Mn–O veze  $(0,53 \times 0,5 + 0,645 \times 0,5 + 1,4)$  1,988 Å ( $s_{ij} = 0,33$  v.u.). A–O veze definišu parametar  $a$  kao:  $\sqrt{2} \times 2,580 = 3,649$  Å, a Mn–O veze kao:  $2 \times 1,965 = 3,976$  Å. Realna teseralna struktura treba da ima parametar  $a$  jednak srednjoj vrednosti, tj.  $\langle 3,813 \rangle$  Å što znači da se A–O veze moraju produžiti, a Mn–O veze skratiti. Pošto je realna struktura rombična, to znači da parametri  $a$  i  $c$  rombične jedinične ćelije treba da imaju vrednosti oko  $(\sqrt{2} \times 3,813)$  5,392 Å, što je upravo srednja vrednost parametra jedinične ćelije kod perovskitske faze u uzorku  $\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mn}^{4+}_{0,5}\text{Mn}^{3+}_{0,5}\text{O}_3$   $((5,4744 + 5,3093)/2 = 5,392)$ .

Izmerene vrednosti za srednje dužine parametara rombične jedinične ćelije su  $\langle 5,2765 \rangle$  za Ca100,  $\langle 5,2895 \rangle$  za Ca95,  $\langle 5,2990 \rangle$  za Ca85,  $\langle 5,3167 \rangle$  za Ca75,  $\langle 5,3505 \rangle$  za Ca50 i  $\langle 5,3852 \rangle$  za Ca25 (tabela 6). One imaju očekivani porast sa porastom sadržaja itrijuma. Iz ove analize, može se zaključiti da je osnovni mehanizam, koji doprinosi povećanju parametara rešetke sa povećanjem sadržaja Y u strukturi, redukcija  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ . Taj mehanizam dovodi do deformacija A–O i B–O veza.

#### 4.1.2.1. Međuatomska rastojanja i uglovi

Analizirane su dužine veze A–O i Mn–O, kao i uglovi Mn–O1–Mn i Mn–O2–Mn za sve uzorke. Promena valentnog stanja mangana, koji je u oktaedarskoj koordinaciji kiseonika može se analizirati praćenjem promene srednje vrednosti za dužinu veze  $\langle \text{Mn–O} \rangle$  (Tabela 7). Na osnovu literature (Aliaga i dr., 2001), srednja vrednost dužine veze  $\langle \text{Mn–O} \rangle$  u nedopiranom  $\text{CaMnO}_3$  iznosi 1,899 Å, dok je u uzorku Ca100 ova vrednost 1,907 Å. Ovo ukazuje na prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  čak i u nedopiranom  $\text{CaMnO}_3$ , što je najverovatnije posledica prisustva kiseoničnih vakancija. Na pojavu kiseoničnih vakancija utiče izabrana metoda i uslovi sinteze. Sa porastom sadržaja itrijuma u strukturi, povećava se i vrednost srednje dužine veze i

kreće se u rasponu od 1,904 Å u uzorku Ca95 do 1,974 Å za perovskitsku fazu u uzorku Ca25 kod koje je najveći sadržaj  $Y^{3+}$ , odnosno  $Mn^{3+}$ .

Za položaj *A* u koji mogu da uđu Ca ili Y, vrednosti za dužine veze date su u tabeli 8. Posmatrana je dužina veze katjona *A* sa 12 najbližih atoma O i izračunata njena srednja vrednost,  $\langle A^{XII}-O^{VI} \rangle_{izmereno}$  kao i srednja vrednost iz jonskih radijusa,  $\langle A^{XII}-O^{VI} \rangle_{izračunato}$ .

**Tabela 7.** Vrednosti za dužine veza Mn–O (Å) i uglove (°)

Perovskit	Ca100	Ca95	Ca85	Ca75	Ca50	Ca25
<i>B</i> –O1 × 2	2×1,896(5)	2×1,906(6)	2×1,905(3)	2×1,912(4)	2×1,944(5)	2×1,943(5)
<i>B</i> –O2 × 2	2×1,906(1)	2×1,899(2)	2×1,910(1)	2×1,900(1)	2×1,960(9)	2×1,982(1)
<i>B</i> –O2 × 2	2×1,896(5)	2×1,906(2)	2×1,930(1)	2×1,963(1)	2×1,964(9)	2×1,995(1)
$\langle Mn-O \rangle$	1,907	1,904	1,915	1,925	1,956	1,974
$(B^{VI}-O)_{izr.}$	1,930	1,936	1,947	1,959	1,988	2,016
O2–Mn–O2	87,44(1)	88,502(9)	88,69(1)	91,19(2)	91,31(5)	90,4(8)
Mn–O1–Mn	159,22	157,13	157,551	156,048	146,341	146,529
Mn–O2–Mn	154,26	158,72	155,60	154,95	152,470	151,31

**Tabela 8.** Dužina veza A–O (Å) u perovskitskim fazama ispitivanih uzoraka

	Ca100	Ca95	Ca85	Ca75	Ca50	Ca25
A–O2 × 2	2,53(3)	2,36(2)	2,341(1)	2,329(1)	2,344(9)	2,384(1)
A–O2 × 2	2,63(3)	2,58(2)	2,570(1)	2,596(1)	2,495(9)	2,438(1)
A–O2 × 2	3,16(3)	2,58(3)	2,591(1)	2,568(1)	2,627(9)	2,646(1)
A–O2 × 2	2,32(2)	3,11(2)	3,179(1)	3,220(1)	3,320(9)	3,411(1)
A–O1	2,98(4)	2,33(3)	2,346(2)	2,324(2)	2,245(2)	2,234(2)
A–O1	2,916(2)	2,465(2)	2,402(1)	2,426(1)	2,327(1)	2,353(2)
A–O1	2,32(4)	2,97(3)	2,976(2)	3,009(2)	3,155(2)	3,158(2)
A–O1	2,410(2)	2,910(1)	2,988(1)	3,007(1)	3,276(1)	3,390(2)
$\langle A^{XII}-O^{VI} \rangle_{izm.}$	<b>2,659</b>	<b>2,662</b>	<b>2,673</b>	<b>2,683</b>	<b>2,715</b>	<b>2,741</b>
$\langle A^{VIII/X}-O^{VI} \rangle_{izm.}$		(X) 2,572	(X) 2,572	(X) 2,576	(VIII) 2,465	(VIII) 2,475
$\langle A^{XII}-O^{VI} \rangle_{izr.}$	2,740	2,724	2,692	2,660	2,580	2,499
Najkraće rastojanje A–B	3,231(2)	3,105(2)	3,090(2)	3,089(2)	3,068(2)	3,058(2)

Srednja dužina veze A–O kreće se u rasponu 2,659 - 2,741, i raste sa porastom sadržaja Y u strukturi. Vrednosti izračunate iz jonskih radijusa (Shannon, 1976) za mešoviti položaj A, kreću se u intervalu od 2,740 za CaMnO<sub>3</sub> do 2,499 za uzorak sa najvećim sadržajem itrijuma, Ca25. Za očekivati je da će i izmerene vrednosti dužine veza A–O opadati sa sadržajem itrijuma u strukturi. S obzirom da to nije slučaj, razlog za primećeni porast je što se za sve ispitivane perovskitske faze katjon A posmatra u koordinaciji XII. Do smanjenja koordinacionog broja dolazi, jer se neki anjoni previše udaljavaju od katjona A i ne mogu se više posmatrati kao deo koordinacione sfere. U prostornoj grupi *Pnma* moguća su pomeranja katjona A iz njegovog idealnog položaja, a da se pri tom ne narušava struktura. U zavisnosti od sistema naginjanja, koordinacioni broj može se smanjiti do vrednosti X, IX, VIII (Mitchell 2002).

Koordinacioni broj katjona u položaju  $A$  za većinu rombičnih perovskita bolje je posmatrati kao VIII ili VIII + IV. Osam kraćih veza  $A-O$  obrazuju antiprizmu u prvoj koordinacionoj sferi, dok su u drugoj koordinacionoj sferi još četiri duže veze  $A-O$ . Analiza dužina veza u perovskitskim fazama svih ispitivanih uzoraka (osim kod Ca100) pokazuje da katjon  $B$  ulazi u drugu koordinacionu sferu katjona  $A$ , tako da je veza  $A-B$  kraća od nekih  $A-O$  veza (Tabela 8). Ukoliko za određivanje koordinacionog broja primenimo kriterijum da dužina veze  $A-B$  razdvaja prvu i drugu koordinacionu sferu, onda je koordinacioni broj katjona  $A$  u perovskitu iz Ca100 uzorka XII. U uzorcima Ca95, Ca85 i Ca75 katjon  $A$  koordinisan je sa 10 atoma kiseonika. Sa daljim porastom sadržaja itrijuma, katjon  $B$  se približava još bliže koordinacionoj sferi katjona  $A$ , te još više dolazi do izražaja razlika u dužini između najduže  $A-O$  veze i rastojanja  $A-B$ . Kao rezultat toga, koordinacija katjona  $A$  u perovskitima iz Ca50 i Ca25 uzoraka snižava se do VIII i izračunate dužine veza imaju realnije vrednosti ( $\langle A^{VIII} - O^{VI} \rangle_{izm}$ ) (Zagorac i dr., 2014a). Na ovaj način izmerene vrednosti u skladu su sa izračunatim. Interesantno je naglasiti da su sve eksperimentalno dobijene srednje dužine veza  $A-O$  kraće od vrednosti izračunatih iz jonskih radijusa, kada se u obzir uzme i koordinacija manja od XII, što ukazuje na moguće prisustvo vakancija.

Analiziran je i uticaj koncentracije dopanta na deformaciju  $MnO_6$  oktaedara. Prisustvo  $Mn^{3+}$  izaziva pojavu Jan-Telerovog efekta. On se ispoljava deformacijom oktaedara u kojem se formiraju veze  $Mn-O$  različite dužine. Pri tome se u ravni  $ac$  nalaze dve kratke i dve duge veze  $[Mn-O(2)]$ , dok su veze srednje dužine  $[Mn-O(1)]$  usmerene u pravcu ose  $b$ . Parametar koji definiše distorziju  $MnO_6$  oktaedara  $\Delta$ , definisao je Shannon 1976 i dat je sledećom jednačinom:

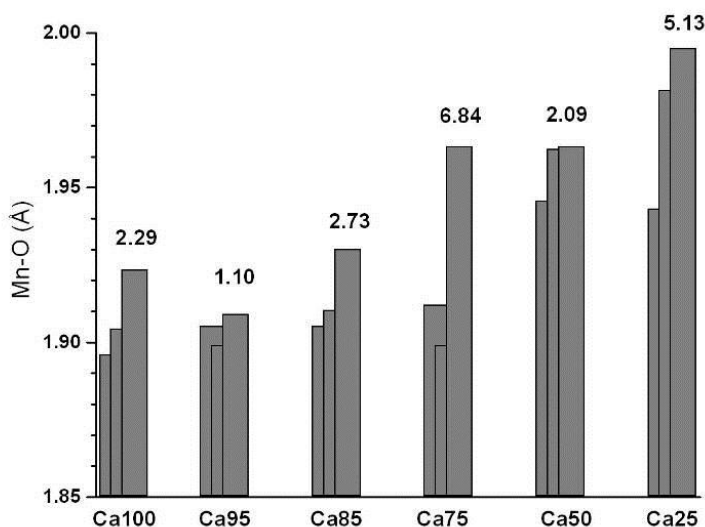
$$\Delta = 1/n \sum \{(r_i - r/r)^2 \times 10^3\} \quad (44)$$

gde je:  $r$  - srednja vrednost dužine veze  $\langle Mn-O \rangle$ , a pojedinačne vrednosti dužine veze  $Mn-O$  označene su sa  $r_i$ .

Da je došlo do promene valentnog stanja  $Mn^{4+}$ , tj. delimične redukcije do  $Mn^{3+}$  ukazuju i pojedinačne dužine veza  $Mn-O$ . Poređenjem veza u oktaedru može se

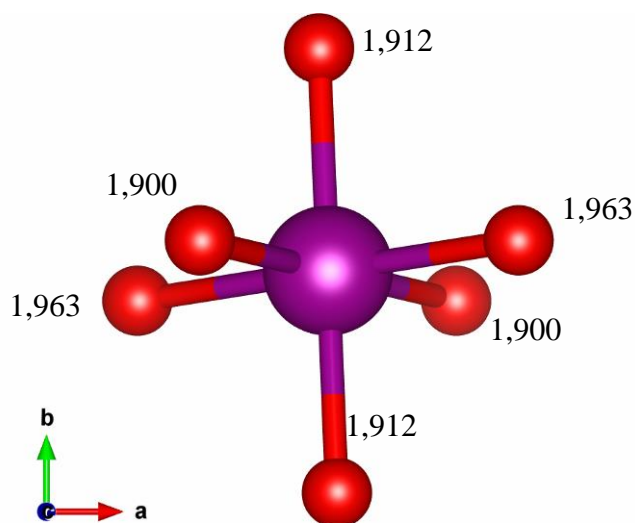


primetiti Jan-Telerov efekat. Analiziran je uticaj dopiranja na deformaciju oktaedarskog okruženja Mn. Dužine veza Mn–O za sve ispitivane perovskitske faze prikazane su na slici 18. Dužina prvog tzv. bara odnosi se na Mn–O1 dužinu veze, koja je usmerena u pravcu kristalografske *b* ose. Drugi i treći bar odgovaraju Mn–O2 dužinama veze, koje leže u kristalografskoj *ac* ravni. Iz tabele 7 i slike 17, jasno se vidi da se u zavisnosti od pravca u oktaedru razlikuju dužine veza Mn–O, usled čega je koordinacioni poliedar oko Mn deformisan. Na slici su date i vrednosti parametra distorzije oktaedara,  $\Delta$ . Vrednost ovog parametra ukazuje na najveći stepen distorzije oktaedara usled Jan-Telerovog efekta u perovskitskoj fazi iz Ca75 uzorka (slika 18). Oktaedri su deformisani, čak i u  $\text{CaMnO}_3$ . Iako su male, deformacije oktaedara u  $\text{CaMnO}_3$  ukazuju na verovatno prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  u položaju *B*, što kao posledicu može da ima pojavu kiseoničnih vakancija. Naši rezultati su pokazali da  $\text{CaMnO}_3$  treba posmatrati kao nestehiometrijsku fazu  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , što je bio zaključak i ranijih istraživanja (Melo Jorge i dr., 2001).



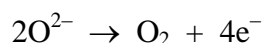
**Slika 17.** Dužine veza Mn–O u oktaedrima  $\text{MnO}_6$  za ispitivane uzorke.

Dužina prvog bara odnosi se na Mn–O1 dužinu veze, koja je usmerena u pravcu kristalografske *b* ose. Drugi i treći bar odgovaraju Mn–O2 dužinama veze, koje leže u kristalografskoj *ac* ravni



**Slika 18.** Deformisani oktaedar  $\text{MnO}_6$  u uzorku  $\text{Ca}_75$   
usled Jan-Telerovog efekta

Poznato je da je izvestan broj oksida podložan redukciji na visokim temperaturama, posebno pri zagrevanju u redukcionoj atmosferi, što je praćeno gubitkom kiseonika sa nastankom anjonskih vakancija. Proces se može predstaviti jednačinom:

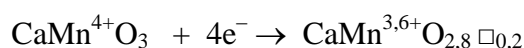


a oslobođeni elektroni ulaze u strukturu dajući mešovito valentno stanje nekog prelaznog elementa. Nastali materijali su često poluprovodnici ili metali. U istom procesu, redukuje se mangan što se može predstaviti izrazom:



gde:  $\square$  - označava vakanciju. U opštem slučaju broj upražnjenih kiseoničnih mesta dvostruko je manji od broja redukovanih atoma mangana.

Ako je mangan u mešovitom valentnom stanju, onda se rezultat mehanizma istovremenog formiranja kiseoničnih vakancija i redukcije mangana može predstaviti kao:



Prisustvo vakancija skraćuje veze katjon-anjon i povećati vrednosti za sume valenci veza, dok će redukcija mangana delovati obrnuto, produžuje veze Mn–O u oktaedrima.

U sistemu  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  u ravni *ac* nalaze se najduža i najkraća veza Mn–O, a u pravcu ose *b* ima srednju vrednost. Sa porastom sadržaja Y, povećava se dužina veze u pravcu ose *b*, kao i razlika između najkraće i najduže veze u oktaedru.

Promene u vrednostima uglova odražavaju strukturne promene usled naginjanja oktaedara. Uglovi Mn–O1–Mn i Mn–O2–Mn kod perovskita sa teseralnom simetrijom imaju vrednost 180°. Kao rezultat naginjanja oktaedara oko sve tri kristalografske ose, uglovi Mn–O1–Mn i Mn–O2–Mn u ispitivanim perovskitskim fazama razlikuju se od 180° (tabela 7). Ugao Mn–O1–Mn, koji ukazuje na vrednost naginjanja oko kristalografske ose *b* sa porastom sadržaja itrijuma u strukturi sve više se razlikuje od 180°. Naginjanje  $\text{BO}_6$  oktaedara dovodi i do deformacije  $\text{AO}_{12}$  poliedara ili čak do sniženja koordinacije oko katjona u kristalografskom položaju A.

#### 4.1.2.2. Valenca veze

Analiza valenci veza urađena je za svih šest sintetisanih perovskita (tabele 9 i 10) koristeći formule (28) i (29).

U opštem slučaju, ako je suma  $\Sigma s_{ij}$  nekog jona veća od oksidacionog broja  $V_i$  to znači da su veze sa tim jonom kraće od uobičajenih, a ako je suma  $\Sigma s_{ij}$  manja od oksidacionog broja to znači da su veze duže od očekivanih.

Izračunate valence veza date su u tabelama 9 i 10. Prilikom računanja valenci veza za katjon u položaju A, uzet je koordinacioni broj XII. Suma valenci veza je za  $\text{Ca}^{2+}$  veća od njegovog formalnog naelektrisanja 2+ u svim uzorcima, čak i u nedopiranom perovskitu. U uzorku Ca25, gde je najveći sadržaj itrijuma, ova suma iznosi 2,726. Očekuje se da će suma valenci veza  $\Sigma s_{ij}$  biti jednaka formalnom naelektrisanju katjona u položaju A i B. Na primer, za perovskitsku fazu u uzorku

Ca50 odredili smo sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  utačnjavanjem okupacionih faktora na osnovu kojih možemo izračunati formalno naelektrisanje položaja *A* sabiranjem pojedinačnih valenci veza kao:  $x\Sigma s_{\text{Ca}}+(1-x)\Sigma s_{\text{Y}} = 0,542 \times 2,521 + 0,458 \times 2,901 = 2,695 \text{ \AA}$ . Za računanje očekivanog formalnog naelektrisanja položaja *A* za kalcijum uzimamo naelektrisanje 2+ a za itrijum 3+ i njihov odnos dobijen utačnjavanjem okupacionih faktora. Za perovskitsku fazu u uzorku Ca50 očekivano formalno naelektrisanje je 2,458. Kod nedopiranog perovskita u Ca100 uzorku suma valenci veza je veća (> 20 %) od očekivanog formalnog naelektrisanja +2. Razlog za ovo su skraćene veze Ca–O1 i Ca–O2.

Iz tabela 9 i 10 se vidi da A–O veze duže od 3 Å, veoma malo doprinose sumi valenci veza. Ukoliko kiseonike koji su od katjona *A* udaljeni više od 3 Å posmatramo van koordinacione sfere onda je koordinacioni broj katjona u položaju *A* u perovskitskim fazama u uzorcima Ca100, Ca95 i Ca85 jednak X, a u uzorcima Ca75, Ca50 i Ca25 VIII.

Suma valenci veza u dobrom je slaganju sa formalnim naelektrisanjem za katjone u položaju *B* za sve uzorke. Prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  u dopiranim perovskitima smanjuje valentno stanje mangana (tabele 9 i 10).

Očekuje se da suma  $\Sigma s_{ij}$  bude jednaka 2 za kiseonike, a za katjone u položajima *A* i *B* njihovom formalnom naelektrisanju. U oba katjonska položaja dopiranih perovskita, nalaze se po dva katjona:  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$  u položaju *A*, a  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  u položaju *B*. Zato je suma  $\Sigma s_{ij}$  u *A*-položaju  $x\Sigma s_{\text{Ca}}+(1-x)\Sigma s_{\text{Y}}$ , gde je  $x$  zastupljenost katjona  $\text{Ca}^{2+}$ , a  $1-x$  zastupljenost katjona  $\text{Y}^{3+}$ . Suma  $\Sigma s_{\text{Ca}}$  izračunava se tako da se u jednačinu (28) uvrsti  $R_0$  za jon  $\text{Ca}^{2+}$ , a zatim se za ista rastojanja uvrsti  $R_0$  za katjon  $\text{Y}^{3+}$  i izračuna  $\Sigma s_{\text{RE}}$ . Slično se izračunava suma  $\Sigma s_{ij}$  za *B*-položaj.

U nedopiranom perovskitu  $\text{CaMnO}_3$  katjon  $\text{Ca}^{2+}$  i kiseonik O1 nisu idealno vezani i imaju znatno veću sumu valenci veza (> 20 %) od očekivane vrednosti 2, što je posledica kratkih veza Ca–O1. Na osnovu hemijskih i geometrijskih ograničenja, skraćenje se i očekivalo, ali ne samo Ca–O1 veza, već i Ca–O2 veza. Sume valenci

veza za katjon *B* imaju očekivane vrednosti oko 4, što govori da u ovom delu strukture nema većih deformacija.

U svim dopiranim perovskitima suma valenci veza za katjone u položaju *A* veća je od očekivane, a razlika je najmanja u uzorku Ca25. Treba napomenuti da su valence veza za sve uzorke računane uzimajući u obzir koordinacioni broj XII za katjone u položaju *A*.

U položaj *B* ulazi veći katjon  $Mn^{3+}$  na mesto manjeg  $Mn^{4+}$ , a suma valenci veza za katjon *B* ima ima vrednosti u skladu sa očekivanim.

**Tabela 9.** Izabrane dužine veza i uglovi za ispitivane perovskite

	Ca100		Ca95			Ca85		
	Ca <sup>2+</sup>		Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>		
2 × Ca-O2	2,53(3)	0,218	2,36(2)	0,346	0,398	2,341(1)	0,365	0,420
2 × Ca-O2	2,63(3)	0,167	2,58(2)	0,191	0,220	2,570(1)	0,196	0,225
2 × Ca-O2	3,16(3)	0,039	2,58(3)	0,191	0,220	2,591(1)	0,185	0,213
2 × Ca-O2	2,32(2)	0,385	3,11(2)	0,046	0,052	3,179(1)	0,038	0,043
Ca-O1	2,98(4)	0,065	2,33(3)	0,375	0,431	2,346(2)	0,361	0,416
Ca-O1	2,916(2)	0,078	2,465(2)	0,257	0,296	2,402(1)	0,309	0,355
Ca-O1	2,32(4)	0,385	2,97(3)	0,066	0,077	2,976(2)	0,065	0,075
Ca-O1	2,410(2)	0,302	2,910(1)	0,078	0,090	2,988(1)	0,063	0,073
< Ca-O >	<b>2,659</b>		<b>2,662</b>			<b>2,673</b>		
FC. Ca <sup>2+</sup> , Y <sup>3+</sup>		2,448		2,324	2,674		2,366	2,721
FC. site A		<b>2,448</b>		<b>2,345</b>			<b>2,419</b>	
Exp. FC.		<b>2</b>		<b>2,06</b>			<b>2,148</b>	
2 × Mn-O2	1,920(1)	0,631	1,899(2)	0,674	0,687	1,910(1)	0,654	0,666
2 × Mn-O2	1,906(1)	0,664	1,909(2)	0,653	0,675	1,930(1)	0,620	0,631
2 × Mn-O1	1,896(5)	0,680	1,906(6)	0,656	0,668	1,905(3)	0,663	0,675
< Mn-O >	<b>1,907</b>		<b>1,904</b>			<b>1,915</b>		
FC. Mn <sup>4+</sup> Mn <sup>3+</sup>		3,95		3,966	4,06		3,874	3,944
FC. site B		3,95		3,99			3,884	
Exp. FC.		4,00		3,94			3,852	

**Tabela 10.** Izabrane dužine veza i uglovi za ispitivane perovskite

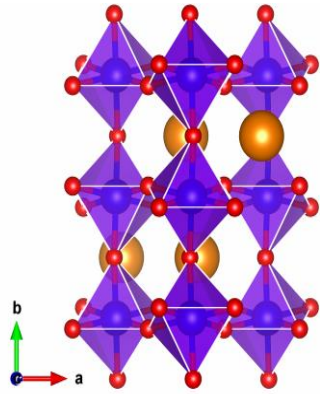
	Ca75			Ca50			Ca25		
	Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>		Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>		Ca <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	
2 × Ca-O2	2,329(1)	0,374	0,430	2,344(9)	0,366	0,422	2,384(1)	0,324	0,373
2 × Ca-O2	2,596(1)	0,183	0,210	2,495(9)	0,241	0,277	2,438(1)	0,280	0,322
2 × Ca-O2	2,568(1)	0,197	0,227	2,627(9)	0,166	0,192	2,646(1)	0,160	0,184
2 × Ca-O2	3,220(1)	0,034	0,039	3,320(9)	0,026	0,029	3,411(1)	0,020	0,023
Ca-O1	2,324(2)	0,381	0,439	2,245(2)	0,475	0,546	2,353(2)	0,486	0,059
Ca-O1	2,426(1)	0,289	0,333	2,327(1)	0,379	0,436	3,158(2)	0,351	0,404
Ca-O1	3,009(2)	0,060	0,069	3,155(2)	0,040	0,046	3,390(2)	0,040	0,046
Ca-O1	3,007(1)	0,060	0,069	3,276(1)	0,029	0,033	<b>2,741</b>	0,021	0,025
< Ca-O >	<b>2,683</b>			<b>2,715</b>					
FC. Ca <sup>2+</sup> , Y <sup>3+</sup>		2,366	2,722		2,521	2,901		2,466	2,838
FC. site A		<b>2,444</b>			<b>2,695</b>			<b>2,726</b>	
Očekivane vrednosti		<b>2,22</b>			<b>2,458</b>			<b>2,70</b>	
2 × Mn-O2	1,900(1)	0,674	0,687	1,960(9)	0,568	0,579	1,982(1)	0,539	0,550
2 × Mn-O2	1,963(1)	0,562	0,573	1,964(9)	0,566	0,577	1,995(1)	0,520	0,530
2 × Mn-O1	1,912(4)	0,650	0,663	1,944(5)	0,605	0,594	1,943(5)	0,598	0,609
< Mn-O >	<b>1,925</b>			<b>1,956</b>			<b>1,974</b>		
FC. Mn <sup>4+</sup> Mn <sup>3+</sup>		3,772	3,846		3,478	3,5		3,314	3,378
FC. site B		3,788			3,488			3,359	
Exp. FC.		3,78			3,542			3,30	

#### 4.1.2.3. Naginjanje oktaedara

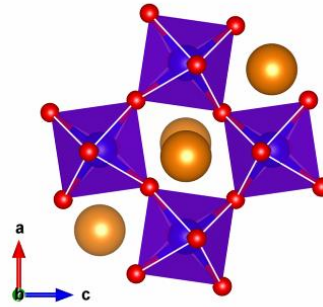
Rombična prostorna grupa  $Pnma$  (62) pripada  $a^-b^+a^-$  sistemu naginjanja oktaedara. To znači da se oktaedri naginju za istu vrednost ugla oko osa  $a$  i  $c$ , dok se ugao rotacije oko ose  $b$  razlikuje. Rotacije dva susedna oktaedra duž ose  $b$  uvek su u istom smeru, a duž osa  $a$  i  $c$  u suprotnom smeru (slika 5).

Promena uglova reprezentuje strukturne promene usled oktaedarskog naginjanja. Mreža oktaedara za perovskitske faze u svim ispitivanim uzorcima prikazana je na slici 19. Uz sliku mreže oktaedara u svim uzorcima označena je orijentacija radi lakšeg praćenja analiziranih uglova. U ravni  $ac$  leže kiseonici O2, a u pravcu ose  $b$  kiseonici O1. Uglovi Mn–O1–Mn i Mn–O2–Mn su kod teseralne perovskitske strukture  $180^\circ$ . Usled oktaedarskog naginjanja duž sve tri ose oni odstupaju od ove vrednosti. Ugao Mn–O1–Mn je ugao naginjanja oko ose  $b$  i kod ispitivanih perovskita ugao Mn–O1–Mn je najbliži  $180^\circ$  kod nedopiranog  $\text{CaMnO}_3$  perovskita u CM uzorku, a sa povećanjem sadržaja Y u strukturi sve više odstupa što ukazuje na znatnije naginjanje oktaedara (tabela 7). Ugao Mn–O2–Mn je ugao naginjanja oko ose  $a$  i oko ose  $c$  i raste sa porastom sadržaja dopanta u strukturi.



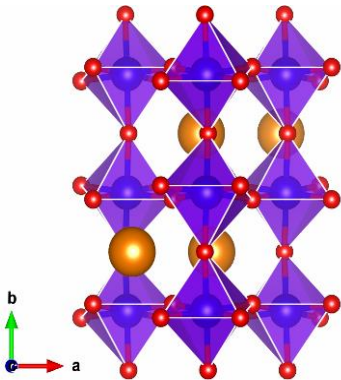


Ca100

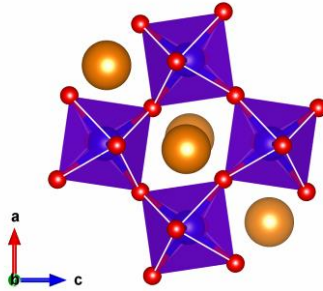


Mn–O1–Mn=159,22

Mn–O2–Mn=154,26

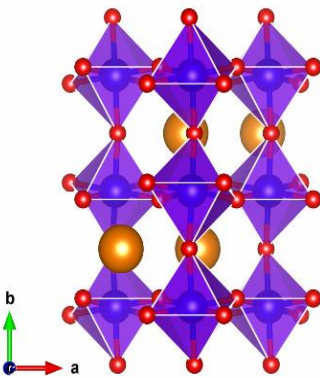


Ca95

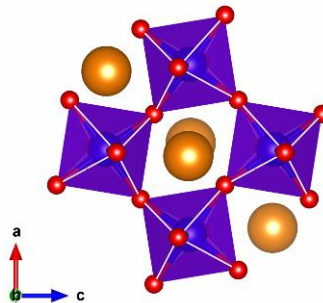


Mn–O1–Mn=157,13

Mn–O2–Mn=158,72

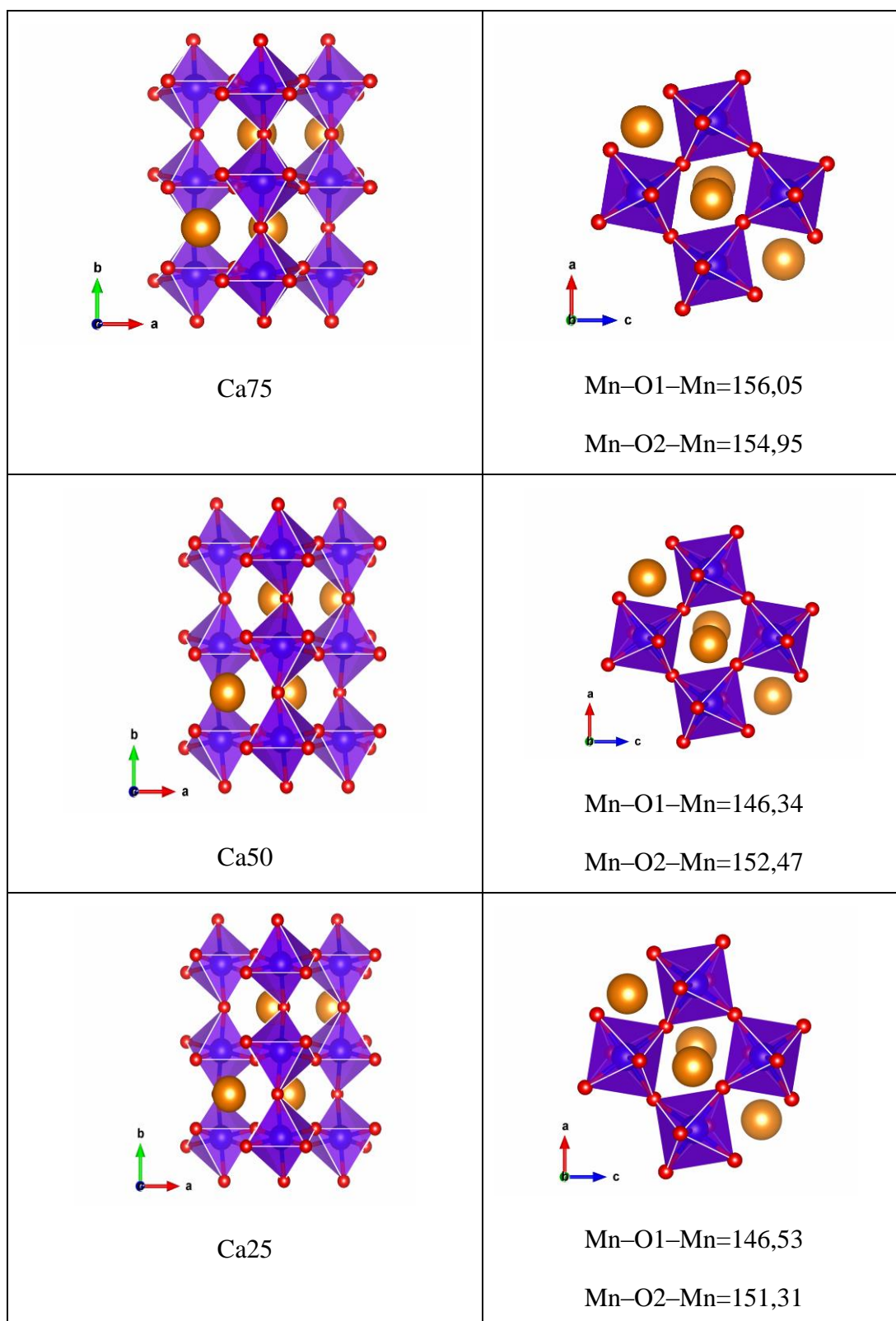


Ca85



Mn–O1–Mn=157,55

Mn–O2–Mn=155,60



**Slika 19.** Struktura ispitivanih perovskita u pravcu kristalografskih osa *c* (levo) i *b* (desno)

#### 4.1.2.4. Mikrostrukturni parametri

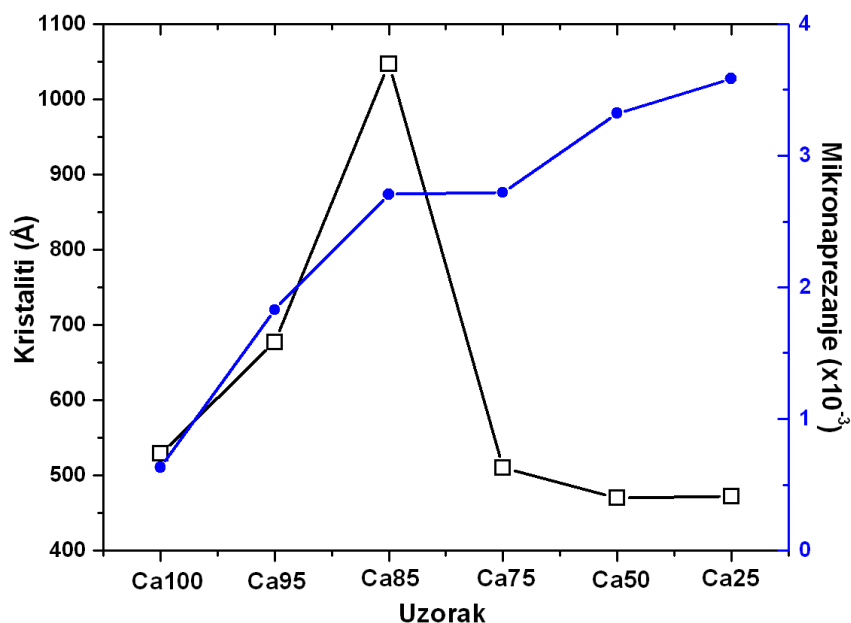
Kao standard za dobijanje instrumentalne funkcije, korišćen je CeO<sub>2</sub> žaren na vazduhu 1300 °C/2h.

Analizirano je širenje difrakcionih linija primenom Ritveld-ove metode i Varen-Averbah-ove procedure u cilju dobijanja veličine kristalita i vrednosti mikronaprezanja kristalne rešetke. Širenje difrakcionih linija usled veličine kristalita aproksimirano je Lorencovom funkcijom, a širenje usled mikronaprezanja Gausovom funkcijom. Konvolucija ove dve funkcije je Fojktova funkcija koja je aproksimirana sa Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (Young 1996) funkcijom. Na ovaj način dobijena je veličina kristalita od 450 do 1050 Å koja ukazuje da prahovi imaju nanometarsku veličinu čestica. Mikronaprezanje se povećava proporcionalno sa sadržajem itrijuma u strukturi (Tabela 11). Interesantno je da uzorci Ca50 i Ca25 pokazuju maksimalno mikronaprezanje i minimalnu veličinu kristalita.

Grafički prikaz zavisnosti mikrostrukturnih parametara od nominalnog sastava prahova dat je na slici 20.

**Tabela 11.** Veličina kristalita i mikronaprezanje.

Uzorak	Veličina kristalita [Å]	Mikronaprezanje ( $\times 10^{-3}$ )
Ca100	529(1)	0,633(1)
Ca95	677,4(9)	1,830(3)
Ca85	1047,2(9)	2,707(1)
Ca75	510(1)	2,7213(2)
Ca50	469,9(9)	3,322(5)
Ca25	472(1)	3,587(4)



**Slika 20.** Veličina kristalita (□) i mikronaprezanje (●) za ispitivane perovskitske faze

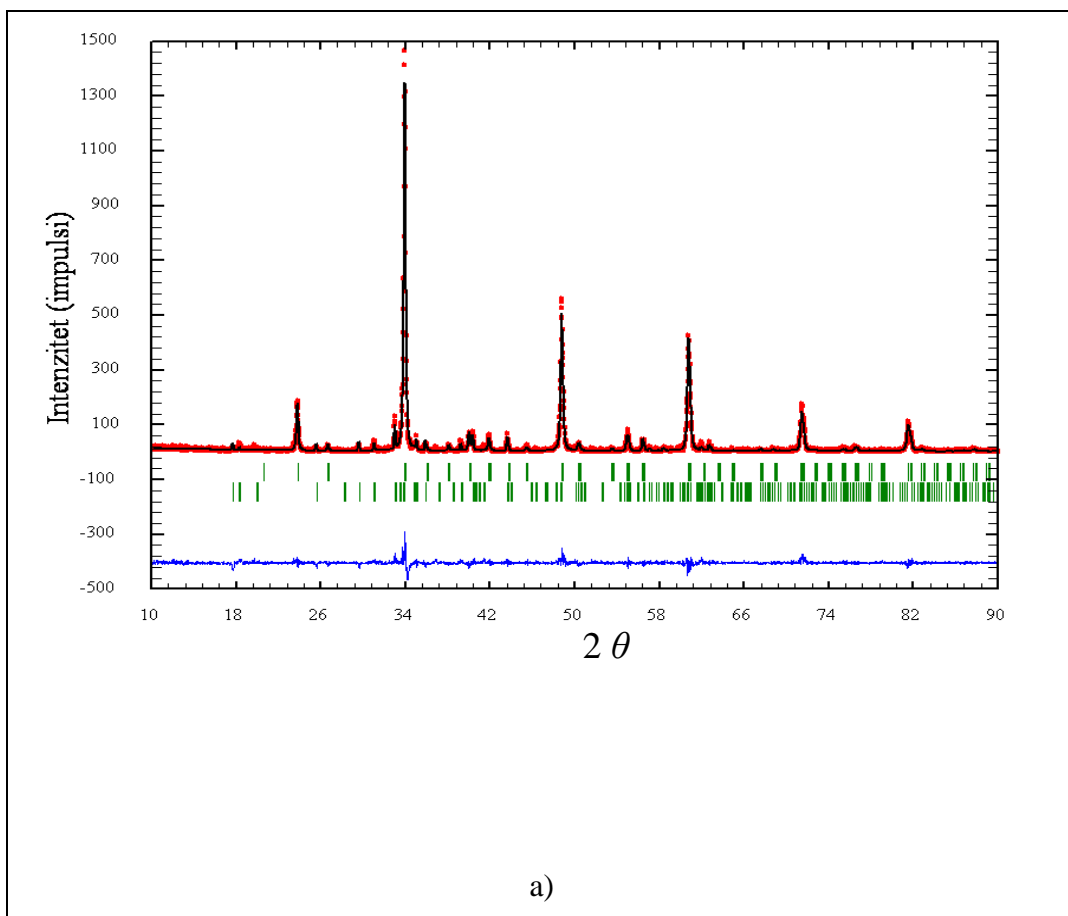
#### 4.1.2.5. Pokazatelji pouzdanosti utičnjavanja

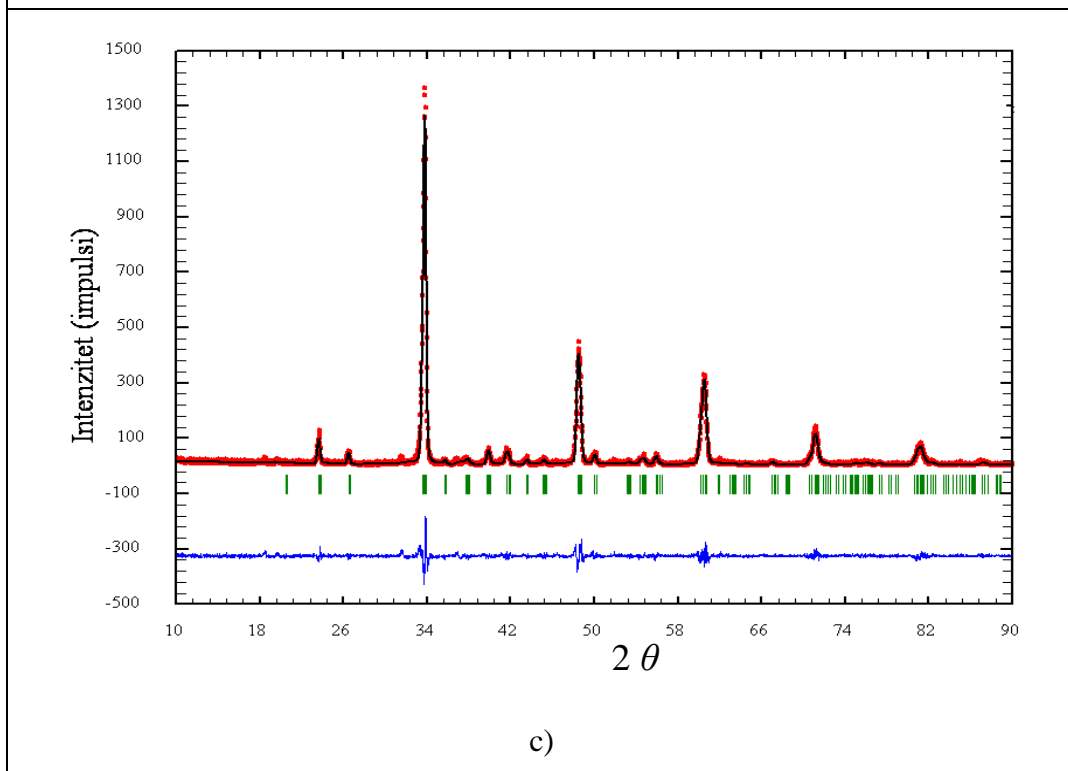
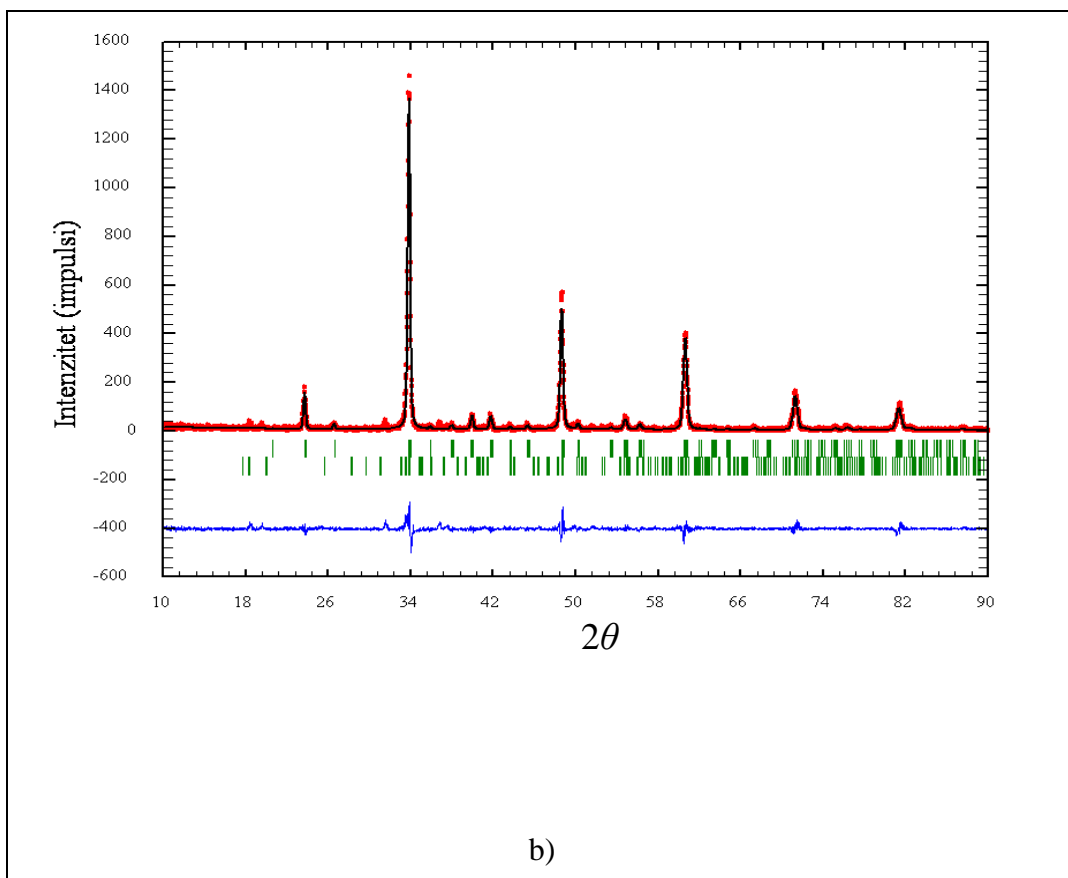
Vrednosti pokazatelja pouzdanosti za utičnjavane strukture date su u tabeli 12. Njihove vrednosti ukazuju na dobro utičnjene rezultate. Najbolje slaganje između teorijskog i eksperimentalnog difrakcionog profila za svaki ispitivani uzorak prikazano je na slici 21, gde su sve dozvoljene Bragove refleksije označene vertikalnim linijama. Poređenjem eksperimentalnog i teorijskog difrakcionog profila može se uočiti dobro slaganje.

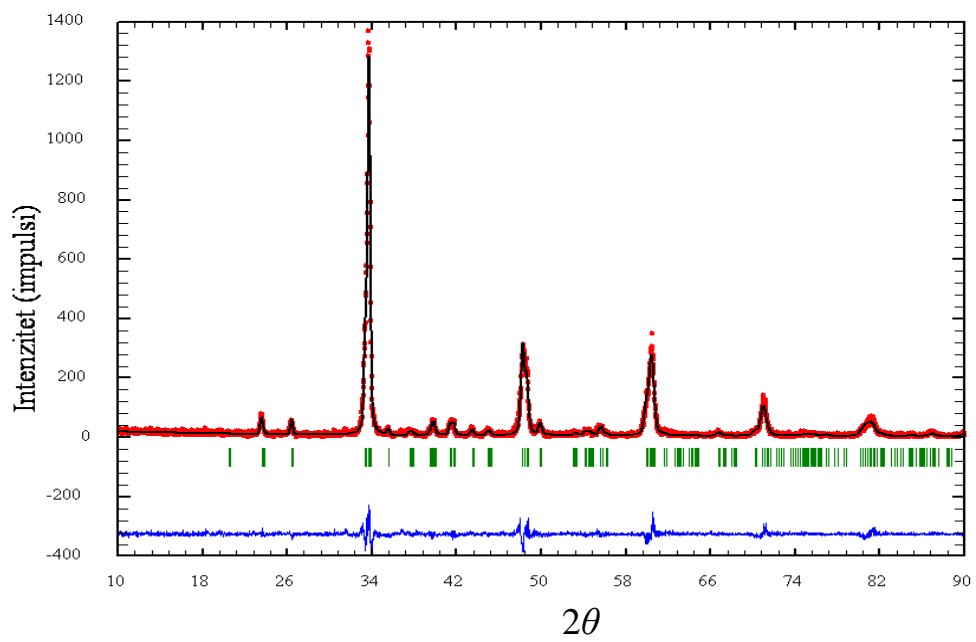
Vrednosti  $R_B$  i  $R_F$  date su samo za perovskitsku fazu u dvofaznim uzorcima. Ritveldovi dijagrami utičnjavanih faza pokazuju dobro slaganje eksperimentalnog i teorijskog difrakcionog profila.

**Tabela 12.** Pokazatelji pouzdanosti

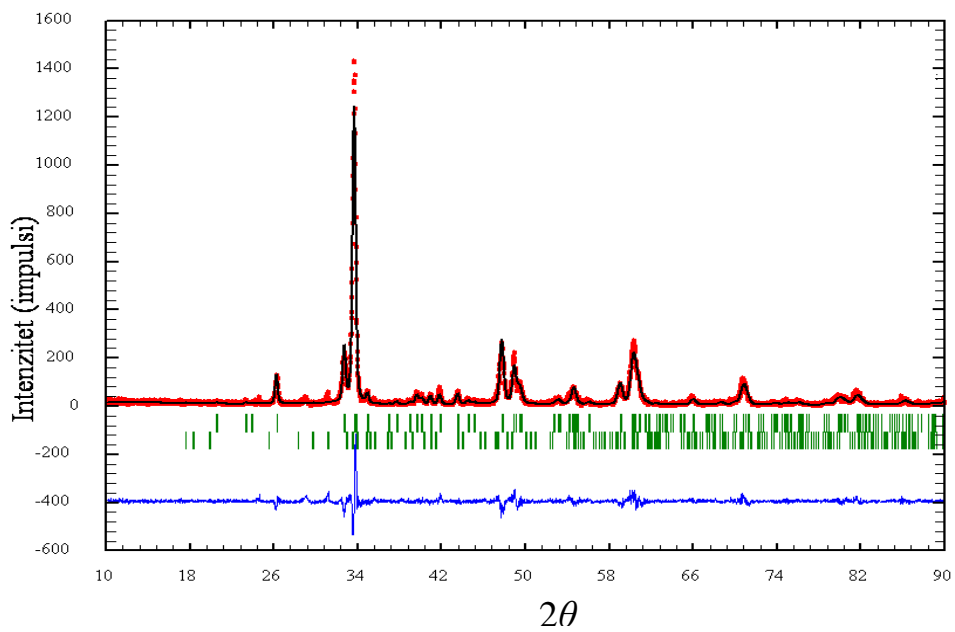
Uzorak		Ca100	Ca95	Ca85	Ca75	Ca50	Ca25	Y100
$R_B$		5,34	4,53	3,03	4,33	6,50	5,48	7,57
$R_F$		5,02	5,69	5,86	4,29	4,24	3,79	6,75
$R_{exp}$		21,6	20,4	25,03	23,72	17,7	20,54	19,2
$R_p$		23,6	27,0	24,0	22,5	25,4	24,0	21,7
$R_{wp}$		31,5	35,2	30,5	28,6	29,9	28,9	24,6
$Goff$		1,2	1,4	1,2	1,2	1,4	1,4	1,3
$Chi^2$		1,48	1,92	1,48	1,45	1,88	1,98	1,67
$DW-stat.$	$Očekivana$	1,9004	1,8995	1,6407	1,9038	1,9128	1,9042	1,9108
	$Dobijena$	1,5125	1,2384	1,8963	1,5299	1,1574	1,1142	1,2657





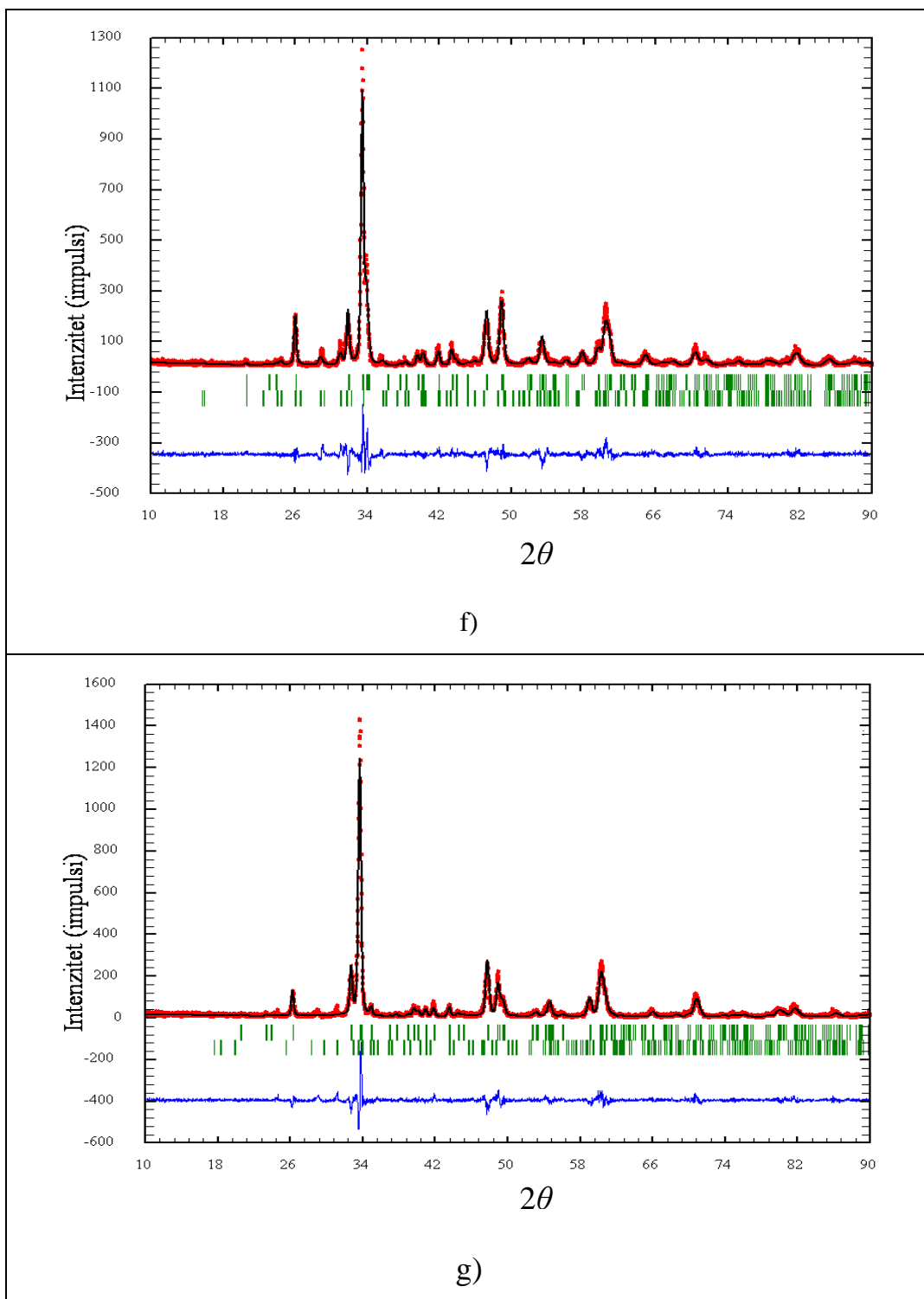


d)



e)





**Slika 21.** Ritveldov dijagram za:

a) Ca100; b) Ca95M; c) Ca85; d) Ca75; e) Ca50; f) Ca25 i g) Y100 uzorak

Vertikalne linije zelene boje označavaju položaje refleksija za prisutne faze. Izmereni intenziteti označeni su crvenom, a izračunati crnom bojom. Plava kriva na dnu svake figure predstavlja razliku između izmerenih i izračunatih intenziteta

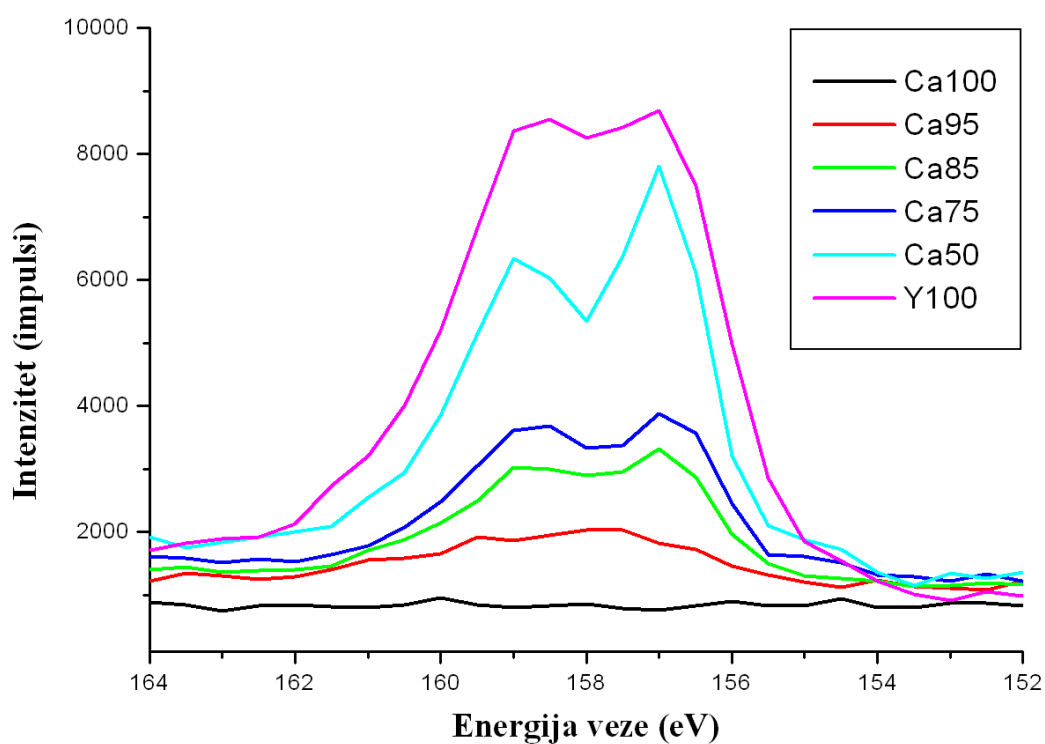
#### 4.1.3. Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS)

Primenom rendgenske fotoelektronske spektroskopije na osnovu energije veze odgovarajućeg atomskog nivoa, određuje se vrsta atoma. Nanoprahovi su analizirani pomenutom metodom, pre i nakon čišćenja metodom sputter-inga. Računanjem standardne atomske koncentracije, dobija se odnos svakog elementa u odnosu na ukupan sadržaj prisutnih elemenata. Intenziteti energija veze za Mn ( $3s$ ) elektrone suviše su slabi i ne mogu se koristiti za procenu odnosa koncentracija  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ . Mn ( $2p$ ) elektroni imaju iste energije veza u svim uzorcima, i stoga primenom ove metode, ne može se odrediti valentno stanje mangana u našim uzorcima. Energije veza za Mn ( $2s$ ) elektrone su preklopljene i na osnovu njih ne može se odrediti koliki je doprinos  $Mn^{4+}$  i  $Mn^{3+}$  ukupnom spektru. U svrhu praćenja koncentracije itrijuma u perovskitskim fazama sintetisanih uzoraka, izračunata je njegova atomska koncentracija pre i nakon sputter-inga (Tabela 13), osim u uzorku Ca25, čije obe faze sadrže itrijum. Spektri Y ( $3d$ ) elektrona, dobijeni rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, dati su na slici 22, a identifikovani su na osnovu referentnih vrednosti navedenih u literaturi (Moulder i dr., 1992). Sputter-ing može da uzrokuje pojavu razlike u hemijskom sastavu uzorka na njegovoj površini u odnosu na ostatak uzorka (Tabela 13). Iz tog razloga, hemijski sastav dobijen merenjem na sputerovanim uzorcima, ne odražava hemijski sastav uzoraka. Sadržaj itrijuma u ispitivanim nanoprahovima, određen je na osnovu merenja pre sputter-inga i dao nam je sledeće sastave:  $Ca_{0,92}Y_{0,08}MnO_3$  (Ca95);  $Ca_{0,81}Y_{0,19}MnO_3$  (Ca85);  $Ca_{0,76}Y_{0,24}MnO_3$  (Ca75);  $Ca_{0,54}Y_{0,46}MnO_3$  (Ca50);  $Y_{1,05}MnO_3$  (Y100) (Zagorac i dr., 2014a). Sastav perovskitskih faza dobijen na osnovu rendgenske fotoelektronske spektroskopije u dobrom je slaganju sa rezultatima utvđenim utučnjavanjem okupacionih faktora.

**Tabela 13.** Atomska koncentracija itrijuma u perovskitskim fazama

pre i posle sputeringa (as)

Atomic concentration %	Y 3d		O 1s	
	as	as	as	as
Ca100	0	0	65,86	62,00
Ca95	1,75	1,76	65,57	62,38
Ca85	4,04	4,28	64,03	60,06
Ca75	5,06	5,50	63,81	59,25
Ca50	9,62	11,94	62,57	58,70
Y100	21,44	22,57	60,99	57,91



**Slika 22.** XPS spektar za itrijum (3d) u ispitivanim perovskitskim fazama

## 4.2. Rezultati i diskusija teorijskog dela istraživanja

Teorijski deo istraživanja obuhvata predviđanje mogućih modifikacija  $\text{CaMnO}_3$  primenom *ab initio* data mining pristupa. S obzirom da je keramika na bazi  $\text{CaMnO}_3$  važan industrijski materijal sa interesantnim električnim i magnetnim osobinama, važno je identifikovati moguće nove modifikacije, bile one stabilne ili nestabilne pri standardnim uslovima, i proučiti strukturne odnose među njima. Iz tog razloga, urađena je studija predviđanja kristalnih struktura u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ , čiji je glavni fokus bio na strukturama koje su usled naginjanja oktaedara, izvedene iz idealne perovskitske strukture sa prostornom grupom  $Pm\bar{3}m$ . U skladu sa odnosima prostorna grupa-podgrupa,  $Pm\bar{3}m$  je supergrupa prostorne grupe  $Pnma$ , u kojoj kristališe  $\text{CaMnO}_3$ . U nastavku istraživanja, korišćena je metoda pretrage baze podataka (data mining) za dobijanje ostalih strukturnih kandidata. Za svaku od razmatranih struktura, urađena je lokalna optimizacija na *ab initio* nivou primenom teorije funkcionala gustine (LDA, hibridna B3LYP) i Hartri-Fok metode. Na osnovu dobijenih rezultata, nekoliko strukturnih kandidata pokazalo se eksperimentalno dostupnim za sintezu. U uslovima visokog pritiska identifikovali smo post-perovskitsku fazu sa  $\text{CaIrO}_3$  tipom strukture, koja prethodno nije pronađena u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ . Proračuni na negativnom pritisku predvideli su postojanje faznog prelaza iz rombične perovskitske modifikacije sa prostornom grupom  $Pnma$  u ilmenitski tip ( $\text{FeTiO}_3$ )  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije.

### 4.2.1. Uvod u teorijski deo istraživanja

Keramika na bazi  $\text{CaMnO}_3$  ima raznovrsnu industrijsku primenu zahvaljujući dobroj električnoj provodljivosti i interesantnim magnetnim osobinama (Vecherskii i dr., 2002; Raveau i dr., 1998). Fizičke osobine ovih materijala usko su povezane sa njihovom kristalnom strukturom perovskitskog tipa. Jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture i opštom formulom  $ABX_3$  jedan su od najčešćih tipova strukture koje se mogu sresti u oblasti nauke o materijalima. Razlog leži u tome što perovskitska

struktura može da postoji za većinu jona metala u katjonskim položajima  $A$  i  $B$ , kao i za veliki broj anjona u položaju  $X$  (Mitchell, 2002; Coey i dr., 1999).

Naginjanje oktaedara najčešći je tip distorzije kod perovskita (Woodward, 1997a), pri čemu pojava odgovarajućeg sistema naginjanja zavisi od temperature, pritiska i hemijskog sastava. Ovaj mehanizam smanjuje simetriju nedeformisane perovskitske strukture u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  za koju je karakterističan  $a^0a^0a^0$  sistem naginjanja oktaedara. Tačnije, naginjanjem oktaedara smanjuje se simetrija kristalografskog položaja  $A$  u strukturi perovskita i menjaju se dužine veza  $A-O$  (Brown, 1992). Pored toga što utiču na kristalnu strukturu, prisustvo i intenzitet naginjanja oktaedara ima veliki uticaj i na mnoge fizičke osobine kod perovskita (Hwang i dr., 1995; Mitchell i dr., 2005; Colla i dr., 1993).

Materijali sa perovskitskim tipom strukture intenzivno su proučavani, kako eksperimentalno, tako i teorijski (Evarestov i dr., 2011; Maier i dr., 2011, Ederer i dr., 2006; Oganov i dr., 2005; Zhao i dr., 2004). Relativna stabilnost različitih modifikacija sa perovskitskim tipom strukture proučavana je teorijski primenom različitih metoda, npr. s geometrijske tačke gledišta analizom jonskih radijusa (Goldschmidt, 1926), analizom valenci veza (Brown i dr., 1985), što je primenjeno u softveru SPuDS (dijagnostički softver za predviđanje struktura) (Lufaso i dr., 2001), i *ab initio* proračunima (Caracas i dr., 2006; Magyari-Kope i dr., 2001; Wentzcovitch i dr., 1995).

Kada je reč o  $\text{CaMnO}_3$  jedinjenju, postoji mnogo eksperimentalnih studija (Taguchi, 1996; Bozin i dr., 2008; Zagorac i dr., 2010) i nekoliko teorijskih (Paszkwicz i dr., 2013; Freyria-Fava i dr., 1997; Trang i dr., 2011). *Ab initio* proračuni uglavnom su najpouzdaniji, ali mogu biti komplikovani i vremenski zahtevni, naročito ako se primenjuje nekoliko teorijskih pristupa (Avdeev i dr., 2007). U svakom slučaju, do sada nisu rađena sistematska ispitivanja mogućih struktura u sistemu  $\text{CaMnO}_3$  u odnosu na pritisak i temperature, i za većinu materijala sa perovskitskim tipom strukture još uvek ne postoje fazni dijagrami (Magyari-Kope i dr., 2001; Thomas, 1998).

Iz tog razloga, glavni cilj našeg istraživanja je da se istraže moguće

modifikacije sa perovskitskim tipom strukture za  $\text{CaMnO}_3$ . Polazna tačka našeg istraživanja bio je dijagram sa prikazom odnosa prostorna grupa-podgrupa u perovskitskim sistemima koju su izradili Howard i Stokes (slika 1; Howard i Stokes, 1998). Na ovoj slici, prikazani su fazni prelazi od idealne teseralne perovskitske strukture (prostorna grupa  $Pm\bar{3}m$ ) do perovskitskih struktura sa nižom simetrijom u prostornim grupama  $P2_1/m$  i  $P\bar{1}$ , kod kojih su najizraženiji naginjanje oktaedara i distorzija strukture. Ovaj prikaz odnosa grupa-podgupa može se primeniti na  $ABX_3$  perovskite u opštem slučaju, i do sada nije poznato da li je ovaj prikaz pouzdan za perovskitski tip strukture u  $\text{CaMnO}_3$  sistemu.

Primenom SpuDS programa (dijagnostički softver za predviđanje struktura), ispitivali smo zajedničku primenjivost pristupa baziranog na ispitivanju valenci veza i *ab initio* proračuna u procesu predviđanja mogućih faznih prelaza u  $\text{CaMnO}_3$  perovskitu. Potraga za novim kristalnim strukturama u  $\text{CaMnO}_3$ , proširena je primenom metode pretrage baze podataka (data mining), kao i na moguće modifikacije na različitim pritiscima. Kao rezultat istraživanja na visokim pritiscima pronađen je „post-perovskitski” tip strukture kod  $\text{CaMnO}_3$ .

### 4.3. Metode proračuna

U ovom istraživanju korišćene su dve metode pretrage za dobijanje novih strukturnih kandidata u  $\text{CaMnO}_3$ , nakon čega su isti lokalno optimizovani primenom različitih *ab initio* metoda (Zagorac i dr., 2013; Zagorac i dr., 2014b). U prvom koraku, za dobijanje novih mogućih kandidata sa perovskitskim tipom strukture kod  $\text{CaMnO}_3$  korišćen je SPuDS (dijagnostički softver za predviđanje struktura) (Lufaso i dr., 2001). SPuDS je i razvijen za predviđanje kristalnih struktura u sistemima sa perovskitskim tipom strukture, uključujući i one koje su deformisane naginjanjem oktaedara ili prisustvom Jan-Telerovog efekta (Lufaso i dr., 2004). Stabilnost perovskitskog tipa strukture određuje se poređenjem izračunate sume valenci veza sa formalnom valencom. Dobijena veličina naziva se globalni indeks nestabilnosti, *GIN* i računa se na osnovu hemijskog sastava u 11 različitih Glazerovih sistema naginjanja

za strukture kod kojih je samo jedna vrsta katjona u kristalografskom položaju  $B$  (Salinas-Sanchez i dr., 1992).

U sledećem koraku korišćena je metoda pretrage baze podataka (data mining) u pretrazi baze podataka neorganskih kristalnih struktura (ICSD) (Bergerhoff i dr., 1987) u cilju pronalaženja dodatnih strukturnih kandidata čija je opšta formula  $ABX_3$ . U nastavku su primenjene različite *ab initio* metode za računanje energija mogućih strukturnih kandidata. Na osnovu dobijenih rezultata primenom *ab initio* metoda, strukturni kandidati su rangirani na osnovu dobijenih energija u funkciji pritiska i temperature i određeno je koji od strukturnih kandidata je dovoljno kinetički stabilan.

#### 4.3.1. Metode strukturne optimizacije

Potpuna optimizacija geometrije urađena je primenom softvera CRYSTAL09, koji se zasniva na linearnoj kombinaciji atomskih orbitala (LCAO) Gausovog tipa (Dovesi i dr., 2005). Za *ab initio* proračune korišćeni su bazični setovi za sve elektrone (all electron basis set (AEBS)). Za Ca, Mn i O korišćeni su bazični setovi iz literature (Freyria-Fava i dr., 1997) i prikazani su u tabeli 14. Bazični set za  $Ca^{2+}$  označava se kao  $[5s4p1d]$ , što znači da se sastoji od ukupno pet  $s$ , četiri  $p$  i jedne  $d$  orbitale. Za  $Mn^{4+}$  korišćen je  $[5s4p2d]$ , a za  $O^{2-}$   $[4s3p]$  bazični set.

Za lokalnu optimizaciju primenjen je analitički gradijent u odnosu na položaje atoma i parametre jedinične ćelije (Doll i dr., 2001). Za lokalne optimizacije korišćene su metode teorija funkcionala gustine (lokalna aproksimacija gustine (LDA) i hibridni B3LYP funkcional), kao i Hartri-Fok metoda. Uvek je logično izabrati bar dve različite *ab initio* metode, da bi se stekao bolji utisak o pouzdanosti dobijenih rezultata (Schön i dr., 2004; Zagorac i dr., 2011). Primenom ove tri metode lokalne optimizacije za svaku od izabranih prostornih grupa dobijene su krive zavisnosti energije i zapremine jedinične ćelije. Dobijene metastabilne strukture su nestabilne pri standardnim uslovima i za očekivati je da bi se u slučaju optimizacije strukture bez ograničenja simetrije, transformisale u eksperimentalnu nisko-temperaturnu strukturu. Modifikacije više simetrije (teseralne i tetragonalne), kinetički su nestabilne na niskoj temperaturi, ali za očekivati je da na povišenoj

temperaturi postanu termodinamički stabilne ili bar metastabilne u odnosu na strukturu sa minimumom energije.

**Tabela 14.** Bazični set  $[5s4p1d]$  za  $\text{Ca}^{2+}$  (sastoji se od pet  $s$ , četiri  $p$  i jedne  $d$  funkcije). Za  $\text{Mn}^{4+}$  korišćen je  $[5s4p2d]$  bazični set, a za  $\text{O}^{2-}$   $[4s3p]$  bazični set za sve elektrone (Freyria-Fava i dr., 1997)

Tip orbitale	Bazični set za $\text{Ca}^{2+}$			Bazični set za $\text{Mn}^{4+}$			Bazični set za $\text{O}^{2-}$		
	Eksponent	Koeficijent skupljanja	Koeficijent skupljanja	Eksponent	Koeficijent skupljanja	Koeficijent skupljanja	Eksponent	Koeficijent skupljanja	Koeficijent skupljanja
S	191300,0	0,0002204		292601,0	0,000227		8020,0	0,00108	
	26970,0	0,001925		42265,0	0,0019		1338,0	0,00804	
	5696,0	0,01109		8947,29	0,0111		255,4	0,05324	
	1489,4	0,04995		2330,32	0,0501		69,22	0,1681	
	448,3	0,17014		702,047	0,1705		23,90	0,3581	
	154,62	0,3685		242,907	0,3691		9,264	0,3855	
	60,37	0,4034		94,955	0,4035		3,851	0,1468	
	25,09	0,1452		39,5777	0,1437		1,212	0,0728	
Sp	448,6	-0,00575	0,00847	732,14	-0,0053	0,0086			
	105,7	-0,0767	0,06027	175,551	-0,0673	0,0612	49,43	-0,00883	0,00958
	34,69	-0,1122	0,2124	58,5093	-0,1293	0,2135	10,47	-0,0915	0,069
	13,50	0,2537	0,3771	23,129	0,2535	0,4018	3,235	-0,0402	0,2065
	5,820	0,688	0,401	9,7536	0,6345	0,4012	1,217	0,379	0,347
	1,819	0,349	0,198	3,4545	0,2714	0,2222			
Sp	20,75	-0,0020	-0,0365	38,389	0,0157	-0,0311	0,4764	1,0	1,0
	8,40	-0,1255	-0,0685	15,4367	-0,2535	-0,0969			
	3,597	-0,6960	0,1570	6,1781	-0,8648	0,2563			
	1,408	1,029	1,482	2,8235	0,9337	1,6552			
	0,726	0,944	1,025						
Sp	0,453	1,0	1,0	1,2086	1,0	1,0	0,19	1,0	1,0
Sp	0,246	1,0	1,0	0,4986	1,0	1,0			
D	3,191	0,16		22,5929	0,0708				
	0,8683	0,313		6,1674	0,3044				
	0,3191	0,406		2,0638	0,5469				
				0,7401	0,5102				
D			0,259	1,0					

#### 4.3.2. Metode kristalne analize i vizualizacije

Simetrija optimizovanih struktura analizirana je primenom SFND („Traženje simetrije” („Symmetry FiNDer”)) algoritma (Hund i dr., 1999) i algoritma RGS („Traženje prostorne grupe” („Raum Gruppen Sucher”)) (Hannemann i dr., 1998). Svi ovi algoritmi deo su softvera KPLOt (Hundt, 2012; Hundt i dr., 1999). Ispitivane strukture prikazane su primenom softvera KPLOt i VESTA (Momma i dr., 2011). Strukture dobijene optimizacijom upoređene su međusobno i analizirane primenom CMPZ algoritma (Hannemann i dr., 1998).

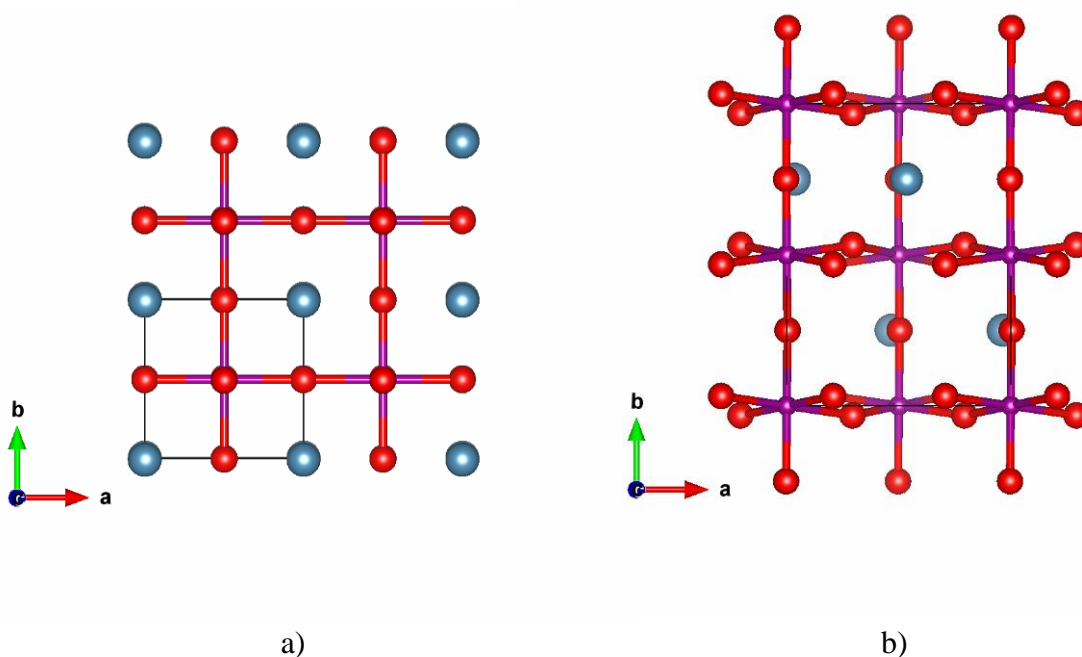


#### 4.4. Predviđanje struktura

Primenom softvera SPuDS, dobijeno je 11 strukturnih kandidata sa perovskitskim tipom strukture, a koji kristališu u različitim prostornim grupama u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ , koji su označeni sa  $\text{CaMnO}_3$ -(1-11), i sortirani na osnovu vrednosti globalnog indeksa nestabilnosti,  $GIN$  (Tabela 15). Na osnovu  $GIN$  faktora, najstabilnija  $\text{CaMnO}_3$  perovskitska struktura je eksperimentalno potvrđena  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacija u prostornoj grupi  $Pnma$ , čiji je:  $GIN = 0,00003$  (Tabela 15). Na osnovu istog kriterijuma najnestabilnija struktura je teseralna perovskitska struktura u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$ , koja je označena sa  $\text{CaMnO}_3$ -(11) i za koju je izračunati  $GIN = 0,15775$ . Distorzije od idealne perovskitske strukture usled naginjanja oktaedara dovode do promene i sniženja simetrije (Zagorac i dr., 2014b). U tabeli 14 navedeni su i sistemi naginjanja oktaedara, karakteristični za odgovarajuću prostornu grupu, koja se nalazi između eksperimentalno potvrđene  $Pnma$  i teseralne  $Pm\bar{3}m$  modifikacije. Tako je u sistemu  $\text{CaMnO}_3$  simetrija idealne perovskitske strukture naginjanjem oktaedara snižena od teseralne, sa prostornom grupom  $Pm\bar{3}m$  i brojem formulskih jedinica,  $Z = 1$  do rombične simetrije i prostorne grupe  $Pnma$  sa brojem formulskih jedinica,  $Z = 4$  (slika 23a i 23b). Pojava ove distorzije nastaje usled razlike u veličini kbooktaedarske šupljine u mreži oktaedara i malog jonskog radijusa  $\text{Ca}^{2+}$ . U slučajevima kod kojih odnos veličine katjona u kristalografskim položajima  $A$  i  $B$  u strukturi perovskita daje vrednost 1 za Goldšmitov faktor tolerancije ( $G_t = 1$ ), perovskitska struktura je stabilna i kristališe teseralno (Goldschmidt, 1926). Kod  $\text{CaMnO}_3$  jedinjenja, vrednost  $G_t = 0,97$ , i u skladu sa ovom vrednošću  $\text{CaMnO}_3$ , kristališe rombično u prostornoj grupi  $Pnma$  na temperaturi  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i atmosferskom pritisku (Taguchi, 1996; Bozin i dr., 2008; Zagorac i dr., 2010).

**Tabela 15.** Izračunate vrednosti globalnog indeksa nestabilnosti (*GIN*) za sve modifikacije  $\text{CaMnO}_3$  dobijene korišćenjem dijagnostičkog softvera za predviđanje struktura (SPuDS)

Modifikacija	Prostorna grupa	Sistem nagnjanja	<i>GIN</i>
$\text{CaMnO}_3$ -(1)	<i>Pnma</i>	$a^+b^+a^-$	0,00003
$\text{CaMnO}_3$ -(2)	$R\bar{3}c$	$a^-a^-a^-$	0,00018
$\text{CaMnO}_3$ -(3)	<i>Imma</i>	$a^0b^-b^-$	0,00849
$\text{CaMnO}_3$ -(4)	$P4_2/nmc$	$a^+a^+c^-$	0,01747
$\text{CaMnO}_3$ -(5)	<i>Cmcm</i>	$a^+b^0c^-$	0,01861
$\text{CaMnO}_3$ -(6)	$P4/mbm$	$a^0a^0c^+$	0,02220
$\text{CaMnO}_3$ -(7)	$I4/mcm$	$a^0a^0c^-$	0,02220
$\text{CaMnO}_3$ -(8)	$Im\bar{3}$	$a^+a^+a^+$	0,04723
$\text{CaMnO}_3$ -(9)	$I4/mmm$	$a^0b^+b^+$	0,05017
$\text{CaMnO}_3$ -(10)	$C2/c$	$a^-b^-b^-$	0,06327
$\text{CaMnO}_3$ -(11)	$Pm\bar{3}m$	$a^0a^0a^0$	0,15775



**Slika 23.**  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije izračunate primenom B3LYP metode: a)  $\text{CaMnO}_3$ -(11) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  i b)  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi *Pnma*. Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo

U nastavku istraživanja korišćena je metoda pretrage baze podataka (data mining) kako bi se pronašli dodatni strukturni kandidati čija je opšta formula  $ABX_3$ , a tip strukture različit od perovskitskog. Svi pronađeni strukturni kandidati nalaze se u tabeli 16, gde se mogu uporediti rezultati dobijeni pretraživanjem ICSD baze podataka sa onim koji su generisani korišćenjem softvera SPuDS<sup>1</sup>. Kad su u pitanju strukturni kandidati sa perovskitskim tipom strukture, nismo se ograničili samo na one koje nam je dao SPuDS, već smo optimizovali još nekoliko kandidata sa perovskitskim tipom strukture. U pitanju su modifikacija  $\text{CaMnO}_3$ -(12) i  $\text{CaMnO}_3$ -(13), koje kristališu u prostornim grupama  $Immm$ , odnosno  $C2/m$  i deo su dijagrama koji predstavlja odnos prostorna grupa-podgrupa u perovskitskoj strukturi (slika 6). Kao dodatni strukturni kandidat ispitivali smo i modifikaciju u prostornoj grupi  $R3c$ , označenu sa  $\text{CaMnO}_3$ -(14), koja se često javlja prilikom faznog prelaza perovskita, između prostornih grupa  $Pnma$  i  $R\bar{3}c$ . Kada su u pitanju  $ABX_3$  strukture koje ne kristališu u perovskitskom tipu structure, ograničili smo se na modifikaciju  $\text{CaMnO}_3$ -(15), koja ima sa post-perovskitski tip strukture prvi put pronađen u  $\text{CaIrO}_3$  i  $\text{CaMnO}_3$ -(16) sa ilmenitskim tipom strukture.

#### 4.4.1. Uporedna analiza pronađenih struktura

Nakon pretraga u ICSD bazi podataka, pronašli smo podatke za  $\text{CaMnO}_3$  perovskit samo u prostornim grupama  $Pm\bar{3}m$  (teoretski je odredio Trang i dr., 2011) i  $Pnma$  (eksperimentalno je utvrdio Bozin i dr., 2008 i ostali). Kada su u pitanju ostali kandidati sa perovskitskim tipom strukture, uzeti su za neke druge  $ABX_3$  sastave, jer do sada nisu određeni, ni eksperimentalno, ni teoretski u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ . Tako su npr. polazni strukturni modeli za ispitivane modifikacije  $\text{CaMnO}_3$ -(4, 6, 8, 9) uzeti iz literature (Caracas i dr., 2006), pri čemu su teoretski određeni za sastav  $\text{CaSiO}_3$  (tabela 16).

---

<sup>1</sup> Naravno, postoji mnogo više  $ABX_3$  tipova strukture u ICSD bazi podataka (Sultania i dr., 2012); ali mi smo se ograničili na sisteme koji se najčešće sreću pri faznim transformacijama jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture.

**Tabela 16.** Poređenje između strukturnih modela dobijenih metodom data mining (ICSD model) i korišćenjem dijagnostičkog softvera za predviđanje struktura (SPuDS model). U nastavku istraživanja, ovi strukturni modeli su lokalno optimizovani primenom *ab initio* metode

Modifikacija, prostorna grupa i Vikofovi položaji	Parametri jedinične ćelije (Å) i koordinate atoma	
	ICSD model	SPuDS model
CaMnO <sub>3</sub> -(1) <i>Pnma</i> (62) Ca 4c Mn 4b O1 4c O2 8d	(Bozin i dr., 2008) $a = 5,28; b = 7,44; c = 5,26$ 0,0342 1/4 0,9935 1/2 0 0 0,4883 1/4 0,0673 0,2870 0,0345 0,7116	$a = 5,36; b = 7,54; c = 5,31$ 0,5123 1/4 0,5030 1/2 0 0 -0,0045 1/4 0,4521 0,2735 0,0240 0,7260
CaMnO <sub>3</sub> -(2) $\bar{R}3c$ (167) Ca 6a Mn 6b O 18e	(Yanchevskii i dr., 2008) $a = 5,47; c = 13,38$ 0 0 1/4 0 0 0 0,4500 0 1/4	$a = 5,31; c = 13,18$ 0 0 1/4 2/3 1/3 1/3 0,4529 0 1/4
CaMnO <sub>3</sub> -(3) <i>Imma</i> (74) Ca 4e Mn 4a O1 4e O2 8g	(Damay i dr., 1998) $a = 5,43; b = 7,63; c = 5,47$ 0 1/4 0,0011 0 0 1/2 0 1/4 0,5525 1/4 -0,0267 3/4	$a = 5,38; b = 7,51; c = 5,31$ 0 1/4 0,5030 0 0 0 0 1/4 0,0581 1/4 -0,0291 1/4
CaMnO <sub>3</sub> -(4) <i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> (137) Ca1 2a Ca2 2b Ca3 4d Mn1 8c O1 8f O2 8g O3 8g	(Caracas i dr., 2006)* $a = 6,81; c = 6,96$ 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0,2510 0 0 0 0,0016 -0,0016 1/4 1/4 0,0325 0,0015 3/4 0,0325 0,5016	$a = 7,53; c = 7,58$ 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0,7413 0 0 0 0,0165 -0,0165 1/4 1/4 0,0367 -0,0140 1/4 -0,0332 0,5171
CaMnO <sub>3</sub> -(5) <i>Cmcm</i> Ca1 4c Ca2 4c Mn 8d O 8e O 8f O 8g	—	$a = 7,51; b = 7,56; c = 7,56$ 0 0,4910 1/4 0 -0,0071 1/4 1/4 1/4 0 -0,2209 1/2 0 0 0,2207 0,0293 0,2795 0,2517 1/4
CaMnO <sub>3</sub> -(6) <i>P4/mbm</i> (127) Ca 2c Mn 2a O1 2b O2 4g	(Caracas i dr., 2006)* $a = 4,83; c = 3,68$ 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0,2065 0,7065 0	$a = 5,31; c = 3,81$ 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0,2080 0,7080 0
CaMnO <sub>3</sub> -(7) <i>I4/mcm</i> (140) Ca 4b Mn 4c O1 4a O2 8h	(Kennedy i dr., 2009) $a = 5,34; c = 7,64$ 0 1/2 1/4 0 0 0 0 0 1/4 0,2280 0,7280 0	$a = 5,31; c = 7,61$ 0 1/2 1/4 0 0 0 0 0 1/4 0,2920 0,7920 0
CaMnO <sub>3</sub> -(8) $Im\bar{3}$ (204) Ca1 2a Ca2 6b Mn 8c O 24g	(Caracas i dr., 2006)* $a = 7,09$ 0 0 0 0 1/2 1/2 1/4 1/4 1/4 0 0,2627 0,2367	$a = 7,55$ 0 0 0 0 1/2 1/2 1/4 1/4 1/4 0 0,2263 0,2717
CaMnO <sub>3</sub> -(9) <i>I4/mmm</i> (139) Ca1 2a Ca2 2b Ca3 4c Mn 8f	(Caracas i dr., 2006)* $a = 7,11; c = 7,07$ 0 0 0 0 0 1/2 0 1/2 0 1/4 1/4 1/4	$a = 7,56; c = 7,52$ 0 0 0 0 0 1/2 1/2 0 0 1/4 1/4 1/4

O1 8h O2 16n	0,2338 0,2338 0 0 0,2504 0,2666	0,2219 0,2219 0 0 0,2516 0,2783
CaMnO <sub>3</sub> -(10) C2/c (15) Ca 8f Mn1 8f Mn2 4e O1 8f O2 8f O3 8f	(Boukhvalov i dr., 2010) $a = 6,96; b = 5,57; c = 9,80; \beta = 110,38$ 0,1358 0,2241 0,1236 0 0,2270 3/4 1/4 1/4 1/2 0,0924 0,1893 0,5805 0,1508 0,5471 0,3768 0,3518 0,5377 0,1618	—
CaMnO <sub>3</sub> -(11) $\overline{Pm\bar{3}m}$ (221) Ca 1a Mn 1b O 3c	(Trang i dr., 2011)* $a = 3,78$ 0 0 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0	$a = 3,81$ 1/2 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2
CaMnO <sub>3</sub> -(12) Immm (71) Ca 4i Mn1 2b Mn2 2d O1 8n O2 4j	(Panunzio Miner i dr., 2007) $a = 5,57; b = 5,57; c = 7,90$ 1/2 0 0,2467 0 0 0 1/2 1/2 0 0,2295 0,2809 0 0 0 0,2509	—
CaMnO <sub>3</sub> -(13) C2/m (12) Ca 4i Mn 4e O1 4h O2 4g O3 4i	(Moussa i dr., 2001) $a = 8,55; b = 8,48; c = 6,01; \beta = 134,81$ 0,2532 0 0,5022 1/4 1/4 0 0 0,2850 1/2 0 0,7235 0 0,1926 0 -0,0624	—
CaMnO <sub>3</sub> -(14) R3c (161) Ca 6a Mn 6a O 18b	(Weitin i dr., 2009) $a = 5,22; c = 10,35$ 0 0 0 0 0,2945 -0,3266 -0,2406 0,4080	—
CaMnO <sub>3</sub> -(15) Cmcm (63) Ca 4c Mn 4b O1 4c O2 8f	(Shirako i dr., 2009) $a = 3,10; b = 9,86; c = 7,26$ 0 0,2521 1/4 0 0 0 1/2 0,4279 1/4 1/2 0,1226 0,0548	—
CaMnO <sub>3</sub> -(16) $R\bar{3}$ (148) Ca 6c Mn 6c O 18f	(Yamanaka, 2005) $a = 5,09; c = 14,09$ 0 0 0,3554 0 0 0,1464 0,3172 0,0235 0,2450	—

\* označava teorijski model

— označava nepostojanje eksperimentalnog ili teorijskog modela

#### 4.4.2. *Ab initio* optimizovanje struktura

Strukturalni kandidati koji su dobijeni na način opisan u prethodnom poglavlju, u nastavku istraživanja lokalno su optimizovani primenom *ab initio* metode. Lokalna optimizacija urađena je primenom teorije funkcionala gustine (u okviru koje su korišćene lokalna aproksimacija gustine (LDA) i hibridna B3LYP funkcija), kao i Hartree-Fock (HF) metode. Prilikom optimizacije prostorna grupa je bila fiksirana, dok su parametri jedinične ćelije i atomski položaji relaksirani. Pregled dobijenih rezultata nalazi se u tabelama 17-19, gde su predstavljeni strukturalni parametri i totalne energije za sve optimizovane strukture na *ab initio* nivou. Ako uporedimo rezultate vezane za strukturalne parametre za jedinu eksperimentalno potvrđenu modifikaciju sa perovskitskim tipom strukture  $\text{CaMnO}_3$ -(1) (prostorna grupa *Pnma*; tabela 17) sa rezultatima *ab initio* proračuna, može se videti, kao što je i očekivano, da rezultati LDA proračuna podcenjuju parametre jedinične ćelije, dok HF proračuni ove iste parametre precenjuju, naročito u pravcu kristalografske ose *b*. Primena HF metode rezultuje neuspehom lokalnom optimizacijom i to za modifikacije:  $\text{CaMnO}_3$ -(4, 5, 13) (prostorne grupe *P4<sub>2</sub>/nmc*, *Cmcm* i *C2/m*; tabela 18). Za razliku od HF metode, proračuni primenom B3LYP metode pokazali su dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima, što je u skladu sa ranijim uporednim istraživanjima koja su rađena za perovskitske sisteme (Piskunov i dr., 2004), gde je takođe utvrđeno najbolje slaganje hibridne funkcije sa eksperimentom. Štaviše, samo u slučaju rezultata dobijenih primenom B3LYP metode, konfiguracija sa najnižom energijom odgovara eksperimentalno potvrđenoj *Pnma* prostornoj grupi. Kada je u pitanju LDA metoda, konfiguracija sa najnižom energijom je konfiguracija  $\text{CaMnO}_3$ -(2) sa prostornom grupom  $R\bar{3}c$  strukture, dok kod proračuna zasnovanih na HF metodi, minimum energije odgovara  $\text{CaMnO}_3$ -(10) konfiguraciji koja kristališe u prostornoj grupi *C2/c*. Iz tog razloga u nastavku će biti detaljnije analizirani samo rezultati dobijeni primenom B3LYP metode. Inače, razlike u rezultatima dobijenim primenom različitih *ab initio* metoda, naročito kada je u pitanju rangiranje po energijama za strukture koje

se malo razlikuju usled prisustva distorzije (u ovom slučaju uzrokovane naginjanjem oktaedara), odražavaju ograničenja *ab initio* metoda.

**Tabela 17.** Proračunati strukturni podaci za energetski favorizovane  $\text{CaMnO}_3$  perovskitske modifikacije, dobijeni nakon lokalne optimizacije primenom LDA, B3LYP i HF metode

Modifikacija, prostorna grupa i Vikofovi položaji	Parametri jedinične ćelije (Å) i koordinate atoma		
	LDA	B3LYP	HF
$\text{CaMnO}_3$ -(1) <i>Pnma</i> (62) Ca 4c Mn 4b O1 4c O2 8d	$a = 5,16; b = 7,34; c = 5,14$ $V = 194,59$ 0,0330 1/4 0,9947 1/2 0 0 0,4947 1/4 0,0611 0,2884 0,0308 0,7114	$a = 5,41; b = 7,30; c = 5,32$ $V = 209,76$ 0,0339 1/4 0,9919 1/2 0 0 0,4967 1/4 0,0597 0,2930 0,0321 0,7147	$a = 5,40; b = 7,90; c = 5,42$ $V = 230,84$ 0,0043 1/4 0,9547 1/2 0 0 0,4993 1/4 0,1260 0,2544 0,0530 0,7449
$\text{CaMnO}_3$ -(3) <i>Imma</i> (74) Ca 4e Mn 4b O1 4e O2 8g	$a = 5,17; b = 7,26; c = 5,24$ $V = 196,62$ 0 1/4 0,0069 0 0 1/2 0 1/4 0,5752 1/4 0,9511 3/4	$a = 5,35; b = 7,38; c = 5,35$ $V = 211,37$ 0 1/4 0,0116 0 0 1/2 0 1/4 0,5781 1/4 0,9518 3/4	$a = 5,43; b = 6,89; c = 5,44$ $V = 203,53$ 0 1/4 0,0007 0 0 1/2 0 1/4 0,5156 1/4 0,9901 3/4
$\text{CaMnO}_3$ -(4) <i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> (137) Ca1 2a Ca2 2b Ca3 4d Mn1 8c O1 8f O2 8g O3 8g	$a = 7,32; c = 7,28$ $V = 390,04$ 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0,7291 0 0 1/2 0,0287 0,9713 1/4 1/4 0,0397 0,9695 1/4 0,9650 0,5292	$a = 7,59; c = 7,30$ $V = 420,21$ 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0,7333 1/2 1/2 1/2 0,4732 0,5268 1/4 1/4 0,4589 0,9726 1/4 0,5360 0,5325	*
$\text{CaMnO}_3$ -(5) <i>Cmcm</i> Ca1 4c Ca2 4c Mn 8d O 8e O 8f O 8g	$a = 7,31; b = 7,33; c = 7,34$ $V = 392,76$ 0 0,4886 1/4 0 0,9875 1/4 1/4 1/4 0 0,2864 0 0 0 0,2135 0,0376 0,2874 0,2509 1/4	$a = 7,57; b = 7,56; c = 7,37$ $V = 421,71$ 0 0,4854 1/4 0 0,9866 1/4 1/4 1/4 0 0,2881 0 0 0 0,2126 0,0413 0,2855 0,2531 1/4	*
$\text{CaMnO}_3$ -(9) <i>I4/mmm</i> (139) Ca1 2a Ca2 2b Ca3 4c Mn 8f O1 8h O2 16n	$a = 7,35; c = 7,27$ $V = 392,90$ 0 0 0 0 0 1/2 0 1/2 0 1/4 1/4 1/4 0,2831 0,2831 0 0 0,2479 0,2855	$a = 7,50; c = 7,50$ $V = 422,52$ 0 0 0 0 0 1/2 0 1/2 0 1/4 1/4 1/4 0,2856 0,2856 0 0 0,2474 0,2870	$a = 7,65; c = 7,57$ $V = 443,06$ 0 0 0 0 0 1/2 0 1/2 0 1/4 1/4 1/4 0,2140 0,2140 0 0 0,2534 0,2849
$\text{CaMnO}_3$ -(10) <i>C2/c</i> (15) Ca 8f Mn1 4e Mn2 4d O1 8f O2 8f O3 8f	$a = 8,89; b = 5,18; c = 8,83; \beta = 107,88; V = 386,92$ 0 8716 0,7506 0,8721 0 0,7497 1/4 1/4 1/4 1/2 0,9087 0,7499 0,4077 0,3524 0,5005 0,6454 0,1475 0,5001 0,8543	$a = 9,04; b = 5,39; c = 9,11; \beta = 107,53; V = 422,85$ 0,8704 0,7528 0,8709 0 0,7472 1/4 1/4 1/4 1/2 0,9026 0,7471 0,4134 0 3537 0,5078 0,6395 0,1452 0,5075 0,8524	$a = 9,07; b = 5,36; c = 9,20; \beta = 108,13; V = 425,34$ 0,8699 0,7519 0,8706 0 0,7427 1/4 1/4 1/4 1/2 0,8925 0,7393 0,4182 0,3574 0,5080 0,6368 0,1444 0,5104 0,8542
$\text{CaMnO}_3$ -(12) <i>Immm</i> (71) Ca 4j Mn1 2a Mn2 2c O1 8n	$a = 5,13; b = 5,13; c = 7,41$ 1/2 0 0,2498 0 0 0 1/2 1/2 0 0,2500 0,2500 1/2	$a = 5,30; b = 5,33; c = 7,50$ 0 0 0,2477 0 0 0 1/2 1/2 0 0,2567 0,2555 0	$a = 5,34; b = 5,24; c = 7,56$ 0 0 0,2478 0 0 0 1/2 1/2 0 0 2614 0,2613 0

O2 4i	0 0 0,2501	0 0 0,2496	0 0 0,2561
CaMnO <sub>3</sub> -(13) C2/m (12) Ca 4i Mn 4e O1 4h O2 4g O3 4i	$a = 7,35; b = 7,27; c = 5,17, \beta$ = 134,60; V=196,60 0,2440 0 0,4942 1/4 1/4 0 0 0,2135 1/2 0 0,7862 0 0,3184 0 0,0681	$a = 7,58; b = 7,32; c = 5,36;$ $\beta = 134,98; V = 210,43$ 0,2412 0 0,4911 1/4 1/4 0 0 0,2907 1/2 0 0,7092 0 0,3215 0 0,0717	*
CaMnO <sub>3</sub> -(15) Cmcm (63) Ca 4c Mn 4b O1 4c O2 8f	$a = 2,93; b = 9,53; c = 6,93$ 0 0,7509 3/4 0 1/2 1/2 0 0,4339 3/4 0 0,1230 0,5479	$a = 2,97; b = 9,93; c = 7,04$ 0 0,7519 3/4 0 1/2 1/2 0 0,4337 3/4 0 0,1218 0,5514	$a = 3,08; b = 10,55;$ $c = 6,79$ 0 0,7599 3/4 0 1/2 1/2 0 0,4178 3/4 0 0,1197 0,5800
CaMnO <sub>3</sub> -(16) R $\bar{3}$ (148) Ca 6c Mn 6c O 18f	$a = 5,13; c = 14,34$ 0 0 0,8671 0 0 0,6589 0,2752 -0,0727 0,4051	$a = 5,22; c = 14,88$ 0 0 0,8642 0 0 0,6509 0,2806 -0,0609 0,4048	$a = 5,37; c = 14,95$ 0 0 0,8606 0 0 0,6468 0,2918 -0,0509 0,4055

\*odgovarajuća struktura je bila nestabilna prilikom lokalne optimizacije primenom HF metode



**Tabela 18.** Proračunati strukturni podaci za energetska nefavorizovane  $\text{CaMnO}_3$  perovskitske modifikacije, dobijeni nakon lokalne optimizacije primenom LDA, B3LYP i HF metode

Modifikacija, prostorna grupa i Vikofovi položaji	Parametri jedinične ćelije (Å) i koordinate atoma		
	LDA	B3LYP	HF
$\text{CaMnO}_3$ -(2) $R\bar{3}c$ (167) Ca 6a Mn 6b O 18e	$a = 5,21; c = 12,48$ 0 0 3/4 0 0 1/2 1/3 0,1026 0,4167	$a = 5,32; c = 12,90$ 0 0 3/4 0 0 1/2 1/3 0,0987 0,4167	$a = 5,39; c = 13,53$ 0 0 3/4 0 0 1/2 1/3 0,1176 0,4167
$\text{CaMnO}_3$ -(6) $P4/mbm$ (127) Ca 2c Mn 2a O1 2b O2 4g	$a = 5,03; c = 3,84$ 0 1/2 0 0 0 1/2 0 0 0 0,8175 0,3175 1/2	$a = 5,02; c = 4,14$ 0 1/2 0 0 0 1/2 0 0 0 0,8152 0,3152 1/2	$a = 5,30; c = 4,01$ 0 1/2 0 0 0 1/2 0 0 0 0,7875 0,2875 1/2
$\text{CaMnO}_3$ -(7) $I4/mcm$ (140) Ca 4b Mn 4c O1 4a O2 8h	$a = 5,13; c = 7,41$ 0 1/2 3/4 0 0 1/2 0 0 3/4 0,2498 0,2502 0	$a = 5,11; c = 8,07$ 0 1/2 3/4 0 0 1/2 0 0 3/4 0,2495 0,2505 0	$a = 5,44; c = 6,91$ 0 1/2 1/4 0 0 0 0 0 1/4 0,2761 0,7761 0
$\text{CaMnO}_3$ -(8) $Im\bar{3}$ (204) Ca1 2a Ca2 6b Mn 8c O 24g	$a = 7,31$ 0 0 0 0 0 1/2 3/4 3/4 1/4 0,7804 0,7221 0	$a = 7,50$ 0 0 0 0 0 1/2 1/4 1/4 3/4 0,7846 0,7215 0	$a = 7,69$ 0 0 0 0 1/2 0 1/4 3/4 3/4 0,2243 0 0,7260
$\text{CaMnO}_3$ -(11) $Pm\bar{3}m$ (221) Ca 1a Mn 1b O 3c	$a = 3,67$ 0 0 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0	$a = 3,75$ 0 0 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0	$a = 3,71$ 0 0 0 1/2 1/2 1/2 1/2 1/2 0
$\text{CaMnO}_3$ -(14) $R\bar{3}c$ (161) Ca 6a Mn 6a O 18b	$a = 5,16; c = 12,45$ 0 0 0 0 0 0,2495 -0,1208 0,2127 0,6661	$a = 5,32; c = 13,02$ 0 0 0 0 0 0,2487 -0,2272 -0,3327 0,6610	$a = 5,39; c = 13,53$ 0 0 0 0 0 0,2497 -0,2135 -0,3333 0,6664

**Tabela 19.** Proračunata totalna energija perovskitskih struktura dobijena nakon lokalne optimizacije i izražena u hatrijima ( $E_h$ ) po jednoj formulskoj jedinici (na pritisku 0 GPa) za sve ispitivane modifikacije. Lokalne optimizacije su urađene primenom LDA, B3LYP (na osnovu čijih energija su modifikacije i poređane) i HF metode. U četvrtoj kolini je data i razlika u energijama između ispitivanih modifikacija, dobijena B3LYP metodom i izražena u Kelvinima (K)

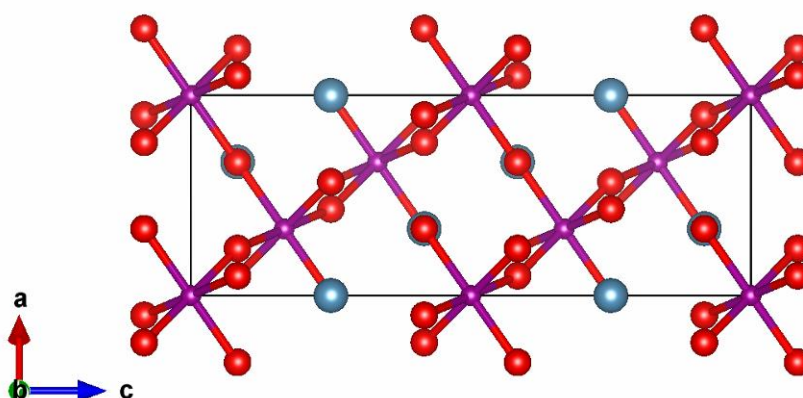
Modifikacija	Metoda			$\Delta E$ (B3LYP) (K)
	LDA	B3LYP	HF	
CaMnO <sub>3</sub> -(1)	-2048,9104	-2054,2589	-2051,1170	0
CaMnO <sub>3</sub> -(5)	-2048,9020	-2054,2583	*	~ 190
CaMnO <sub>3</sub> -(10)	-2048,9057	-2054,2582	-2051,1374	~ 220
CaMnO <sub>3</sub> -(3)	-2048,9002	-2054,2576	-2051,1172	~ 410
CaMnO <sub>3</sub> -(13)	-2048,9018	-2054,2553	*	~ 1140
CaMnO <sub>3</sub> -(15)	-2048,8912	-2054,2549	-2051,0964	~ 1260
CaMnO <sub>3</sub> -(4)	-2048,9071	-2054,2545	*	~ 1390
CaMnO <sub>3</sub> -(12)	-2048,9001	-2054,2538	-2051,1376	~ 1600
CaMnO <sub>3</sub> -(9)	-2048,9005	-2054,2532	-2051,0867	~ 1800
CaMnO <sub>3</sub> -(2)	-2048,9124	-2054,2483	-2051,0822	~ 3300
CaMnO <sub>3</sub> -(14)	-2048,9120	-2054,2479	-2051,0845	~ 3500
CaMnO <sub>3</sub> -(8)	-2048,9014	-2054,2470	-2051,0832	~ 3800
CaMnO <sub>3</sub> -(6)	-2048,9004	-2054,2463	-2051,0569	~ 4000
CaMnO <sub>3</sub> -(7)	-2048,8993	-2054,2425	-2050,9875	~ 5200
CaMnO <sub>3</sub> -(11)	-2048,8961	-2054,2318	-2050,8024	~ 8550
CaMnO <sub>3</sub> -(16)	-2048,8818	-2054,2387	-2051,0691	~ 6400

\*odgovarajuća struktura je bila nestabilna prilikom lokalne optimizacije primenom HF metode

Kada je u pitanju teseralna CaMnO<sub>3</sub>-(11) modifikacija sa prostornom grupom  $Pm\bar{3}m$  (slika 23a i tabela 18), B3LYP metoda dala je za vrednost parametra jedinične ćelije  $a = 3,75 \text{ \AA}$ , što se odlično slaže sa prethodnim teoretskim istraživanjem (Freyria-Fava i dr., 1997; Bhattacharjee i dr., 2009), gde je vrednost parametra  $a$  identična. Na osnovu dijagrama sa slike 6, koji predstavlja odnose prostorna grupa-podgrupa za perovskitski tip strukture, postoji nekoliko prostornih grupa prilikom faznog prelaza između prostorne grupe  $Pm\bar{3}m$  i  $Pnma$ , koja je jedino eksperimentalno potvrđena u sistemu CaMnO<sub>3</sub>. Teseralna prostorna grupa  $Pm\bar{3}m$ , odnosno CaMnO<sub>3</sub>-(11) modifikacija je i na osnovu *ab initio* proračuna najnestabilnija u sistemu CaMnO<sub>3</sub> (tabela 19). Ovaj rezultat je i očekivan s obzirom na mali jonski radijus Ca<sup>2+</sup>, i u skladu je sa *GIN* faktorom.

#### 4.4.3. Uporedna analiza *GIN* i *ab initio* rezultata

U nastavku je upoređeno rangiranje ispitivanih konfiguracija na osnovu *GIN* faktora (tabela 15) sa njihovim rangiranjem na osnovu izračunatih energija dobijenih primenom B3LYP metode (tabela 19). Prisutna je razlika u rangiranju pojedinih konfiguracija u zavisnosti od primenjenog kriterijuma. Tako je npr. modifikacija  $\text{CaMnO}_3$ -(2) (prostorna grupa  $R\bar{3}c$ ; slika 24), koja je na osnovu *GIN* faktora druga po stabilnosti, nije tako jasno rangirana na osnovu energije dobijene B3LYP proračunima. Razlog za razliku u ovom slučaju nalazi se u SPuDS softveru, koji ne odbacuje suviše kratka rastojanja A–O i O–O (Brown, 2002), i na taj način se dobija nerealno nizak *GIN* za prostornu grupu  $R\bar{3}c$ . Osim toga, prostorna grupa  $R\bar{3}c$  je direktna podgrupa teseralne prostorne grupe  $Pm\bar{3}m$ , u kojoj je  $\text{CaMnO}_3$  perovskit najnestabilniji (slika 6).

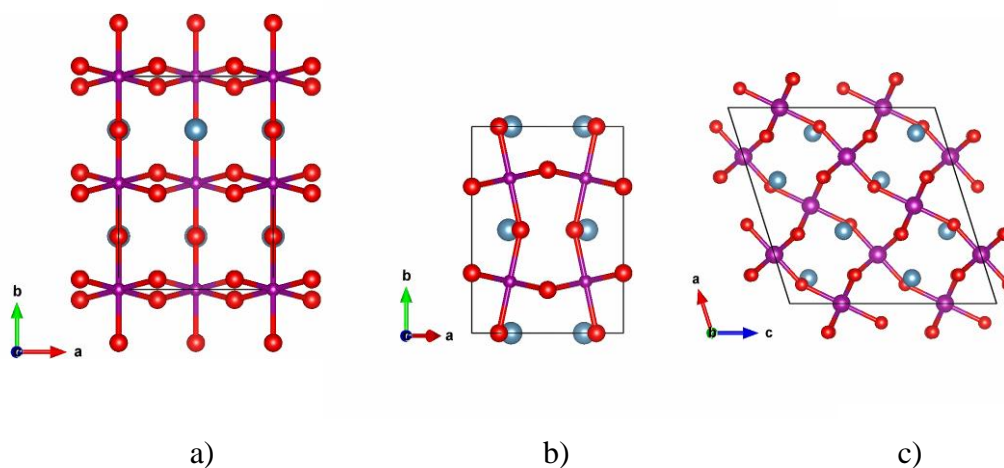


**Slika 24.**  $\text{CaMnO}_3$ -(2) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$ . Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo.

Za razliku od prethodnog primera,  $\text{CaMnO}_3$ -(3) modifikacija sa perovskitskim tipom strukture (prostorna grupa *Imma*; slika 25a) visoko je rangirana po stabilnosti kada su u pitanju *GIN* faktor i B3LYP proračuni. Modifikacije sa perovskitskim tipom strukture  $\text{CaMnO}_3$ -(13) i  $\text{CaMnO}_3$ -(10) u monokličnim prostornim grupama *C2/m* (slika 25b), odnosno *C2/c* (slika 25c), mnogo su stabilnije na osnovu B3LYP

rezultata, nego na osnovu *GIN* faktora. Treba napomenuti da je prostorna grupa *Imma* supergrupa za monoklinične prostorne grupe *C2/m* i *C2/c*, kao i za eksperimentalno potvrđenu prostornu grupu *Pnma* (slika 6).

Naglašavamo da je za očekivati da su sve modifikacije sa perovskitskim tipom strukture, osim eksperimentalne  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacije, kinetički nestabilne i da će se na temperaturi  $T=0$  K, transformisati u  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikaciju. Ipak, njihovo rangiranje na osnovu energija može biti dobar pokazatelj stabilnosti na povišenim temperaturama, kao i u slučajevima kada se javlja malo odstupanje u stehiometriji od  $\text{ABX}_3$  sastava, npr. u slučajevima postojanja vakancija ili usled efekta dopiranja.

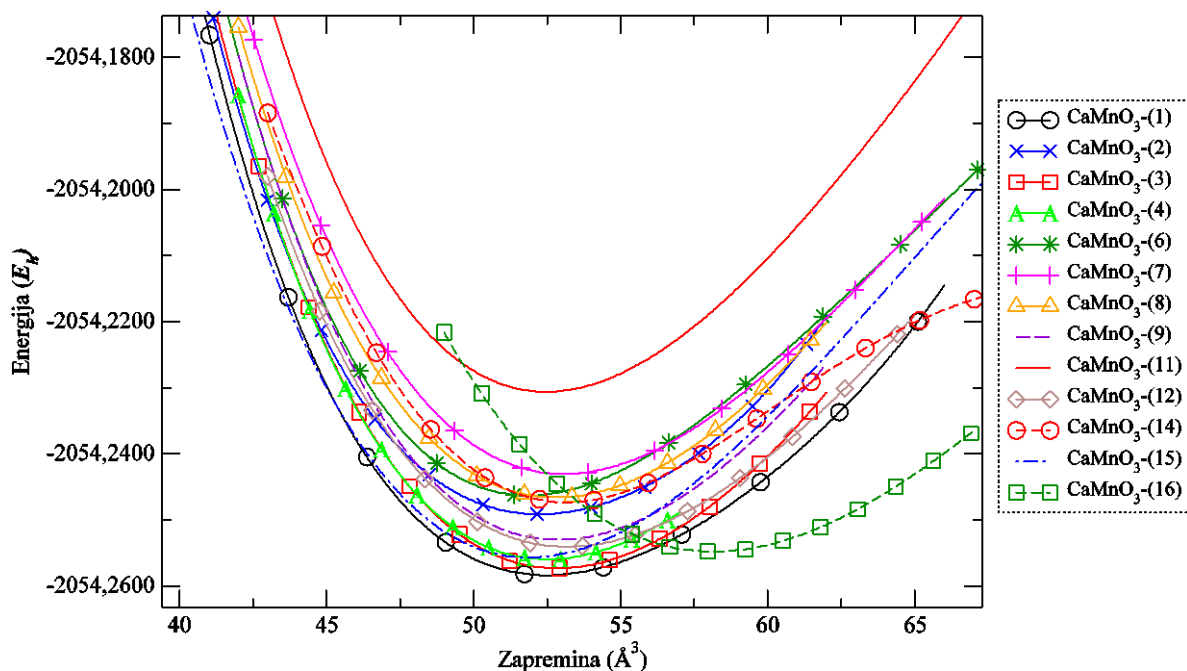


**Slika 25.**  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije izračunate primenom B3LYP metode:  
a)  $\text{CaMnO}_3$ -(3) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi *Imma*; b)  $\text{CaMnO}_3$ -(13) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi *C2/m* i c)  $\text{CaMnO}_3$ -(10) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi *C2/c*. Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo.

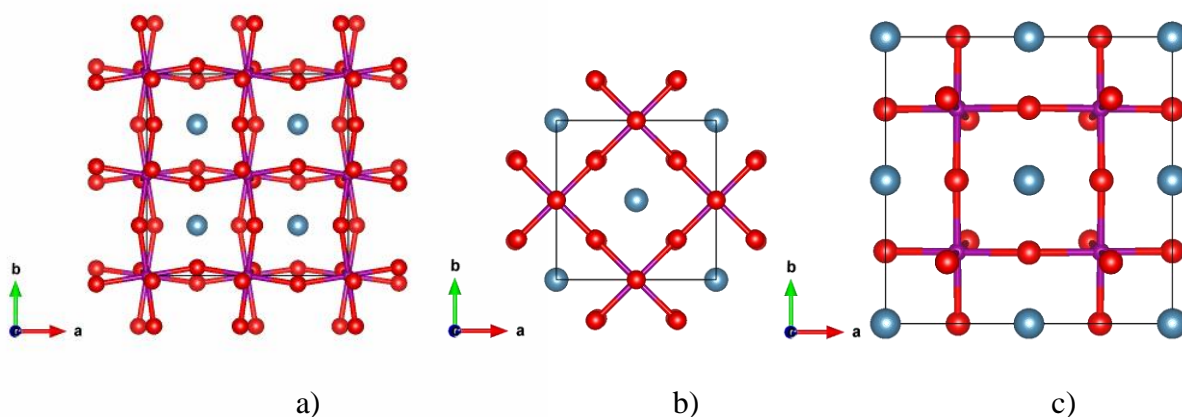
#### 4.4.4. $E(V)$ krive zavisnosti energije od zapremine

Krive koje pokazuju zavisnost energije od zapremine  $E(V)$ , izračunate su za svaku lokalno optimizovanu modifikaciju, u okviru predviđene prostorne grupe. Slika 26 prikazuje  $E(V)$  krive izračunate primenom B3LYP funkcionala za najvažnije modifikacije. Sa slike se vidi da su konfiguracije sa perovskitskim tipom strukture:  $\text{CaMnO}_3$ -(3, 13, 10, 4, 12, 9, 5) u prostornim grupama  $Imma$  (slika 25a),  $C2/m$  (slika 25b),  $C2/c$  (slika 25c),  $P4_2/nmc$  (slika 27a),  $Immm$  (slika 27b)  $I4/mmm$  (slika 27c) i  $Cmcm$  (slika 28a), po enegijama najbliže ravnotežnoj rombičnoj strukturi. Strukturni parametri za ove favorizovane strukture, date su u tabeli 17. Pored modifikacija sa perovskitskim tipom strukture, u tabeli 17 nalaze se strukturni parametri za post-perovskitsku ( $\text{CaMnO}_3$ -15) i ilmenitsku modifikaciju ( $\text{CaMnO}_3$ -16), koje su termodinamički stabilne na visokom, odnosno izračunatom negativnom pritisku.

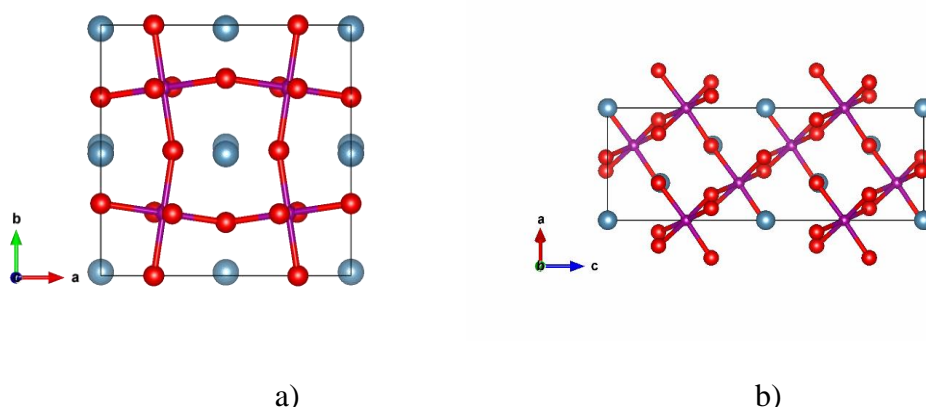
Nasuprot favorizovanim strukturama, modifikacije  $\text{CaMnO}_3$ -(11, 2, 14, 7, 8, 6) u prostornim grupama  $Pm\bar{3}m$  (slika 23a),  $R\bar{3}c$  (slika 24),  $R3c$  (slika 28b),  $I4/mcm$  (slika. 29a),  $Im\bar{3}$  (slika 29b) i  $P4/mbm$  (slika 29c), energetski i eksperimentalno su nefavorizovane u  $\text{CaMnO}_3$  sistemu (tabela 18). U opštem slučaju, primećeno je da su rombične prostorne grupe favorizovane i da je veća verovatnoća da  $\text{CaMnO}_3$  sa perovskitskim tipom strukture kristališe u ovim prostornim grupama, nego da ima višu simetriju, što je saglasno sa  $GIN$  faktorom i odnosom prostorna grupa-podgrupa (tabele 15, 17, 18). Treba naglasiti da se perovskitska struktura koja kristališe u rombičnim prostornim grupama, najčešće javlja u slučajevima kad je prisutno veliko odstupanje, odnosno distorzija idealne perovskitske strukture (Thomas, 1996).



**Slika 26.**  $E(V)$  krive zavisnosti energije od zapremine jedinične ćelije izračunate B3LYP metodom za ispitivane  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije. Izračunata totalna energija po jednoj formulskoj jedinici izražena je u hartrijima ( $E_h$ ).  $\text{CaMnO}_3$ -(5) i  $\text{CaMnO}_3$ -(10) modifikacija su bliske u energijama modifikaciji  $\text{CaMnO}_3$ -(1), čija je kriva jedino nacrtana. Slično njima  $\text{CaMnO}_3$ -(4) i  $\text{CaMnO}_3$ -(13) modifikacija imaju slične  $E(V)$  krive i na slici je prikazana samo jedna



**Slika 27.**  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije izračunate primenom B3LYP metode: a)  $\text{CaMnO}_3$ -(4) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $P4_2/nmc$ ; b)  $\text{CaMnO}_3$ -(12) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Immm$  i c)  $\text{CaMnO}_3$ -(9) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/mmm$ . Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo

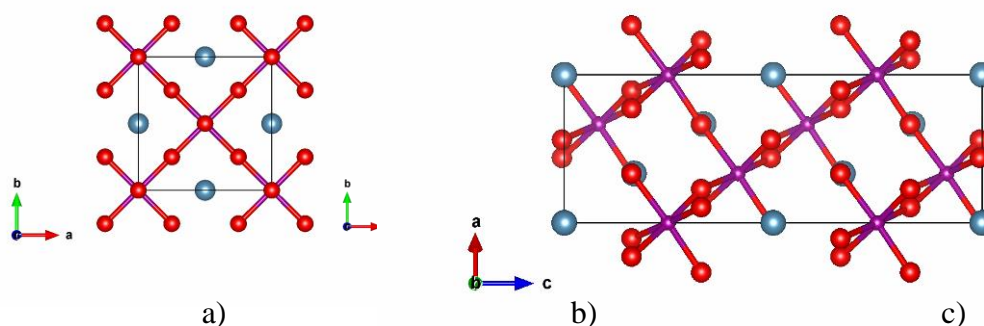


**Slika 28.**  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije izračunate primenom B3LYP metode: a)  $\text{CaMnO}_3$ -(5) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Cmc21$  i b)  $\text{CaMnO}_3$ -(14) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $R3c$ . Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo

U tabeli 17 (rezultati dobijeni primenom B3LYP funkcionala), navedene su još neke modifikacije koje možda mogu biti eksperimentalno dostupne, a to su:  $\text{CaMnO}_3$ -(10),  $\text{CaMnO}_3$ -(13) i  $\text{CaMnO}_3$ -(4) koje kristališu u monokliničnim prostornim grupama  $C2/c$ ,  $C2/m$  i tetragonalnoj prostornoj grupi  $P4_2/nmc$ . Ove strukture nisu favorizovane kada su u pitanju rezultati dobijeni primenom LDA metode, a na HF nivou teorije su prilično nestabilne (tabela 19). Iz tog razloga  $\text{CaMnO}_3$ -(3) modifikaciju koja kristališe u prostornoj grupi  $Imma$  smatramo naročito dobrim kandidatom, jer se njena energija dovoljno razlikuje od  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacije. U prilog njene stabilnosti ide i to što dve modifikacije koje kristališu u prostornim grupama  $C2/m$  (slika 25b) i  $C2/c$  (slika 25c) i koje su podgrupa prostorne grupe  $Imma$ , vrlo lako prelaze u  $Imma$  modifikaciju kao moguću metastabilnu fazu. Iako i  $\text{CaMnO}_3$ -(5) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Cmc21$ , na osnovu odnosa na dijagramu prostorna grupa-podgrupa i  $GIN$  faktora (tabela 15, slika 6), izgleda kao dobar kandidat za eksperimentalnu sintezu, iz literature je poznato da je perovskitski tip strukture koji kristališe u navedenoj prostornoj grupi jako redak. Osim toga, na osnovu izračunatih energija može se videti iz tabele 19, da je energija ( $\text{CaMnO}_3$ -(5) modifikacije u prostornoj grupi  $Cmc21$  skoro jednaka energiji

eksperimentalno potvrđene modifikacije, i da na B3LYP nivou teorije između njih ne postoji energetska barijera. Treba dodati i da je  $\text{CaMnO}_3$ -(5) modifikacija energetski nefavorizovana na LDA, a nestabilna na HF nivou teorije.

U tabeli 19 prikazane su i razlike u energiji na B3LYP nivou teorije,  $\Delta E$  (izražene u Kelvinima (K) između različitih izračunatih modifikacija i ravnotežne  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacije). Na osnovu ovih rezultata za očekivati je da su modifikacije kod kojih je razlika u energiji do  $\sim 1800$  K, energetski dovoljno bliske eksperimentalno potvrđenoj modifikaciji  $\text{CaMnO}_3$ -(1), i da je odgovarajuće tzv. favorizovane perovskitske modifikacije možda moguće dobiti kao metastabilne strukture na visokim temperaturama (tabela 17). Nasuprot njima, nefavorizovane perovskitske modifikacije kod kojih je razlika u energiji veća od  $\sim 3300$  K, (tabela 18), verovatno nije moguće sintetisati, čak i na visokim temperaturama. S obzirom da se  $\text{CaMnO}_3$  topi na temperaturama iznad  $\sim 1500$  °C ( $\sim 1800$  K) (Majewski i dr., 2000), izabrana granična vrednost od  $\sim 1800$  K čini se prikladnom.



**Slika 29.**  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije izračunate primenom B3LYP metode: a)  $\text{CaMnO}_3$ -(7) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/m\bar{c}m$ ; b)  $\text{CaMnO}_3$ -(8) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Im\bar{3}$  i c)  $\text{CaMnO}_3$ -(6) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $P4/mbm$ . Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo

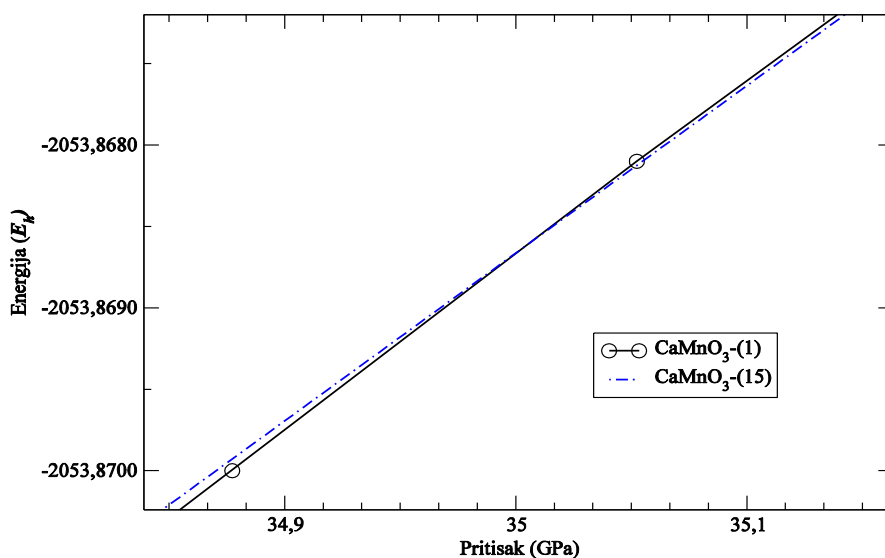


#### 4.4.5. $H(p)$ krive zavisnosti entalpije od pritiska

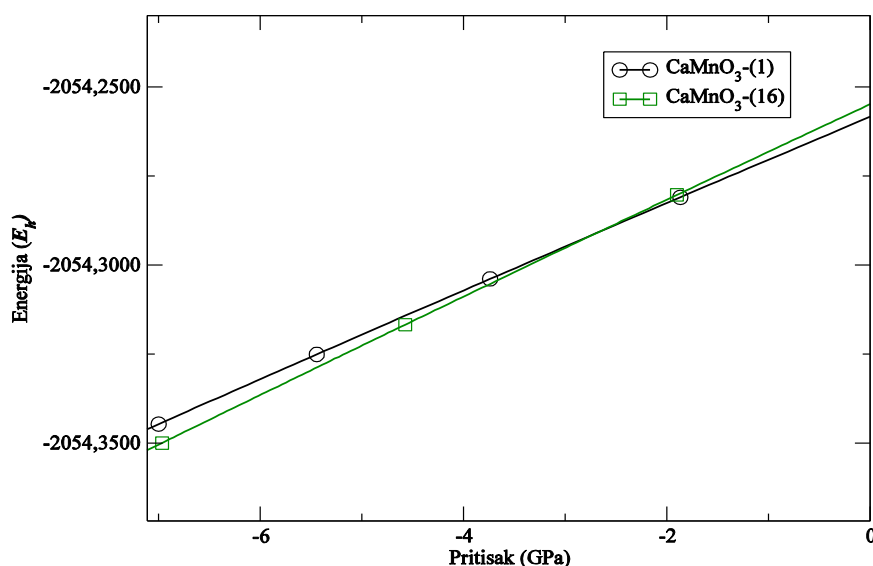
Za najvažnije strukturne kandidate gde su fazni prelazi uslovljeni pritiskom, izračunate su  $H(p)$  krive koje pokazuju zavisnost entalpije od pritiska ( $H(p)$ ) za B3LYP funkcional, kako bi se stekao uvid u zavisnost strukture  $\text{CaMnO}_3$  od pritiska (slika 30a i slika 30b). Kao što je i očekivano, svaka od modifikacija sa perovskitskim tipom strukture je metastabilna na standardnom pritisku u poređenju sa ravnotežnom  $\text{CaMnO}_3$ -(1) strukturom. Ovaj rezultat je u slaganju i sa  $GIN$  faktorima (tabela 15).

Međutim, primećeno je da  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacija može pretrpeti faznu transformaciju u zavisnosti od pritiska, i pri tom preći u neku od modifikacija koja ne kristališe u perovskitskom, već srodnom tipu strukture. Tako je primenom hibridne B3LYP funkcije, predviđen fazni prelaz  $\text{CaMnO}_3$ -(1) ( $Pnma$ ) strukture u slojeviti post-perovskitski tip strukture u kojem kristališe  $\text{CaMnO}_3$ -(15) modifikacija sa prostornom grupom  $Cmcm$  (slika 31a). Do fazne transformacije dolazi na 35 Gpa (slika 30a). Post-perovskitski tip strukture prvi put je primećen kod perovskita, čiji je sastav  $\text{CaIrO}_3$ . Do sada ne postoje eksperimentalni, ni teoretski dokazi o prisustvu ovog tipa strukture kod  $\text{CaMnO}_3$ .

Pored ovog javlja se i fazni prelaz na proračunatom negativnom pritisku, gde  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacija prelazi u  $\text{CaMnO}_3$ -(16) modifikaciju sa ilmenitskim tipom strukture (slika 31b). Do ovog faznog prelaza dolazi na otprilike -3GPa, izračunato primenom B3LYP metode (slika 30b). Fazni prelaz perovskit  $\rightarrow$  ilmenit, određen je eksperimentalno i teoretski u različitim  $ABX_3$  sistemima (Ross i dr., 1984; Sesion i dr., 2010). Pregledom literature nisu pronađeni eksperimentalni, ni teorijski podaci o postojanju ilmenitskog tipa strukture u  $\text{CaMnO}_3$  sistemu.

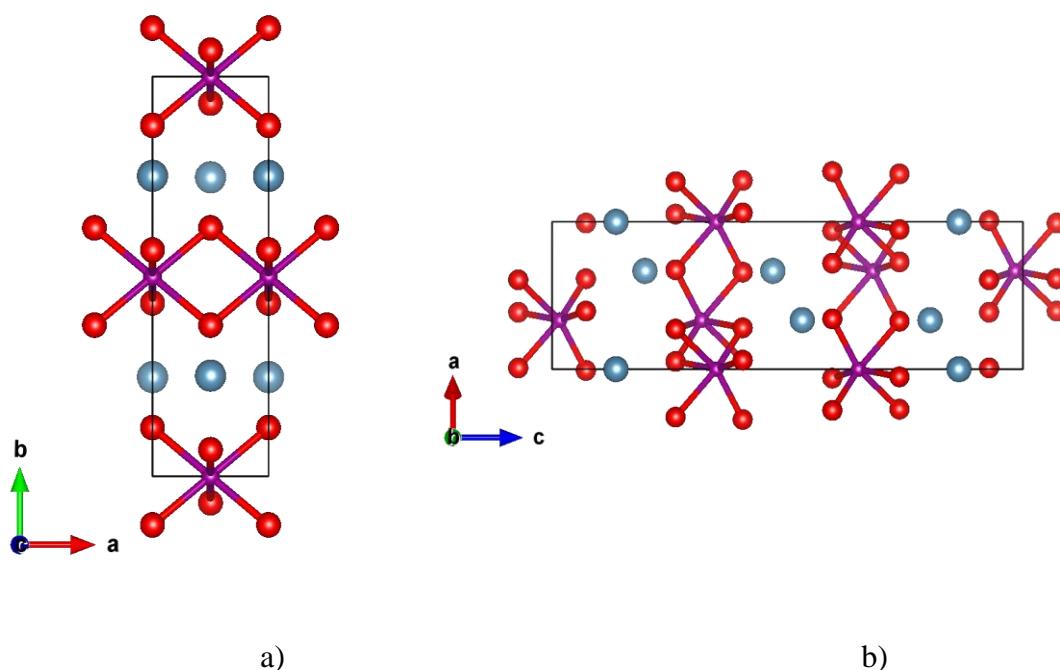


a)



b)

**Slika 30.**  $H(p)$  krive zavisnosti entalpije od pritiska dobijene B3LYP metodom za  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije koje učestvuju u faznim prelazima usled promene pritiska: a) na visokom pritisku  $\text{CaMnO}_3$ -(1) faza transformiše se u post-perovskitsku  $\text{CaMnO}_3$ -(15) fazu; b) na izračunatom negativnom pritisku perovskitska  $\text{CaMnO}_3$ -(1) modifikacija transformiše se u ilmenitsku  $\text{CaMnO}_3$ -(16) fazu. Entalpija po jednoj formulskoj jedinici izražena je u hartrijima ( $E_h$ )



**Slika 31.** CaMnO<sub>3</sub> modifikacije izračunate primenom B3LYP metode:  
 a) post-perovskitska CaMnO<sub>3</sub>-(15) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $Cmcm$  i b) CaMnO<sub>3</sub>-(16) modifikacija koja kristališe u prostornoj grupi  $R\bar{3}$  sa ilmenitskim tipom strukture. Atomi mangana (ljubičasti) i kiseonika (crveni) spojeni su vezama, a atomi kalcijuma su plave boje. Jedinična ćelija označena je četvorouglo

#### 4.5. Sveobuhvatna diskusija teorijskog dela istraživanja

Pored analize energija na osnovu kojih smo razmatrali termodinamičku stabilnost za ispitivane modifikacije, sistem CaMnO<sub>3</sub> je primenjen za ispitivanje mogućih distorzija u perovskitskom tipu strukture. Odnosno, analizirali smo dužine veza i uglove sa ispitivane modifikacije koje imaju perovskitski tip strukture (tabela 20). Kada su u pitanju dužine veza, analizirana je srednja vrednost dužina veza Mn–O i Ca–O. Isto tako, izračunata je i najkraća Ca–Mn dužina veze, jer se njena vrednost u nekim slučajevima može koristiti kao kriterijum za određivanje koordinacije katjona u kristalografskom položaju A (Mitchell 2002; Zagorac i dr., 2014a). Srednja vrednost dužine veza Mn–O za većinu modifikacija kreće se u rasponu 1.90 – 1.91. Najkraća

dužina veze Mn–O je kod teseralne prostorne grupe  $Pm\bar{3}m$ , jer kod nje ne postoji deformacija strukture i postoji šest jednakih Mn–O veza, što je i očekivano za teseralnu strukturu. Najveća distorzija MnO<sub>6</sub> oktaedara javlja se kod prostorne grupe  $Pnma$ , gde se koordinacija može posmatrati kao 2+2+2 coordination. Pored ovog primera, u nekoliko modifikacija sa perovskitskim tipom strukture, koordinacija katjona Mn<sup>4+</sup> može se izraziti kao 2+4 ili čak 3+3 koordinacija. Prosečna vrednost dužina veza Ca–O nalazi se između 2.5 i 2.6 Å. Ova vrednost varira u zavisnosti od toga koji atom Ca je izabran za centralni atom (tabela 20). Najkraće rastojanje Ca–Mn ima vrednost 3.11 Å u rombičnoj CaMnO<sub>3</sub>-(1), a najduže je u teseralnoj CaMnO<sub>3</sub>-(11) modifikaciji s vrednošću od 3.24 Å. U tabeli su navedene i vrednosti zapremina koordinacionih poliedara oko Ca i Mn. Odnos zapremina poliedara oko katjona u kristalografskim položajima *A* i *B*, može ukazati na prisustvo feroelektriciteta (Thomas, 1989), za koji je indikativan odnos zapremine poliedra oko katjona *A* i zapremine poliedra oko katjona *B* jednak 5.

Analizirana je i vrednost Mn–O–Mn uglova u različitim CaMnO<sub>3</sub> modifikacijama sa perovskitskim tipom strukture da bi se stekao detaljniji uvid u naginjanje oktaedara i distorziju idealne perovskitske strukture. Tako je npr. vrednost ugla Mn–O–Mn u teseralnom  $Pm\bar{3}m$  perovskitu 180°, dok rombični  $Pnma$  perovskit sadrži dve vrste veza u zavisnosti od položaja atoma kiseonika, i uglove Mn–O1–Mn =160.24° i Mn–O2–Mn=157.45°. Ove promene u vrednosti uglova, direktna su posledica strukturnih promena uzrokovanih naginjanjem oktaedara.

Fazne transformacije često su prisutne kod jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture, a prisustvo i intenzitet naginjanja oktaedara direktno utiče na fizičke osobine materijala. CaMnO<sub>3</sub> je polazna komponenta za mnoge manganate dopirane elementima retkih zemalja koji pokazuju osobinu kolosalne magnetne otpornosti (Jin i dr., 1994). Iz tog razloga, jako je bitno ispitati promene u strukturi CaMnO<sub>3</sub> u zavisnosti od temperature i pritiska. U tu svrhu primenili smo različite teorijske metode da bi ispitali moguće modifikacije u sistemu CaMnO<sub>3</sub> u kom je do sada eksperimentalno potvrđeno samo postojanje rombične  $Pnma$  strukture.

Sa slike 26 može se videti da se sve modifikacije sa niskom energijom:  $\text{CaMnO}_3$ -(3, 4, 5, 9, 10, 12, 13) nalaze u rasponu  $k_B T_T$  u odnosu na fazu sa najnižom energijom, a da su modifikacije  $\text{CaMnO}_3$ -(3, 5, 10) u rasponu  $k_B T_T$  čak i na sobnoj temperaturi, i za očekivati je da se mogu javiti na povišenim temperaturama. Ipak, povišena temperatura nije jedini mogući parametar koji se može iskoristiti da se stabilizuje perovskitski tip strukture. Isto se može postići dopiranjem ili prisustvom vakancija u strukturi koje mogu stabilizovati određenu strukturu. Tako ako zanemarimo pitanje kinetičke stabilnosti možemo zaključiti da će biti lakše sintetisati metastabilne modifikacije, koje su bliske u energiji sa termodinamički ravnotežnom fazom i to, ili na povišenoj temperaturi ili usled efekta dopiranja, nego modifikacije koje su u energiji bliske sa teseralnom nefavorizovanom  $Pm\bar{3}m$  strukturom, a to su:  $\text{CaMnO}_3$ -(2, 6, 7, 8, 11, 14). U mnogim sistemima sa perovskitskim tipom strukture, odnos veličine anjona i katjona favorizuje idealnu teseralnu strukturu, ali to nije slučaj kod  $\text{CaMnO}_3$ .

Treba naglasiti da u literaturi postoji navod da je eksperimentalno potvrđena teseralna  $Pm\bar{3}m$  prostorna grupa u  $\text{CaMnO}_3$  (Taguchi i dr., 1989). Taguchi i dr., su proučavali nestehiometrijski  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  i utvrdili fazni prelaz pri kojem rombična prostorna grupa  $Pnma$  na 896 °C prelazi u tetragonalnu modifikaciju ( $a = 5,333 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,534 \text{ \AA}$ ), koja bi se mogla dovesti u vezu sa našom  $\text{CaMnO}_3$ -(7) modifikacijom. Sa daljim povećanjem temperature, javlja se drugi fazni prelaz gde tetragonalna faza prelazi u teseralnu na 913 °C ( $a = 3.774 \text{ \AA}$ ), koja bi u našem slučaju mogla da se poistoveti sa  $\text{CaMnO}_3$ -(11) modifikacijom. S obzirom na manjak kiseonika u  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , deo  $\text{Mn}^{4+}$  redukuje se do  $\text{Mn}^{3+}$ , čiji je jonski radijus 0,645 Å (Shannon, 1976) veći u poređenju sa jonskim radiusom  $\text{Mn}^{4+}$  (0,53 Å). Iz tog razloga je i parametar jedinične ćelije  $a = 3.774 \text{ \AA}$  kod nestehiometrijske faze veći od jonskog radiusa  $a = 3.75 \text{ \AA}$ , koji se dobija na osnovu B3LYP metode za  $\text{CaMnO}_3$  koji kristališe u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$ . Visokotemperaturni fazni prelaz je na osnovu dosadašnjih istraživanja karakterističan samo za nestehiometrijsku modifikaciju, gde je očigledan uticaj nedostatka kiseonika na strukturne i fizičke osobine materijala. Ipak, ako bi bilo moguće sintetisati  $\text{CaMnO}_3$  u metastabilnoj idealnoj teseralnoj

simetriji, onda bi bilo moguće sintetisati i neku od nefavorizovanih modifikacija iz tabele 18, kao deo teseralnog perovskitskog basena na energetskom reljefu pri sličnim uslovima sinteze. Nadalje, naši raniji rezultati (Bošković i dr., 2008), pokazali su da se dopiranjem može uticati na osobine nanoprahova  $\text{CaMnO}_3$ , i teorijsko modelovanje ovakvih sistema, čini se interesantnom temom za neko naredno istraživanje. Tu bi svakako našao primenu i najnoviji CCL algoritam, koji je postao integralni deo programa KPLOT (Hundt i dr., 2013), i koristi se za ispitivanje i poređenje nanostrukture.

**Tabela 20.** Izračunate vrednosti dužine veza (Å) i uglova (°) za ispitivane  $\text{CaMnO}_3$  modifikacije sa perovskitskim tipom strukture dobijene primenom B3LYP metode. V12/V6 predstavlja odnos zapremina koordinacionog poliedra kalcijuma (V12) i mangana (V6)

Modifikacija i prostorna grupa	Mn–O	<Mn–O>	<Ca–O>	Najkraća Ca-Mn	V12/V6	Mn–O1–Mn	Mn–O2(O3)–Mn
$\text{CaMnO}_3$ -(1) <i>Pnma</i>	2 x 1,8528 (O1) 2 x 1,8989 (O2) 2 x 1,9660 (O2)	1,9059	2,6646 (XII) 2,5715 (X)	3,11	4,83	160,24	157,45
$\text{CaMnO}_3$ -(2) <i>R3c</i>	6 x 1,9098	1,9098	2,6642(XII)	3,22	4,68	158,16	-
$\text{CaMnO}_3$ -(3) <i>Imma</i>	2 x 1,8923 (O1) 4 x 1,9250 (O2)	1,9141	2,6675 (XII)	3,20	4,66	154,49	158,70
$\text{CaMnO}_3$ -(4) <i>P4<sub>3</sub>/nmc</i>	2 x 1,8483 (O1) 2 x 1,9322 (O2) 2 x 1,9306 (O3)	1,9037	2,6721(XII) Ca1 2,6608(XII)Ca2 2,5709(X)Ca3	3,18	4,93	161,10	157,89 158,40
$\text{CaMnO}_3$ -(5) <i>Cmcm</i>	2 x 1,9131 (O1) 2 x 1,9365 (O2) 2 x 1,8618 (O3)	1,9038	2,5686(X) Ca1 2,6643(XII)Ca2	3,19	4,88	162,67	155,1872 163,3492
$\text{CaMnO}_3$ -(6) <i>P4/mbm</i>	2 x 2,0724 4 x 1,8333	1,9130	2,6701(XII)	3,25	4,86	180	150,76
$\text{CaMnO}_3$ -(7) <i>I4/mcm</i>	2 x 2,0170 4 x 1,8077	1,8775	2,6579(XII)	3,26	4,99	180	179,77
$\text{CaMnO}_3$ -(8) <i>Im3</i>	6 x 1,9049	1,9049	2,6410(XII)Ca1 2,6693(XII)Ca2	3,25	4,99Ca1 4,89Ca2	159,67	-
$\text{CaMnO}_3$ -(9) <i>I4/mmm</i>	2 x 1,9138 (O1) 4 x 1,8964 (O2)	1,9022	2,6709(XII) Ca1 2,4796(VIII)Ca2 2,6567(XII)Ca3	3,25	4,94 5,02	157,23	163,12
$\text{CaMnO}_3$ -(10) <i>C2/c</i>	2 x 1,9439 (O1) 2 x 1,9237 (O2) 2 x 1,9332 (O3) 2 x 1,7831 (O1) 2 x 1,9245 (O2) 2 x 1,9091 (O3)	1,9336(Mn1)   1,8722 (Mn2)	2,6644(XII)	3,19	4,55 5,02	158,06	164,08 161,12

CaMnO <sub>3</sub> - (11) <i>Pm3m</i>	6 x 1,8726	1,8726	2,6482(XII)	3,24	5,00	180	-
CaMnO <sub>3</sub> - (12) <i>Immm</i>	2 x 1,9206 (O1) 4 x 1,8827 (O2) 2 x 1,8288 (O1) 4 x 1,8889 (O2)	1,9079(Mn1) 1,8488(Mn2)	2,6567(XII)	3,24	4,7699 5,2456	179,70	180
CaMnO <sub>3</sub> - (13) <i>C2/m</i>	2 x 1,9192 (O1) 2 x 1,9186 (O2) 2 x 1,8699 (O3)	1,9026	2,6607(XII)	3,21	4,73	162,13	162,09 156,33
CaMnO <sub>3</sub> - (14) <i>R3c</i>	3 x 1,8779 3 x 1,9378	1,9079	2,6687(XII)	3,24	4,75	160,25	-

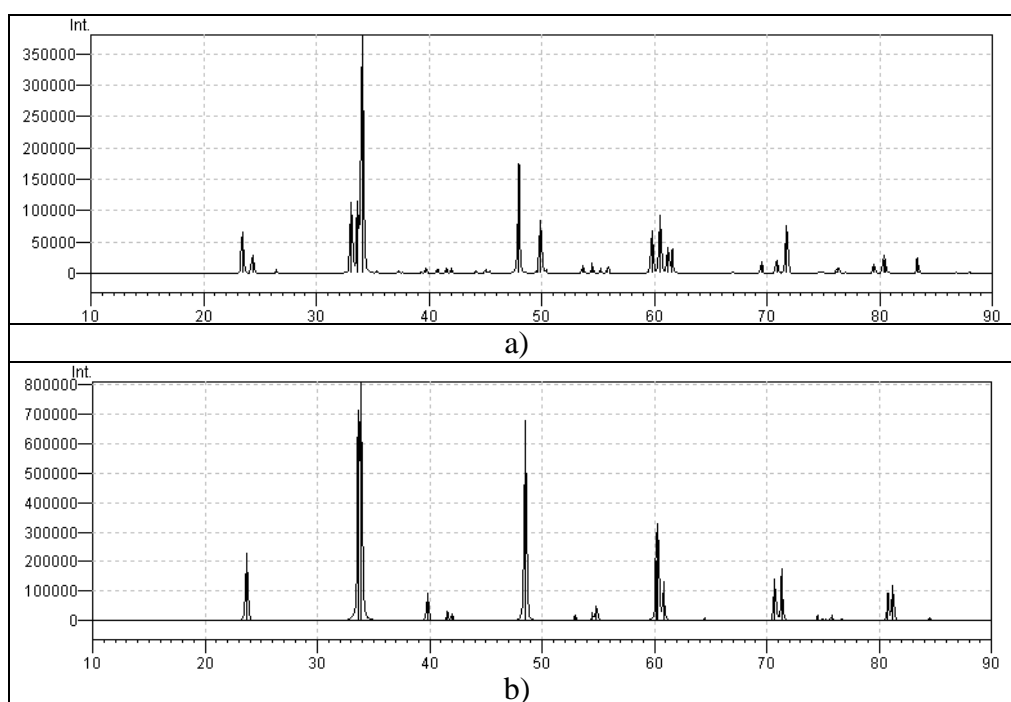
Perovskitske strukture koje kristališu u prostornim grupama  $P2_1/m$  i  $P\bar{1}$ , i koje su takođe kandidati za fazne prelaze na osnovu dijagrama odnosa prostorna grupa-podgrupa, zbog svoje niske simetrije nisu interesantni kao podgrupa eksperimentalne *Pnma* prostorne grupe. Isto tako, njihovi strukturni parametri nisu dostupni primenom softvera SPuDS, a i retko se pojavljuju u  $ABX_3$  perovskitima. Iz ovih razloga, kao i zbog zahtevnosti kada je u pitanju trajanje proračuna, ove dve prostorne grupe nisu razmatrane u našem istraživanju. U principu, kao alternativa našem pristupu korišćenom u ovoj disertaciji, moguće je uraditi iscrpnu globalnu i lokalnu pretragu za dodatnim strukturnim kandidatima, a za to se mogu koristiti sledeće metode: simulaciono kaljenje (simulated annealing) (Kirkpatrick i dr., 1983), iscrpni data mining (Sultania i dr., 2012), algoritam propisane putanje (prescribed path algorithm) (Zagorac i dr., 2012), i algoritam prelaznog praga (threshold algorithm) (Schön i dr., 1996b). Ipak, ove metode su proračunski veoma zahtevne i mogle bi biti tema nekog narednog istraživanja.

I za modifikacije sa post-perovskitskim (CaIrO<sub>3</sub>) i ilmenitskim tipom strukture, izračunati su u strukturni parametri i ukupna energija (tabela 17 i 19). Treba dodati da su u pitanju alternativne CaMnO<sub>3</sub> modifikacije, s obzirom da pripadaju energetskim reljefima udaljenim od onog koji sadrži modifikacije sa perovskitskim tipom strukture. Zato i nisu uključeni u diskusiju o strukturnim razlikama i sličnostima između modifikacija perovskitskog tipa. Ali kada su u pitanju fazni prelazi do kojih dolazi usled promene pritiska obe ove modifikacije su značajne. Naročito je interesantna post-perovskitska faza CaMnO<sub>3</sub>-(15), za koju smo predvideli da je termodinamički stabilna na visokom pritisku, a energetski na standardnim uslovima

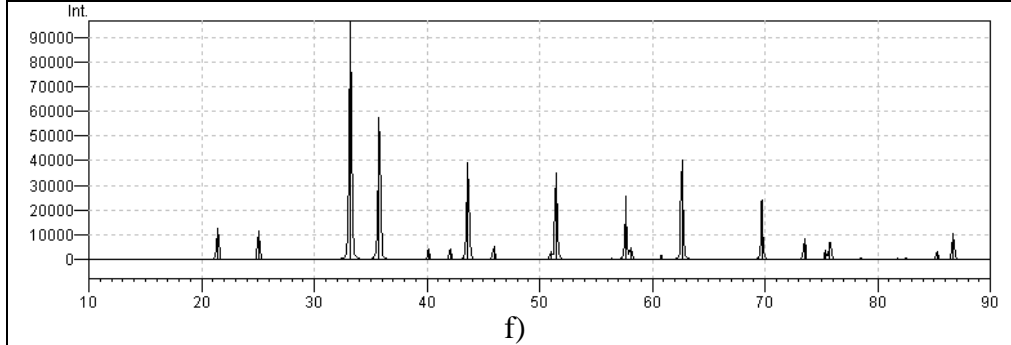
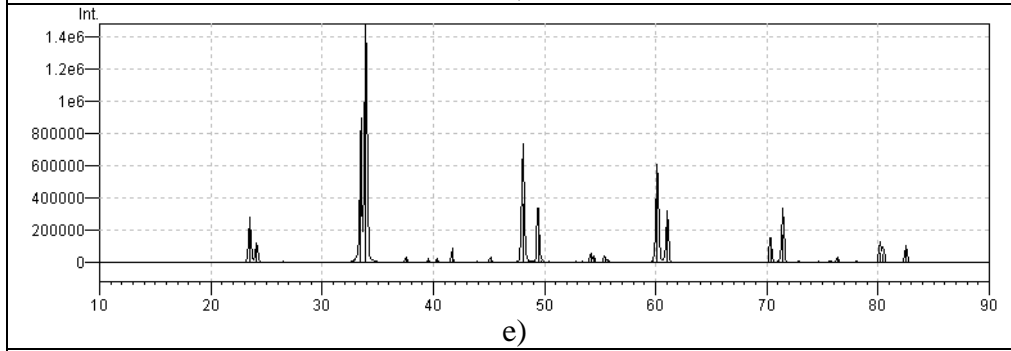
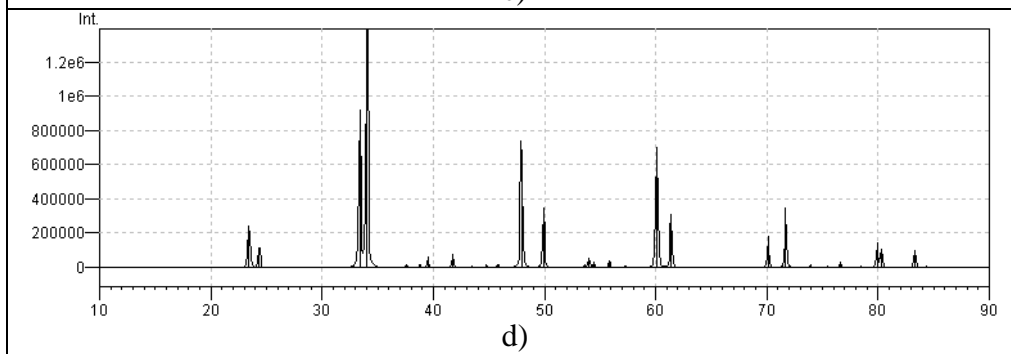
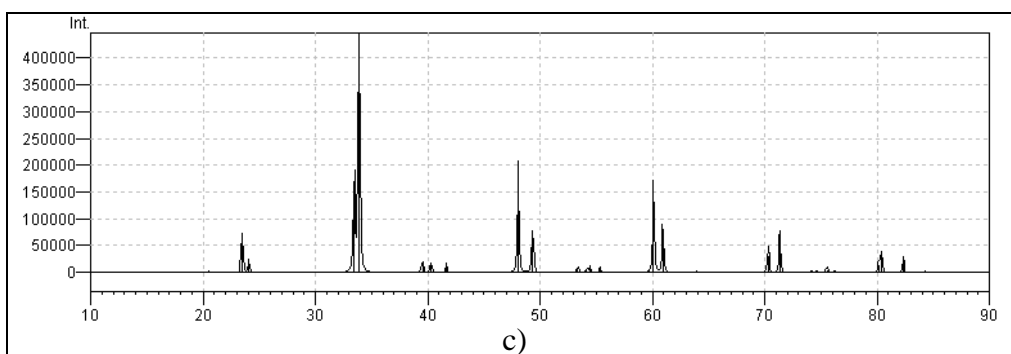
jako bliska eksperimentalnoj perovskitskoj fazi. Pomenuto navodi na zaključak da bi ova modifikacija mogla biti sintetisana kao kinetički stabilna faza, čak i na standardnom pritisku primenom sinteze na visokoj temperaturi i visokom pritisku. S obzirom da se ovaj tip strukture pojavljuje kod  $ABX_3$  jedinjenja (obično na visokim pritiscima (Oganov i dr., 2005)), predlažemo  $CaMnO_3$ -(15) modifikaciju kao strukturnog kandidata dostupnog eksperimentalnoj sintezi.

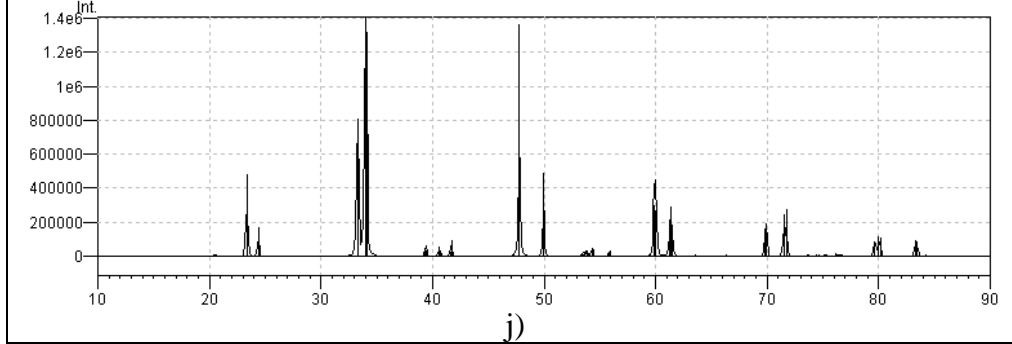
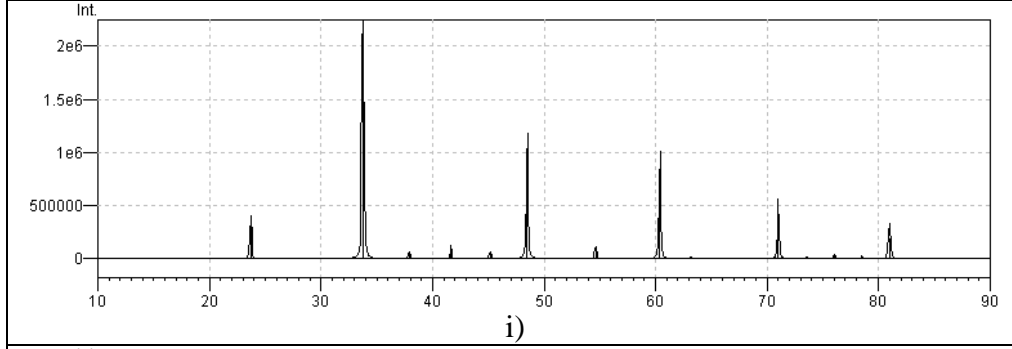
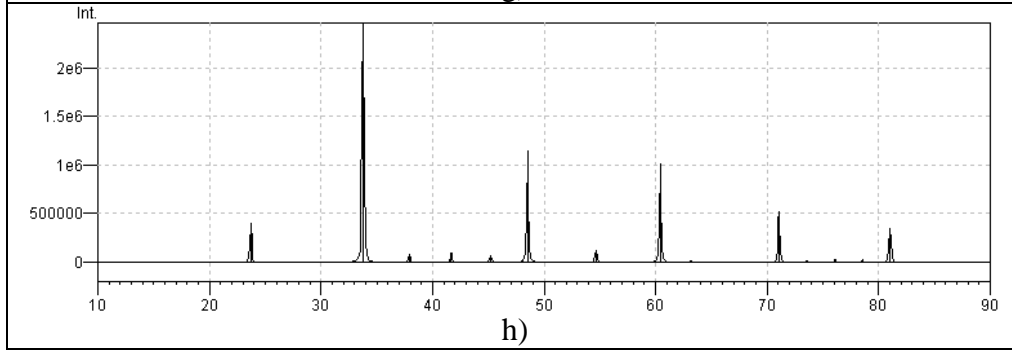
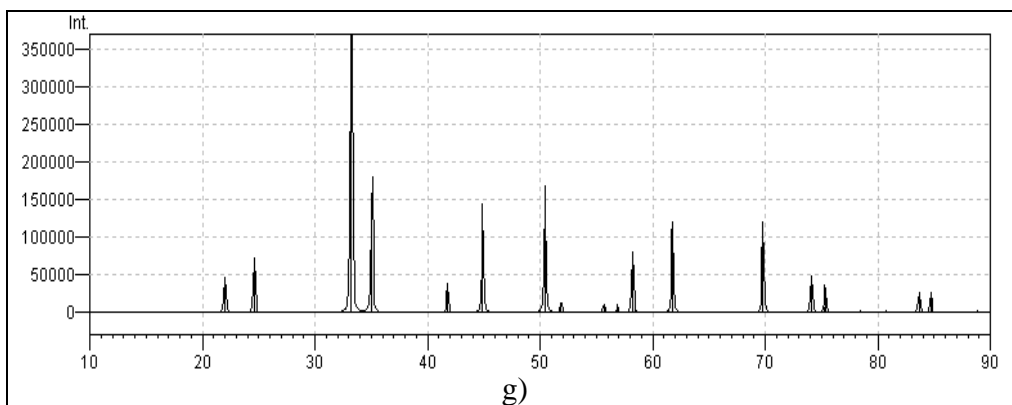
#### 4.6. Izračunati difrakcioni profili

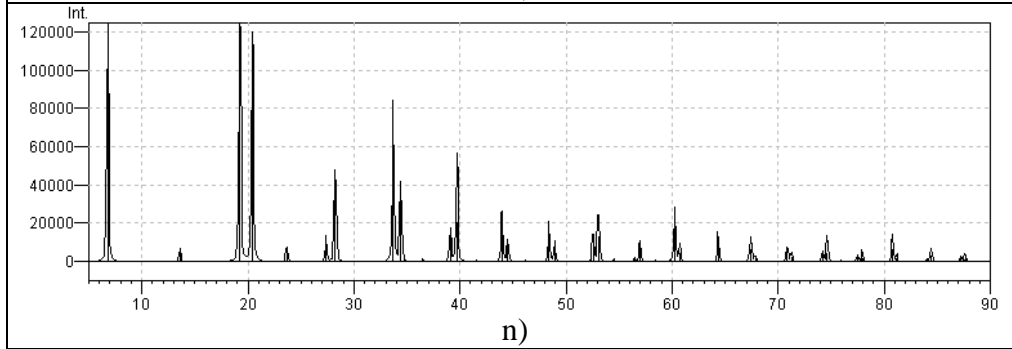
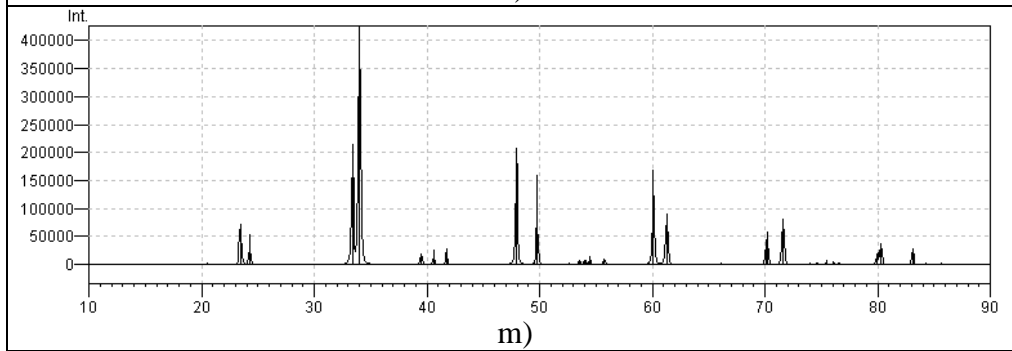
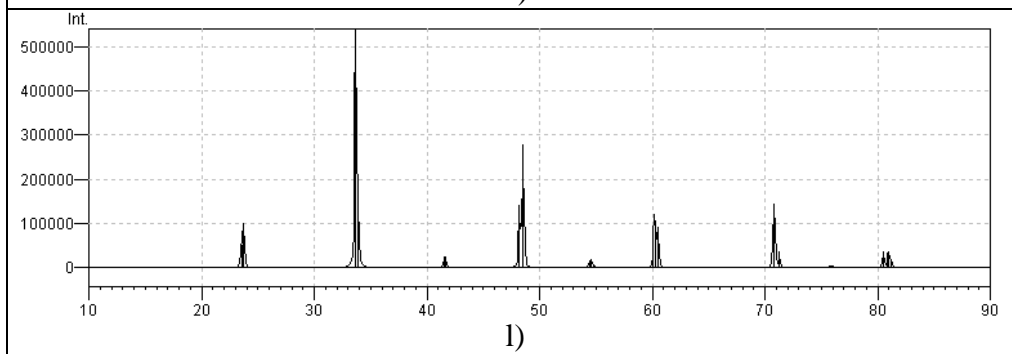
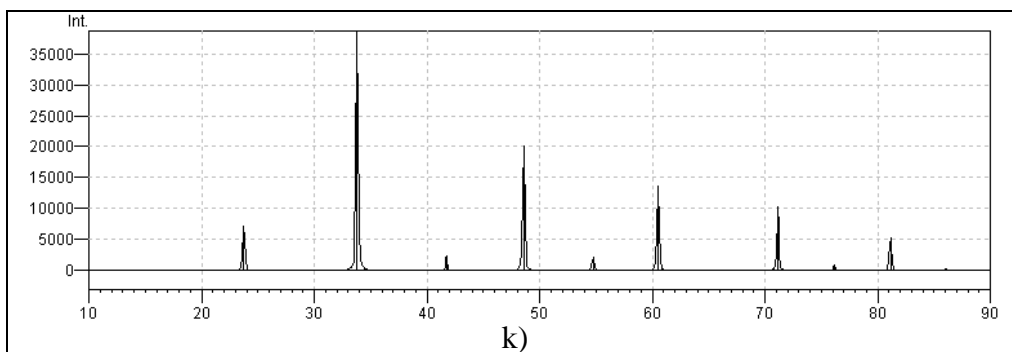
Na osnovu strukturnih parametara dobijenih primenom B3LYP metode, nacrtani su difrakcioni profili za sve ispitivane modifikacije  $CaMnO_3$ (1-17) (slika 32). Teorijski određeni strukturni parametri uneti su u demo verziju softvera Endeavour verzija 1.7f (Putz i dr., 1999), i na osnovu njih su dobijeni difrakcioni profili za Cu  $K\alpha 1$  rendgensko zračenje. Na osnovu ovih rezultata, može se videti sličnost difrakcionih profila za modifikacije u prostornim grupama, što može otežati identifikaciju primenom metode rendgenske difrakcije.

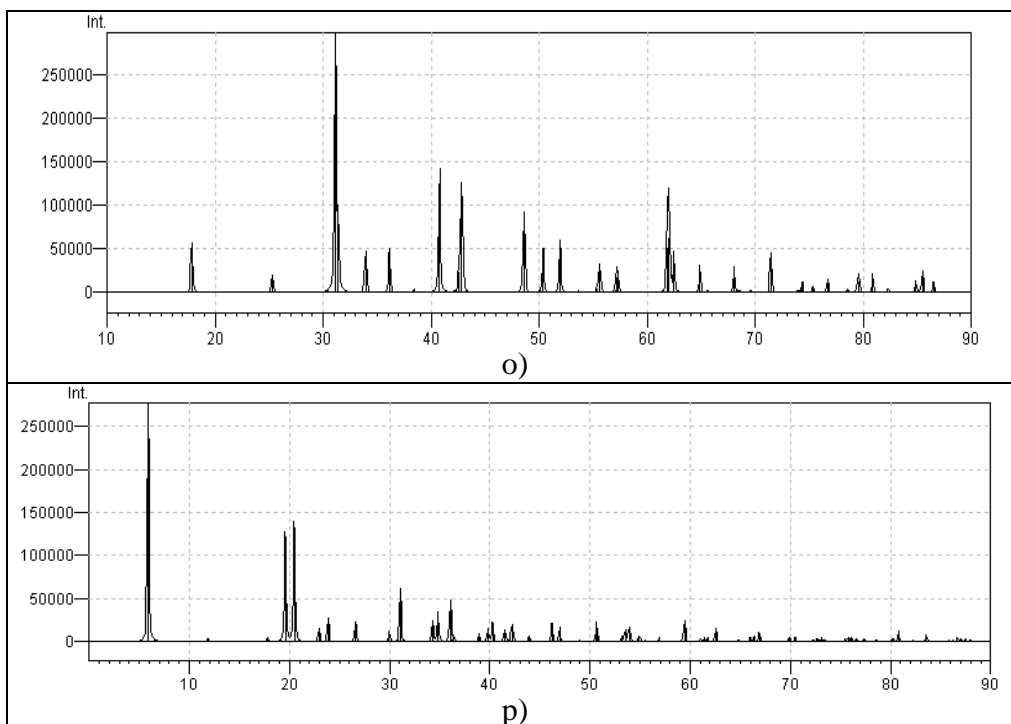












**Slika 32.** Teorijski izračunati difrakcioni profili za  $\text{CaMnO}_3$  (1-17) modifikacije u prostornim grupama: a)  $Pnma$ ; b)  $R\bar{3}c$ ; c)  $Imma$ ; d)  $P4_2/nmc$ ; e)  $Cmcm$ ; f)  $P4/mbm$ ; g)  $I4/mcm$ ; h)  $Im\bar{3}$ ; i)  $I4/mmm$ ; j)  $C2/c$ ; k)  $Pm\bar{3}m$ ; l)  $Immm$ ; m)  $C2/m$ ; n)  $R3c$ ; o)  $Cmcm$  i p)  $R\bar{3}$

## **5. Zaključak**

## 5. Zaključak

Primenom modifikovane glicin-nitratne metode sintetizovani su nanoprahovi opšte formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Struktura i mikrostruktura dobijenih nanoprahova određena je Ritveldovom analizom podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom. Ispitivane perovskitske faze su rombične i kristališu u prostornoj grupi  $Pnma$ , pri čemu samo nedopirani  $\text{CaMnO}_3$  ima  $\text{GdFeO}_3$  ili  $O$  tip perovskitske strukture, a perovskiti u svim drugim uzorcima imaju  $\text{REMnO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La-Dy}$ ) ili  $O'$  tip perovskitske strukture, kod kojeg su koordinacioni poliedri deformisani u oba katjonska položaja  $A$  i  $B$ .

Kao posledica dopiranja sa  $\text{Y}^{3+}$  umesto  $\text{Ca}^{2+}$  u položaju  $A$ , dolazi do redukcije  $\text{Mn}^{4+}$  u veći katjon  $\text{Mn}^{3+}$  u položaju  $B$ . Sa povećanjem sadržaja itrijuma, raste i zapremina jediničnih ćelija i prosečna vrednost dužina veza  $A\text{-O}$  i  $B\text{-O}$  u svakom od ispitivanih perovskita. Prisustvo  $\text{Mn}^{3+}$  katjona dovodi do pojave Jan-Telerovog efekta koji deformiše oktaedre oko položaja katjona  $B$ , pri čemu su oktaedri najviše deformisani u Ca75 uzorku.

Primećeno je da se katjoni iz položaja  $B$  u strukturi perovskita nalaze unutar koordinacione sfere katjona  $A$ , u svim perovskitskim fazama, osim u nedopiranom  $\text{CaMnO}_3$ , te se na ovaj način smanjuje koordinacioni broj katjona u položaju  $A$  od XII do VIII. Ispitivane sume valenci veza su veće od formalnog naelektrisanja  $A$  katjona, a u dobrom su slaganju za  $B$  katjon u svim ispitivanim uzorcima. Koordinacioni broj katjona u položaju  $A$ , procenjen na osnovu analize valenci veza, menja se od X za perovskitske faze u uzorcima sa manje itrijuma ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) do 8 za perovskitske faze sa većim sadržajem itrijuma ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ).

Mikrostrukturna analiza je potvrdila da su dobijeni prahovi nanometarskih dimenzija. Sadržaj itrijuma dobijen Ritveldovom analizom u dobrom je slaganju sa njegovim nominalnim sastavom.

Istraživanja nanoprahova u kojima su dominantne kristalne faze članovi serije čvrstih rastvora  $\text{ABO}_3$ , koji imaju perovskitsku strukturu, i gde je  $A$  ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Y}$ ), a  $B$  tro- ili četvorovalentni katjon  $\text{Mn}$ , obuhvatala su sintezu, faznu, strukturnu, hemijsku i

morfološku karakterizaciju novodobijenih nanoprahova. Sintetisano je ukupno sedam nanoprahova prahova sastava  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), ispitan uticaj uslova sinteze na formiranje perovskitske strukture, kao i strukturnih i mikrostrukturnih svojstava prisutnih kristalnih faza.

Na osnovu Goldšmitovog faktora tolerancije,  $G_t$ , i globalnog indeksa nestabilnosti,  $GIN$ , za članove serije čvrstih rastvora kojoj pripadaju ispitivani prahovi, utvrđeno je da postoji realna mogućnost formiranja perovskitske strukture iz smeše oksida nominalnog sastava:  $\text{CaMnO}_3$  (Ca100),  $\text{Ca}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{MnO}_3$  (Ca95),  $\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3$  (Ca85),  $\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{MnO}_3$  (Ca75),  $\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnO}_3$  (Ca50),  $\text{Ca}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{MnO}_3$  (Ca25) i  $\text{YMnO}_3$  (Y100). Takođe je utvrđeno da, s obzirom da je izračunati  $G_t$  za sve članove manji od 1, treba očekivati deformacije teseralne strukture.

Korišćenjem modifikovane glicin-nitratne metode sintetisani su nanoprahovi, a rendgenskom difrakcijom, utvrđen je dvofazan sastav svih uzoraka i određena zastupljenost pojedinih faza: Ca100 (perovskit  $\text{CaMnO}_3$  -94 % i  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  - 6 %); Ca95 (perovskit  $(\text{Ca},\text{Y})\text{MnO}_3$  – 99,9 % i  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  – 0,1 %); Ca50 (perovskit  $(\text{Ca},\text{Y})\text{MnO}_3$  – 95,6 % i  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  – 4,4 %); Ca25 (perovskit  $(\text{Ca},\text{Y})\text{MnO}_3$  - 92 % i  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  – 8). Dominantna faza u svim ispitivanim uzorcima ima perovskitsku strukturu. Rendgenska analiza, takođe je pokazala da su sve ispitivane perovskitske faze usled ugradnje izvesne količine Y pretrpele deformaciju i sniženje simetrije od teseralne do rombične, i da kristališu u prostornoj grupi  $Pnma$ . Na osnovu kriterijuma  $b/\sqrt{2} > c$  i  $a > c$  za  $O$  tip i  $b/\sqrt{2} < c < a$  za  $O'$  tip rombične strukture, utvrđen je  $O$  tip kod perovskita u uzorcima Ca100, Ca95, Ca85, dok je  $O'$  tip rombične strukture određen u Ca75, Ca50 i Ca25 uzorku.

Analiza parametara jediničnih ćelija pokazala je da je osnovni mehanizam, koji doprinosi povećanju parametara sa povećanjem sadržaja Y u strukturi, redukcija  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ . Osim redukcije mangana i jonske zamene Ca sa Y u mehanizmu transformacije učestvuju i drugi faktori, kao npr. prisustvo vakancija, na šta takođe ukazuju parametri jediničnih ćelija.

Nominalni sastav dobijenih prahova u skladu je sa hemijskim sastavom izračunatim iz utačjenih faktora zauzeća: Ca100 ( $\text{CaMnO}_3$ ); Ca95 ( $\text{Ca}_{0,94}\text{Y}_{0,06}\text{MnO}_3$ ); Ca85 ( $\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3$ ); Ca75 ( $\text{Ca}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{MnO}_3$ ); Ca50 ( $\text{Ca}_{0,54}\text{Y}_{0,46}\text{MnO}_3$ ) i Ca25 ( $\text{Ca}_{0,30}\text{Y}_{0,70}\text{MnO}_3$ ).

Analiza uticaja dopiranja na deformaciju oktaedarskog okruženja Mn pokazuje da je koordinacioni poliedar oko Mn deformisan čak i kod nedopiranog  $\text{CaMnO}_3$ , što ukazuje na moguću redukciju mangana i istovremeno formiranje kiseoničnih vakancija u odsustvu dopanta. Odstupanje uglova od  $180^\circ$ , koje pokazuje strukturne promene nastale usled naginjanja  $\text{MnO}_6$  oktaedara, najmanje je kod nedopiranog  $\text{CaMnO}_3$  i raste sa porastom sadržaja dopanta u strukturi.

Analiza mikrostrukturnih parametara pokazuje da se veličina kristalita kreće od 450-1050 Å. Najveći kristaliti nađeni su u uzorcima sa nižim sadržajem dopanata, Ca100, Ca95 i Ca85, a najmanji u uzorcima Ca50 i Ca25, gde je najveća koncentracija dopanta. Mikronaprezanje raste sa sadržajem dopanta u strukturi i najveće je u Ca25 uzorku.

Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije ukazuju da je na ovaj način određen sadržaj itrijuma u dobrom slaganju sa nominalnim sastavom prahova.

Na osnovu ovih eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da svi ispitivani nanoprahovi imaju specifične karakteristike. To je pre svega fazni sastav i hemijski sastav pojedinih kristalnih faza, rombična simetrija dominantne perovskitske faze, i neuređenost u strukturi perovskita. Rezultati takođe pokazuju da vrsta i koncentracija dopirajućeg katjona, redukcija mangana, kao i prisustvo vakancija imaju presudan uticaj na stvaranje strukturno različitih perovskita.

Tema teorijskog dela našeg istraživanja je bilo predviđanje kristalnih struktura u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ , koje imaju perovskitski tip strukture ili su sa njim u vezi. Praćenjem naginjanja oktaedara i korišćenjem metode pretrage baze podataka (data mining) u  $ABX_3$  sistemima, dobijen je niz  $\text{CaMnO}_3$  strukturnih kandidata. Za svaki od dobijenih kandidata urađena je lokalna *ab initio* optimizacija primenom teorije funkcionala gustine (LDA, hibridna B3LYP) i Hartri-Fok metode, pri čemu su



rezultati dobijeni korišćenjem B3LYP funkcionala, pokazali najbolje slaganje sa postojećim eksperimentalnim podacima. Dobijeni rezultati su pokazali da se pojedini od strukturnih kandidata sa niskom energijom, i uglavnom sa rombičnom i monokličnom simetrijom, i koji pokazuju strukturne sličnosti sa eksperimentalno dostupnom  $Pnma$  modifikacijom, mogu sintetisati na visokim temperaturama ili za nestehiometrijske sastave. Za razliku od njih, modifikacije koje su slične idealnoj teseralnoj perovskitskoj strukturi (prostorna grupa  $Pm\bar{3}m$ ), ne mogu se sintetisati sa promenom temperature ili pritiska, već samo ako se posmatraju kao nestehiometrijska jedinjenja. Sa promenom pritiska, predvideli smo da će post-perovskitska modifikacija sa  $CaIrO_3$  tipom strukture biti termodinamički stabilna na pritiscima iznad 35 GPa. Naše istraživanje je pokazalo da će na izračunatom negativnom pritisku od -3GPa doći do fazne transformacije iz perovskitskog u ilmenitski strukturni tip. Naše istraživanje je doprinelo boljem poznavanju sistema  $CaMnO_3$ , njegovom ponašanju na visokom i izračunatom negativnom pritisku, kao i boljem utvrđivanju odnosa između mogućih metastabilnih faza sa perovskitskim tipom strukture.

## **6. Literatura**

## 6. Literatura

Agüero, O., Leyva, A. G., König, P., Vega, D., Polla, G., Aliaga, H., Causa, M. T. (2002): *Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> manganites: synthesis and ESR characterization*. Physica B **320**, 47-50.

Alejandro, G., Lamas, D. G. (2003): *Strongly frustrated magnetism and colossal magnetoresistance in polycrystalline La<sub>0,47</sub>Ce<sub>0,20</sub>Ca<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B **67**, 064424.

Aleksandrov, K. S. (1976): *Kristallografiya* **21**, 249-255.

Aliaga, H., Causa, M. T., Alascio, B., Salva H., Tovar, M., Vega, D., Polla, G., Lezva, G., König, P. (2001): *Magnetism, resistivity and magnetoresistance in Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>*. J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 791 – 793.

Aliaga, H., Causa, M. T., Tovar, M., Butera, A., Alascio, B., Vega, D., Leyva, G., Polla, G., König, P. (2003): *High temperature susceptibility in electron doped Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>: double exchange versus superexchange*. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 249-258.

Andrault, D., Poirier, J. P. (1991): *Evolution of the distortion of perovskite under pressure: An EXAFS study BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> and CaGeO<sub>3</sub>*. Phys. Chem. Minerals **18**, 91-105.

Antić, B., Kremenović, A., Nikolić, A. S., Stoiljković, M., (2004): *Cation Distribution and Size-Strain Microstructure Analysis in Ultrafine Zn-Mn Ferrites Obtained from Acetylacetonato Complexes*. J. Phys. Chem. B **108**, 12646-12651.

Arulraj, A., Santhosh, P. N., Gopalan, R. S., Guha, A., Raychaudhuri, A. K., Kumar, N., Rao, C. N. R. (1998): *Charge ordering in the rare-earth manganates: the origin of the extraordinary sensitivity to the average radius of the A-site cations, ( $r_A$ )*. J. Phys.:Condens. Matter **10**, 8497-8504.

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. (1976): *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc., Cornell University.

Avdeev, M., Caspi, E. N., Yakovlev, S. (2007): *On the polyhedral volume ratios  $V_A/V_B$  in perovskites  $ABX_3$* . Acta Cryst. B **63**, 363-372.

Becke, A. D. (1988): *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A **38**, 3098-3100.

Becke, A. D. (1993): *Density Functional thermochemistry. III The role of exact exchange*. J. Chem. Phys. **98**, 5648-5652.

Bergerhoff, G., Brown, I. D. (1987): *In „Crystallographic Databases”, F. H. Alen etn al. (Hrsg.)* Chester, International Union of Crystallography.

Bhattacharjee, S., Bousquet, E., Ghosez, P. (2009): *Engineering Multiferroism in  $CaMnO_3$* . Phys. Rev. Lett. **102**, 117602-117606.

Birch, W. D., Pring, A., Reller, A., Schmalte, H. W. (1993): *Bernalite Fe(OH)<sub>3</sub>, a new mineral from Broken Hill, New South Wales: description and structure*. Amer. Mineral. **78**, 827-834.

Blasco, J., Ritter, C., Garcia, J., De teresa, J. M., Perez-Cacho, J., Ibarra, M. R. (2000): *Structural and magnetic study of Tb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites*. Phys. Rev. Serie 3. B-Condens. Matter **62** (9), 5609-5618.

Blasco, J., Garcia, J., De Teresa, J. M., Ibarra, M. R., Algarabel, P. A., Marquina, C. (1996): *A systematic study of structural, magnetic and electrical properties of (La<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskites*. J.Phys.: Condens. Matter **8**, 7427.

Born, M., Oppenheimer J. R. (1926): *Zur Quantentheorie der Molekeln / On the Quantum Theory of Molecules*. Aännalen der Physik **389**, 457–484.

Bošković, B. S., Matović, Z. B., Vlajić, D. M., Krstić D. V. (2007): *Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nanopowders*. Ceram. Int. **33**, 89-93.

Bošković, S., Dukić, J., Matović., B, Živković., Lj, Vlajić., M, Krstić., V. (2008): *Nanopowders properties and sintering of CaMnO<sub>3</sub> solid solutions*. J. Alloys Compd. **463**, 282-287.

Boukhalov, D. W., Solovyev, I. V. (2010): *Defects of the crystal structure and Jahn-Teller distortion in BiMnO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B. **82**, 245101-245108.

Bozin, E. S., Sartbaeva, A., Zheng, H., Wells, S. A., Mitchell J. F., Proffen, Th., Thorpe, M. F., Billinge, S. J. L. (2008): *Structure of  $\text{CaMnO}_3$  in the range  $10\text{K} \leq T \leq 550\text{K}$  from neutron time-of-flight total scattering*. J. Phys. Chem. Solids **69**, 2146-2150.

Breese, N. E., O'Keeffe, M. (1991): *Bond-Valence Parameters for Solids*. Acta Cryst. **B47**, 192-197.

Briático, J., Alascio, B., Allub, R., Butera, A., Caneiro, A., Causa, M. T., Tovar, M. (1996): *Double-exchange interaction in electron-doped  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  perovskites*. Phys. Rev. B **53**, Number 21, 14020-14023.

Brown, I. D. (1992): *Chemical and Steric Constraints in Inorganic solids*. Acta Cryst. **B48**, 553-572.

Brown, I. D. (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*. Oxford.

Brown, I. D., Altermatt, D. (1985): *Bond-Valence parameters from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*. Acta Cryst. **B41**, 244-247.

Burns, P. C., Hawthorne, F. C., Hofmeister, A. M., Moret, S. L. (1996): *A structural phase-transition in  $\text{K}(\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{F}_3$* . Phys. Chem. Minerals **23**, 141-150.

Caracas, R., Wentzcovitch, R. M. (2006): *Theoretical determination of the structures of  $\text{CaSiO}_3$  perovskites*. Acta. Cryst. **B62**, 1025-1030.

Chick, L. A., Pederson, L. R., Maupin, G. D., Bates, J. L., Thomas, L. E., Exarhos, G. J. (1990): *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*. Mater. Lett. **10**, 6-12.

Coey, J. M. D., Viret, M., Von Molnar, S. (1999): *Mixed-valence manganites*. Adv. Phys. Vol. **48**, No. 2, 167-293.

Colla, E. L., Reaney, I. M., Setter, N. (1993): *Effect of Structural Changes in Complex Perovskites on the Temperature Coefficient of the Relative Permittivity*. J. Appl. Phys. **74**, 3414-3425.

Čančarevic, Ž. (2006): *Prediction of not-yet-synthesized solids at extreme pressures, and the development of algorithms for local optimization on ab-initio level*. Phd-thesis, University of Stuttgart, Germany.

Dagotto, E. (2003): *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer-Verlag, Berlin.

Damay, F., Jirak, Z., Hervieu, M., Martin, C., Maignan, A., Raveau, B., Andre, G., Bouree, F. (1998): *Charge ordering and structural transitions in  $Pr_{0.5}Sr_{0.41}Ca_{0.09}MnO_3$* . J. Magn. Magn. Mater. **190**, 221-232.

Darlington, C. N. W., Knight, K. S. (1999): *High temperature phases of  $NaNbO_3$  and  $NaTaO_3$* . Acta Cryst. **B55**, 24-30.

Dlouha, M., Vratislav, S., Jirak, Z., Hejtmanek, J., Knizek, K., Sedmidubsky, D. (2002): *Structure and magnetic order in  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.3$  and  $0.5$ )*. Appl. Phys. A **74**, S673-S676.

Dolg, M., Peterson, K. A. Schwerdtfeger, P., Stoll, H. (2012): *Stuttgart/Koeln (ab initio) Pseudopotentiale fuer Wellenfunktions und Dichtefunktionalrechnungen*. Theoretical Chemistry (UNI Stuttgart), and University of Cologne, <http://www.tc.uni-koeld.de/PP/index.html>.

Doll, K., Saunders, V. R., Harrison, N. M. (2001): *Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems*. Int. J. Quantum Chem. **82**, 1-13.

Dovesi, R. (1996): *Total Energy and Related Properties*. In C. Pisani, editor, *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, 67 of Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.

Dovesi, R., Orlando, R., Civalleri, B., Roetti, C., Saunders, V. R., Zicovich Wilson, C. M. (2005): *CRYSTAL: a computational tool for the ab-initio study of the electronic properties of crystals*. Z. Kristallogr. **220**, 571–573.

Dovesi, R., Civalleri, B., Orlando, R., Roetti, C., Saunders, V. R. (2005b): *Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. 21 of Reviews in Computational Chemistry*. Wiley VCH, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, New York.

Dovesi, R., Saunders, V. R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Pascale, F., Civalleri, B., Doll, K., Harrison, N. M., Bush, I. J., D'Arco, P., Llunell, M. (2012): *Basis sets*. Univ. Torino. <http://www.crystal.unito.it/Basissets/Ptable.html>.



Dukić, B. J. (2011): *Sinteza i strukturna karakterizacija nanoprahova opšte formule  $Ca_{1-x}RE_xMnO_3$  ( $RE=Y, La$ )*. Magistarska teza, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Dukić, J., Bošković, S., Matović, B. (2009): *Crystal structure of Ce-doped  $CaMnO_3$  perovskite*. Ceram. Int. **35**, 787-790.

Dukić, J., Bošković, S., Matović, B., Dimčić, B., Karanović, Lj. (2007): *Rietveld refinement of crystal phases ( $Ca_{1-x}La_x$ ) $MnO_3$  with perovskite-type structure*. Mater. Sci. Forum. Vol. **555**, 231-236.

Dunbar, T. D., Warren, W. L., Tuttle, B. A., Randall, C. A., Tsur, Y. (2004): *Electron Paramagnetic Resonance Investigations of Lanthanide-Doped Barium Titanate: Dopant Site Occupancy*. J. Phys. Chem. B **108**, 908-917.

Derđ, I., Tonejc, A. M. (2006): *Structural investigations of nanocrystalline  $TiO_2$  samples*. J. Alloy. Compd. **413**, 159-174.

Ederer, C., Spaldin, N. A. (2006): *Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides  $BaMF_4$ : A first principles study*. Phys. Rev. B. **74**, 024102-024110.

Evarestov, R. A. (2007): *Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals*. Springer, Berlin Heidelberg New York.

Evarestov, R., Blokhin, E., Gryaznov, D., Kotomin, E. A., Maier, J. (2011): *Phonon calculations in cubic and tetragonal phases of  $SrTiO_3$ : A comparative LCAO and plane-wave study*. Phys. Rev. B. **83**, 134108(9).

Fei, Y., Bertka, C. M. (1999): *Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy*. Geochemical Soc. Spec. Pub. **6**, Houston Texas, 189-208.

Feller, D. J. (2012): *The Basis Set Exchange (BSE) software v.1.2.2 and the EMSL Basis Set Library*. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.

Fiquet, G., Dewaele, A., Andrault, D., Kurz, M., Le Bihan, T. (2000): *Thermoelectric properties and crystal structure of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at lowermantle pressure and temperature conditions*. Geophys. Res. Letts. **27**, 21-24.

Fock, V., Vesselow, M., Petrashen, M. (1940): Zh. Exsp. Theor, Fiz., 10: 723.

Freyria-Fava, F., D'Arco, Ph., Orlando, R., Dovesi R. (1997): *A quantum mechanical investigation of the electronic and magnetic properties of CaMnO<sub>3</sub> perovskite*. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 489-498.

Ganguly, R., Gopalakrishnan, I. K., Yakhmi, J. V. (2000): *Does the LaMnO<sub>3</sub> phase accept Ce-doping*. J. Phys.: Condens. Matter **12**, L719-L722.

Gerbhardt, J. R., Roy, S., Ali, N. (1999): *Colossal magnetoresistance in Ce doped manganese oxide*. J. Appl. Phys. Vol. **85**, 5390-5392.

Glazer, A. M. (1972): *The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites*. Acta Cryst. **B28**, 3384-3392.

Glazer, A. M. (1975): *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*. Acta Cryst. **A31**, 756-762.

Goldschmidt, V. M. (1926): Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Mater. Naturvid. Kl. p. 2.

Gonzales-Calbet, J. M., Herrero, E., Rangavittal, N., Alonso, J. M., Martinez, J. L., Vallet-Regi, M. (1999): *Ordering of Oxygen Vacancies and Magnetic Properties in  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ )*. J. Solid State Chem. **148**, 158-168.

Goodenough, J. B. (2004): Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. Rep. Prog. Phys. **67**, 1915-1993.

Groen, W. A., Van Berkel, F. P. F., Ijdo, D. J. W. (1986): *Dineodymium magnesium titanate (IV). A Rietveld refinement of neutron powder diffraction data*. Acta Cryst. **C42**, 1472-1475.

Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J. C., Jansen, M. (1998): *A new algorithm for space-group determination*. J. Appl. Crystallogr. **31**, 922-928.

Hibble, S. J., Cooper, S. P., Hannon, A. C., Fawcett, I. D., Greenblatt, M. (1999): *Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates  $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ ,  $La_{0.80}Ca_{0.20}MnO_3$  and  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$  revealed by total neutron diffraction*. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9221-9238.

Hill, J. R., Howard, J. C. (1987): *Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method*. J. Appl. Cryst. **20**, 467-474.

Hohenberg, P., Kohn, W. (1964): *Inhomogeneous electro gas*. Phys. Rev. B **136**, 864–871.

Hohnstedt, C., Meyer, G. (1993): *Metallothermische Reduktion des Tribromids und –iodids von Dysprosium mit Alkalimetallen*. Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1374-1378.

Howard, C. J., Stokes, H. T. (1998): *Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites*. Acta Cryst. B **54**, 782-789.

Howard, C. J., Knight, K. S., Kennedy, B. J., Kisi, E. H. (2000): *The structural phase transitions in strontium zirconate revisited*. J. Phys.: Condens. Matter **12**, L677-L683.

Hundt, R. (2012): *KPLOT*, University of Bonn, Germany.

Hundt, R., Schön, J. C., Hannemann, A., Jansen, M. (1999): *Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures*. J. Appl. Crystallogr. **32**, 413-416.

Hundt, R., Schön, J. C., Neelamraju, S., Zagorac, J., Jansen, M. (2013): *CCL: an algorithm for the efficient comparison of clusters*. J. Appl. Crystallogr. **46**, 587-593.

Hwang, H.Y., Palstra, T.T.M., Cheong, S.W., Batlogg, B. (1995): *Pressure effects on the magnetoresistance in doped manganese perovskites*. Phys. Rev. B. **52**, 15046-15049.

Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Lee, H. G., Popov, V. N., Sun, Y. Y., Thomson, C., Meng, R. L., Chu, C. W. (1998): *Raman spectroscopy of orthorombic perovskite like  $YMnO_3$  and  $LaMnO_3$* . Phys. Rev. Serie 3. B-Condens. Matter **57**, 2872-2877.

Inoue, I. H. (2005): *Electrostatic carrier doping to perovskite transition-metal oxide*. Semicond. Sci. Technol. **20**, S112-S120.

Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., Chen, L. H. (1994): *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. Science, **264**, 413-415.

Karanović, Lj. (1996): *Primenjena kristalografija*. Univerzitet u Beogradu, Beograd.

Karanović, Lj., Petrović-Prelević, I., Poleti, D. (1999): *A practical approach to Rietveld analysis. Comparasion of some programs running on personal computers*. Powder Diffr. **14**(3), 171-180.

Kennedy, B. J., Howard, C. J., Chakoumakos, B. C. (1999): *High temperature phase transitions in  $SrZrO_3$* . Phy. Rev. B. **56**, 4023-4027.

Kennedy, B. J., Saines, P. J., Ting, J., Zhou, Q., Kimpton, J. A. (2009): *Structural characterisation of the perovskite series  $Sr_xCa_{1-x-y}Nd_yMnO_3$ : Influence of the Jahn–Teller effect*. J. Solid State Chem. **182**, 2858-2866.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976): *Introduction to Ceramics*. Second Edition, John Wiley & Sons, New York.

Kirkpatrick, S., Gelatt Jr. C. D., Vecchi, M. P. (1983): *Optimization by Simulated Annealing*. Science **220**, 671-680.

Kittel, C. (1970): *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York.

Kremenović, A. (1995): *Kristalne strukture  $MA_1Si_2O_8$  ( $M=Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) faza sintetizovanih procesom termalne transformacije LTA i FAU zeolita*. Magistarski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Kremenović, A. (2007): *Fazne transformacije u kristalima*. Rudarsko-geološki fakultet. Beograd.

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988): *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B **37**, 785–789.

Leinenweber, K., Parise, J. (1995): *High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $CaFeTi_2O_6$ , a New Perovskite Structure Type*. J. Solid St. Chem. **114**, 277-281.

Lepe, F. J., Fernández-Urban, J., Mestres, L., Martínez-Sarrión, M. L. (2005): *Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications*. J. Power Sources **151**, 74-78.

Ling, C. D., Neumeier, J. J., Argyriou, D. N. (2001): *Observation of Antiferromagnetism in Marokite  $CaMn_2O_4$* . J. Solid State Chem. **160**, 167-173.

Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2001): *Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS*. Acta Cryst. **B57**, 725-738.

Lufaso, M. W., Woodward, P. M. (2004): *Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites*. Acta Cryst. **B60**, 10-20.

Lukaszewicz, K., Karut-Kalicinska, J. (1974): *X-ray investigations of the crystal structure and phase transitions of YMnO<sub>3</sub>*. Ferroelectrics **7**, 81-82.

Magyari-Kope, B., Vitos, L., Johansson, B., Kollar, J. (2001): *Parametrization of perovskite structures: an ab initio study*. Acta Cryst. **B57**, 491-496.

Maier, B. J., Waesermann, N., Mihailova, B., Angel, R. J., Ederer, C., Paulmann, C., Gospodinov, M., Friedrich, A., Bismayer, U. (2011): *Structural state of relaxor ferroelectrics PbSc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> and PbSc<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> at high pressures up to 30 Gpa*. Phys. Rev. B. **84**, 174104-174115.

Majewski, P., Epple, L., Rozumek, M., Schluckwerder, H., Aldinger F. (2000): *Phase diagram studies in the quasi binary systems LaMnO<sub>3</sub>-SrMnO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub>-CaMnO<sub>3</sub>*. J. Mater. Res. **15**, 1161-1166.

Marezio, M., Remeika, J.P., Dernier, P. D. (1970a): *The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites*. Acta Cryst. **B26**, 2008-2022.

Maris, G. A. (2004): *Structural Transition Induced by Charge and Orbital Ordering in Transition Metal Oxides*. Ph. D. thesis series 2004-04, University of Groningen, Netherlands.

Martin, R. (2004): *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge.

Matar, F. S. (2003): *Ab initio investigations in magnetic oxides*. Prog. Solid State Ch. **31**, 239-299.

Melo Jorge, M. E., Correia dos Santos, A., Nunes, M. R. (2001): *Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* . Int. J. Inorg. Mater. **3**, 915-921.

Mitchell, R. H. (2002): *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, Canada.

Mitchell, R. H., Liferovich, R. P. (2005): *A structural study of the perovskite series  $\text{Na}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$* . J. Solid State Chem. **178**, 2586-2593.

Mittemeijer, E. J., Scardi, P. (2004): *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Mogensen, M., Lybye, D., Bonanos, N., Hendriksen, P. V., Poulsen, F. W. (2004): *Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides*. Solid State Ionics **174**, 279-286.

Momma, K., Izumi, F. (2011): *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272-1276.



Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. (1992): *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc.

Moure, C., Villegas, M., Fernandez, J. F., Tartaj, J., Duran, P. (1999): *Phase transition and electrical conductivity in the system  $YMnO_3$ - $CaMnO_3$* . J. Mater. Sci. **34**, 2565-2568.

Moussa, S.M., Kennedy, B. J., Vogt, T. (2001): *Structural variants in  $ABO_3$  type perovskite oxides. On the structure of  $BaPbO_3$* . Solid State Commun. **119**, 549-552.

Muller, O., Roy, R. (1974): *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York.

Müller U. (1992): *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, Stuttgart.

Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Sreekanth Chakradhar, R. P., Ramesh, K. P., Shivakumara, C. (2005): *Synthesis, structural and transport properties of nanocrystalline  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ )*. Solid State Commun. **136**, 427-432.

Oganov, A. R., Ono S. (2004): *Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of  $MgSiO_3$  in Earth's D'' layer*. Nature, **430**: 445-458.

Oganov, A. R., Martonak, R., Laio, A., Raiteri, P. & Parrinello, M. (2005): *Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the  $MgSiO_3$  post-perovskite phase*. Nature **438**, 1142-1144.

O'Keefe, M., Hyde, B. G. (1977): *Some structures topologically related to cubic perovskites ( $E2_1$ ),  $ReO_3$  ( $D0_9$ ) and  $Cu_3Au$  ( $L1_2$ )*. Acta Cryst. **B33**, 3802-3813.

Panunzio Miner, E. V., De Paoli, J. M., Alonso, J. A., Garcia-Heernandez, M., Sanchez, R. D., Carbonio, R. E. (2007): *Ferrimagnetic order in the insulating  $Sr_3Fe_2ReO_9$  double perovskite*. Physica B. **398**, 397-400.

Parr, R. G., Yang, W. (1989): *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York.

Paszkowicz, W., Woodley S. M., Piszora P., Bojanowski, B., Pietosa, J., Cerenius, Y., Carlson, S., Martin, C. (2013): *Equation of state of  $CaMnO_3$ : a combined experimental and computational study*. Appl. Phys. A. **112**, 839-845.

Pauling, L. (1929): *The principles determining the structure of complex ionic crystals*. J. Am.Chem. Soc. **51** (4), 1010 – 1026.

Pena, M. A., Fierro, J. L. G., (2001): *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*. Chem. Rev. **101**, 1981-2017.

Petrović-Prelević, I. (1996): *Komparativna analiza programa za rešavanje struktura polikristalnih materijala*. Magistarski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Philip, J., Kutty, T. R. N. (1999): *Effect of valence fluctuations in A sites on the transport properties of  $La_{1-x}R_xMnO_3$  ( $R=Ce, Pr$ )*. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8537-8546.

Pisani, C. (1996): *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, 67 of *Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.

Piskunov, S., Heifets, E., Eglits, R. I., Borstel, G. (2004): Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Comp. Mater. Sci.* **29**, 165-178.

Poepelmeier, K. R., Leonowicz, M. E., Scanlon, J. C., Longo, J. M., Yelon, W. B. (1982): *Structure Determination of CaMnO<sub>3</sub> and CaMnO<sub>2.5</sub> by X-Ray and Neutron Methods*. *J. Solid State Chem.* **45**, 71-79.

Pople, J. A., Nesbet, R. K. (1954): *Self Consistent Orbitals for Radicals*. *J. Chem. Phys.* **22**, 571.

Putz, H., Schön, J. C., Jansen, M. (1999): *Combined method for ab initio structure solution from powder diffraction data*. *J. Appl. Cryst.* **32**, 864-870.

Radaelli, P. G., Iannone, G. (1997): *Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite A<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.25, 0.30)*. *Phys. Rev. B*. Vol. **56**, No. 13, 8265-8276.

Ramirez, A. P. (1997): *Colossal magnetoresistance*. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 8171-8199.

Rao, C. N. R., Cheetham, A. K., Mahesh, R. (1996): *Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems*. Chem. Mater. **8**, 2421-2432.

Rao, C. N. R., Raveau, B. (1995): *Transition Metal Oxides*. Wiley-Interscience, Second Edition.

Rao, G. H., Barner, k., Brown, I. D. (1998): *Bond-valence analysis of the structural effects in magnetoresistive manganese perovskites*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, L757-L763.

Raveau, B., Maignan, A., Martin, C., Hervieu, M. (1998): *Colossal Magnetoresistance manganite Perovskites: Relations between Crystal Chemistry and Properties*. Chem. Mater. **10**, 2641-2652.

Redfern, S. A. T. (1996): *High-temperature structural phase transitions in perovskite  $\text{CaTiO}_3$* . J. Phys. Condensed Matter **8**, 8267-8275.

Rodriguez-Carvajal, J. (1990): *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Toulouse, 127.

Rodriguez-Carvajal, J., Hennion, M., Moussa, F., Moudden, A. H., Pinsard, L., Revcolevschi, A. (1998): *Neutron-diffraction of the Jahn-Teller transition in stoichiometric  $\text{LaMnO}_3$* . Phys. Rev. Serie 3. B-Condens. Matter **57**, 3192-3196.

Ross, N. L., McMillan, P. (1984): *The Raman spectrum of  $\text{MgSiO}_3$  ilmenite*. Am. Mineral. **69**, 719-721.

Salinas-Sanchez, A., Garcia-Munoz, J. L., Rodriguez-Carvajal, J., Saez-Puche, R., Martinez, J. L. (1992): *Structural characterization of  $R_2\text{BaCuO}_5$  ( $R = \text{Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm}$ ) oxides by X-ray and neutron diffraction.* J. Solid State Chem. **100**, 201-211.

Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Causa, M., Harrison, N. M., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M. (2003): *CRYSTAL2003*. Univ. Torino, Torino.

Schön, J. C., Jansen, M. (1996): *First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: Determination of promising structure candidates by global optimization.* Angew. Chem. Int. Ed. Eng., **35**: 1286-1304.

Schön, J. C., Putz, H., Jansen, M. (1996b): *Studying the energy hypersurface of continuous systems—the threshold algorithm.* J. Phys. Condens. Matter. **8**, 143-156.

Schön, J. C., Cancarevic, Z., Jansen, M. (2004): *Structure prediction of high-pressure phases for alkali metal sulfides,* J. Chem. Phys. **121**, 2289-2304.

Schön, J. C., Doll, K., Jansen M. (2010): *Predicting solid compounds via global exploration of the energy landscape of the solids on the ab initio level without recourse to experimental information.* Phys. Stat. Sol. B. **247**, 23-39.

Sesion, P.D., Henriques, J. M., Barboza, C. A., Albuquerque, E. L., Freire, V. N., Caetano, E. W. S. (2010): *Structural, electronic and optical properties of ilmenite and perovskite  $\text{CdSnO}_3$  from DFT calculations.* J.Phys.: Condens. Matter. **22**, 435801 (13).

Shannon, R. D. (1976): *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst. **A32**, 751-767.

Shirako, Y., Kojitani, H., Akaogi, M., Yamaura, K., Takayama-Muromachi, E. (2009): *High-pressure phase transitions of CaRhO<sub>3</sub> perovskite*, Phys. Chem. Minerals **36**, 455-462.

Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Hamrin, K., Hedman, J., Ndberg, R., Johansson, C., Bergmark, T., Karlsson, S. E., Lindgren, I., Lindberg, B. (1967): *Atomic, molecular and solid-state structure studied by means of electron spectroscopy*. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. **20**, 1-282. (1967).

Stephens, P. W. (1999): *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*. J. Appl. Crystallogr. **32**, 281.

Stephens, P. J., Devlin, F.J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J. (1994): *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields* J. Phys. Chem. **98**, 11623-11627.

Sultania, M., Schön, J. C., Fischer, D., Jansen, M. (2012): *Investigation of structural relations among the compounds in the ICSD using geometry based comparison techniques*. Struct. Chem. **23**, 1121-1129.

Szabo, A., Ostlund, N. S. (1996): *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Mineola, New York.

Taguchi, H. (1996): *Relationship between crystal structure and electrical properties of the Ca-rich region in  $(La_{1-x}Ca_x)MnO_{2.97}$* . J. Solid State Chem. **124**, 360-365.

Taguchi, H., Nagao, M., Sato T., Shimada, M. (1989): *High-temperature phase transition of  $CaMnO_{3-\delta}$* . J. Solid State Chem. **78**, 312-315.

Taguchi, H., Sonoda, M., Nagao, M. (1998): *Relationship between angles for Mn-O-Mn and electrical properties of orthorhombic perovskite -type  $(Ca(1-x)Sr(x))MnO_3$* . J. Solid State Chem. **137**, 82-86.

Thomas, N. W. (1989): *Crystal Structure-Physical Property Relationships in Perovskites*. Acta Cryst, **B45**, 337-344.

Thomas, N. W. (1996): *The compositional dependence of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites*. Acta Cryst. **B52**, 16-31.

Thomas, N. W. (1998): *A New Global Parameterization of Perovskite Structures*. Acta Cryst. **B54**, 585-599.

Thomson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B. (1987): *Rietveld Refinement of Debye-Scheerer Synchrotron X-ray Data from  $Al_2O_3$* . J. Appl. Cryst. **20**, 79-83.

Trang, N. T., Cong, B. T., Thao, P. H., Tan, P. T., Tho, N. D., Nhat, H. N. (2011): *Magnetic state of the bulk, surface and nanoclusters of  $CaMnO_3$ : A DFT study*. Physica B **406**, 3613-3621.

Trukhanov, S. V., Troyanchuk, I. O., Trukhanov, A. V., Szymczak, H., Szymczak, R., Baran, M. (2005): *Magnetic and Electrotransport Properties of the Anion-Deficient Manganites with Perovskite Structure*. J. Low Temp. Phys. Vol. **139**, 461-478.

Tsur, Y., Dunbar, T. D., Randall, C. A. (2001): *Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub>*. J. Electroceram. **7**, 25-34.

Van Aken, B. B., Meetsma, A., Palstra, T. T. M. (2001): *Hexagonal YMnO<sub>3</sub>*. Acta Cryst. **C57**, 230-232.

Vecherskii, S. I., Konopel'ko, M. A., Esina, N. O., Batalov, N. N. (2002): *Transport properties of Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3-δ+x</sub>CeO<sub>2</sub> (0 < x ≤ 0.15)*. Inorg. Mater., Vol. **38**, No. 12, 1270-1276.

Vega, D., Polla, G., Leyva, A. G., König, P., Lanza, H., Esteban, A. (2001): *Structural phase diagram of Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>: Characterization of phases*. J. Solid State Chem. **156**, 458-463.

Vega, D., Ramos, C., Aliaga, H., Causa, M. T., Alascio, B., Tovar, M., Polla, G., Leyva, G., König, P., Torriani, I. (2002): *Charge ordering in the electron doped Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> manganites*. Physica B **320**, 37 – 39.

Wang, Z. L., Yin, J. S., Jiang, Y. D. (1997): *Studies of Mn valence conversion and oxygen vacancies in La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3-y</sub> using electron energy-loss spectroscopy*. Appl. Phys. Lett. **70**, 3362-3364.



Weitin, C., Williams, A. J., San Martin, L. O., Li, M., Sinclair, D. C., Zhou, W., Attfield, P. (2009): *Robust Antiferromagnetism and Structural Disorder in  $\text{Bi}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_3$  Perovskites*. Chem. Mater. **21**, 2085-2093.

Wentzcovitch, R. M., Ross, N. L., Price, G. D. (1995): *Ab initio study of  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{CaSiO}_3$  perovskites at lower-mantle pressures*. Phys. Earth Planet. Inter. **90**, 101-112.

Woodward, P. M., (1997a): *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations*. Acta Cryst. **B53**, 32-43.

Woodward, P. M. (1997b): *Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces*. Acta Cryst. **B53**, 44-66.

Woodward, P. M., Vogt, T., Cox, D. E., Arulraj, A., Rao, C. N. R., Karen, P., Cheetham, A. K. (1998): *Influence of cation size on the structural features of  $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$  perovskites at room temperature*. Chem. Mater. **10**, 3652-3665.

Wunderlich, F., Leisegang, T., Weissbach, T., Zschornak, M., Stöcker, H., Dshemuchadse, J., Lubk, A., Führlich, T., Welter, E., Souptel, D., Gemming, S., Seifert, G., Meyer, D. C. (2010): *EXAFS, XANES, and DFT study of the mixed-valence compound  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ : Site-selective substitution of Fe for Mn*. Phys. Rev. B **82**, 014409-014423.

Yamanaka, T. (2005): *Structural changes induced by lattice-electron interactions:  $\text{SiO}_2$  stishovite and  $\text{FeTiO}_3$  ilmenite*. J. Synchrotron Radiat. **12**, 566-576.

Yanchevskii, O. Z., Tovstolytkin, A. I., V'yunov, O. I., Belous, A. G. (2008): *Structural, electrical, and magnetic properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Na_xMnO_3$  solid solutions*. Inorg. Mater. **44**, 181-188.

Young, R. A. (1996): *The Rietveld method*. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford University Press, Oxford, UK, 132-166.

Zagorac, D., Doll, K., Schön, J. C., Jansen, M. (2011): *Ab initio structure prediction for lead sulfide at standard and elevated pressures*. Phys. Rev. B. **84**, 045206(13).

Zagorac, D., Schön, J. C., Jansen, M. (2012): *Energy Landscape Investigations Using the Prescribed Path Method in the ZnO System*. J. Phys. Chem. C. **116**, 16726–16739.

Zagorac, D., Schön, J. C., Zagorac, J., Pentin, I. V., Jansen, M. (2013): *Zinc oxide: Connecting theory and experiment*. Process. Appl. Ceram. **7**, 111-116.

Zagorac, J., Bošković, S., Matović, B., Babić-Stojić, B. (2010): *Structure and magnetic investigations of  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) and  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  relation analysis*. Sci. Sint. **42**, 221-232.

Zagorac, J., Zarubica, A., Radosavljević-Mihajlović, A., Zagorac, D., Matović, B. (2014a): *Structural study of nanosized yttrium-doped  $CaMnO_3$  perovskites*. Bull. Mater. Sci. **37**, 407-416.

Zagorac, J., Zagorac, D., Zarubica, A., Schön, J. C., Djuris, K., Matović, B. (2014b): *Prediction of possible CaMnO<sub>3</sub> modifications using an ab initio minimization data mining approach*. Acta Cryst. **B70**, 809-819.

Zener, C. (1951): *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Phys. Rev. Vol. **81**, No 4, 440-444.

Zhao, Y., Weidner, D. J., Parise, J. B., Cox, D. E. (1993a): *Thermal expansion and structural distortion of perovskite – data for NaMgF<sub>3</sub> perovskite. Part II*. Phys. Earth Planet. Interiors **76**, 1-16.

Zhao, Y., Weidner, D. J., Parise, J. B., Cox, D. E. (1993b): *Critical phenomena and phase transition of perovskite – data for NaMgF<sub>3</sub> perovskite. Part II*. Phys. Earth Planet. Interiors **76**, 17-34.

Zhao, J., Ross, N. L., Angel, R. J. (2004): *New view of the high-pressure behaviour of GdFeO<sub>3</sub>-type perovskites*. Acta Cryst. **B60**, 263-271.

## **Biografija**

### **Jelene Zagorac**

Jelena Zagorac (devojačko Dukić), rođena je 18.02.1979. god. u Gračacu u Hrvatskoj. Tu je i završila Osnovnu školu i prva dva razreda Gimnazije. Treću i četvrtu godinu završila je u gimnaziji „Svetozar Miletić” u Srbobranu sa odličnim uspehom. Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 1997. godine, a diplomirala 2003. godine na Smeru za mineralogiju i kristalografiju sa prosečnom ocenom 8,50 i ocenom diplomskog rada 10.

Od 01.01.2005. godine, zaposlena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, gde je kao istraživač-pripravnik učestvovala u realizaciji projekata: III142003 Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojim je rukovodila dr Snežana Bošković, i projekta III45012 kojim rukovodi dr Branko Matović.

Poslediplomske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, na Katedri za kristalografiju, upisala je školske 2004/2005. Godine, i položila sve ispite predviđene nastavnim planom sa prosečnom ocenom 9,71. Odbranila je magistarsku tezu pod nazivom „Sinteza i strukturna karakterizacija nanoprahova opšte formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnO}_3$  (RE=Y, La)” u decembru 2011.

U toku 2013. god., pristupila je izradi doktorske disertacije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Nišu. Doktorska disertacija pod nazivom „Strukturna karakterizacija  $\text{CaMnO}_3$  nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture”, urađena je pod mentorstvom Prof. dr Aleksandre Zarubice.

U toku svog dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada, objavila je samostalno četiri rada u vodećim časopisima međunarodnog značaja, i jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja.

## Bibliografski podaci Jelene Zagorac

### M21 – Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. Kremenovic, A., Blanusa, J., Antic, B., Colomban, Ph., Kahlenberg, V., Covalekic, J., **Dukic, J.**: *A  $Y_2O_3$  : Yb nanoscale magnet obtained by HEBM:  $C_3/C_2$  site occupancies, size/strain analysis and crystal field levels of  $Yb^{3+}$  ions.* Nanotechnology 18, 145616 (8pp), (2007).
2. Boskovic, S., **Dukic, J.**, Matovic, B., Zivkovic, Lj., Vlajic, M. Krstic, V.: *Nanopowders Sintering and Electrical Conductivity of Calcium Manganite Solid Solutions.* Journal of Alloys and Compounds 463, 282–287, (2008).
3. **Dukić, J.**, Bošković, S., Matović, B.: *Crystal structure of Ce-doped  $CaMnO_3$  perovskite,* Ceramics International 35, 787-790, (2009).
4. Babić, B., Bučevac, D., Radosavljević-Mihajlović, A., Došen, A., **Zagorac, J.**, Pantić, J., Matović, B.: *New manufacturing process for nanometric SiC.* Journal of the European Ceramic Society 32 (9), 1901-1906, (2012).
5. Radosavljević-Mihajlović, A. S., Prekajski, M. D., **Zagorac, J.**, Došen A. M., Nenadović S. S., Matović, B. Z: *Preparation, structural and microstructural properties of  $Ba_{0.64}Ca_{0.32}Al_2Si_2O_8$  ceramic phase.* Ceramics International 38(3), 2347-2354, (2012).
6. Rosic, M., Logar, M., **Zagorac, J.**, Devecerski, A., Egelja, A., Kusigerski, A., Spasojevic, V., Matovic, B: *Investigation of the structure and magnetic*

*behaviour of nanostructure  $Ce_{1-x}Gd_xMnO_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate procedure. Ceramics International 39, 1853-1861, (2013).*

7. Matović, B., **Dukić, J.**, Babić, B., Bučevac, D., Dohcevic-Mitrovic, Z., Radovic, M., Boskovic, S: *Synthesis, calcination, and characterization of nanosized ceria powders by self-propagating room temperature method. Ceramics International 39, 5007-5012, (2013).*
8. Hundt, R., Schön, J. C., Neelamraju, S, **Zagorac, J.**, Jansen, M: *CCL: an algorithm for the efficient comparison of clusters. Journal of Applied Crystallography, Vol. 46, Issue 3, 587–593, (2013).*
9. Zagorac, D., Schön, J. C., **Zagorac, J.**, Jansen, M: *Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties. Phys. Rev. B 89, 075201 (pp. 13), (2014).*

## **M22 – Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu**

10. **Zagorac, J.**, Zagorac, D., Zarubica, A., Schön, J.C., Djuris, K., Matovic, B: *Prediction of possible  $CaMnO_3$  modifications using an ab initio minimization data mining approach, Acta Cryst. B 70, 809-819, (2014).*

## M23 – Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima

11. **Dukić**, J., Bošković, S., Matović, B., Dimčić, B., Karanović Lj: *Rietveld refinement of crystal phases (Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> with perovskite-type structure*. Materials Science Forum, Vol. 555 (2007).
12. Matović, B., **Dukić, J.**, Devečerski, A., Bošković, S., Ninić, M., Dohčević-Mitrović, Z: *Crystal structure analysis of Nd-doped ceria solid solutions*. Science of Sintering 40(1), pp. 63-68, (2008).
13. Boskovic, S., Zec, S., Ninic, M., Nenadovic, M., **Dukic, J.**, Matovic, B., Djurovic, D., Aldinger, F: *Nanosized ceria solid solutions obtained by different chemical routes*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 10(3), pp. 515-519, (2008).
14. Šaponjić, A., Matović, B., Babić, B., **Zagorac, J.**, Poharc-Logar, V., Logar, M: *Cost-effective synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanocomposite powder*. Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications 4(11), pp. 1681-1684, (2010).
15. **Zagorac, J.**, Boskovic, S., Matovic, B., **Babic-Stojic, B.**: *Structure and Magnetic Investigations of Ca<sub>1+x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) and Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> Relation Analysis*, Science of Sintering, vol. 42 ,issue 2, p. 221, (2010).
16. Zagorac, D., Schön, J. C., **Zagorac, J.**, Pentin I. V., Jansen, M: *Zinc oxide: Connecting theory and experiment*. Process. Appl. Ceram., 7, 111 (2013).

17. **Zagorac, J.**, Zarubica, A., Radosavljević-Mihajlović, A., Zagorac, D., Matović, B: *Structural study of nanosized yttrium-doped CaMnO<sub>3</sub> perovskites*. Bull. Mater. Sci. 37, 407-416, (2014).

#### **M34 – Saopštenje sa naučnog skupa međunarodnog značaja štampano u izvodu**

1. **Dukić, J.**, Matović, B., Bošković, S: *Influence of Mechanical Activation on Decomposition of LiYO<sub>2</sub> Phase*. SEECChE1, September 25-28, 2005, 239.
2. Rosić, M., **Zagorac, J.**, Devečerski, A., Egelja, A., Šaponjić, A., Spasojević, V., Matović, B: *Examination of nanostructured Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2) obtained by modified glycine nitrate procedure*. The Second Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, (2013), Belgrade, Serbia.
3. **Dukić, J.**, Matović, B., Bošković, S: *Synthesis and structure of perovskite CaMnO<sub>3</sub>*. School of ceramics, VI Students Meeting, December 1 – 2, 2005, 99 – 101.
4. Devečerski, A., **Dukić, J.**, Matović, B: *Soft mechanochemical synthesis of alumina- stabilized zirconia*. School of ceramics, VI Students Meeting, December 1 – 2, 2005, 53 – 55.
5. Rosić, M., **Zagorac, J.**, Devečerski, A., Egelja, A., Šaponjić, A., Spasojević, V., Matović, B: *Examination of nanostructured Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2) obtained by modified glycine nitrate procedure*. The Second



Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, (2013), Belgrade, Serbia.

6. **Zagorac, J.**, Zagorac, D., Zarubica, A., Matovic, B: *Investigation of possible tilt systems in  $\text{CaMnO}_3$  perovskite using an ab initio approach*. 2nd Conference of The Serbian Ceramic Society (2013).
7. **Zagorac, J.**, Schön, J. C., Jansen, M: *Investigation of the structure of nanosized  $\text{NanCl}_n$  ( $n = 8, 16, 24, 32$ ) clusters using global optimization*. Joint event of 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researcher's Conference on Hydrogen Storage (2012).

#### **M64 – Saopštenje sa naučnog skupa nacionalnog značaja štampanog u izvodu**

1. **Dukic, J.**, Bošković, S., Matović, B., Zivkovic, Lj: *Dobijanje i osobine Y-dopiranih manganata kalcijuma*. 50. ETRAN , Beograd, Juni 2006.
2. Šaponjić, A., Matović, B., **Dukic, J.**, Mihajlović, A., Bošković, S: *Structural refinement of nano sialon powder using X-ray diffraction data*. Yucomat 2006, Izvodi radova, P.S.B. 19.
3. **Dukic, J.**, Bošković, S., Matović, B., Dimčić, B., Karanović, Lj: *Rietveld refinement of crystal phases  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_3$  perovskite structures*. Yucomat 2006, Izvodi radova, O.S.C. 19.
4. Bučevac, D., Bošković, S., Dimčić, B., **Dukic, J.**: *Effect of characteristics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  starting powder on fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics*. XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvodi radova K-P01, Beograd 2006.

5. **Dukic**, J., Karanović, Lj., Kremenović, A., Bošković, S., Matović, B: *Structure and microstructure of  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  and  $Ca_2Mn_3O_8$* . 20. XIII konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, 51, (2006).
6. Stojanović, J., Radosavljević-Mihajlović, A., **Dukic**, J.: *The mineralogical and crystallographic characterization of analcime tuff from Jovici deposit, Bosnia and Herzegovina*. XIII konferencija srpskog kristalografskog društva, 2006, Izvodi radova, 48.
7. Radosavljevic Mihajlovic, A., **Dukic**, J., Vulic, P., Matovic, B: *Scanning electron microscopy and size-strain microstructure analysis of partial exchange hexacelsian and its feldspar phase*. 3rd Serbian Congress for microscopy, Belgrade, 2007.
8. **Dukic**, J., Bošković, S., Matović, B., Babic-Stojic, B: *Structure and magnetic investigations of  $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) and  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  relation analysis*. ECERS 2007.
9. **Dukic**, J., Bošković, S., Matović, B., Bučevac D: *Synthesis and crystal structure of  $Ca_{(1-x)}Y_xMnO_3$* . XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvodi radova K-P07, Beograd 2006.
10. **Dukic**, J., Bošković, S., Matović, B., Kahlenberg, V: *Crystal structure of A and B site Ce doped  $CaMnO_3$* . Yucomat, Izvodi radova, P.S.B. 12 (2007).

**Izvod**

## Izvod

U prvom delu doktorske disertacije, primenom metode rendgenske difrakcione analize i Ritveldovog strukturnog utačnjavanja urađena je strukturna, mikrostrukturna i fazna karakterizacija  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanoprahova. U ispitivanim nanoprahovima, dominantne kristalne faze, članovi su serije čvrstih rastvora  $\text{ABO}_3$  koji imaju perovskitsku strukturu. Korišćenjem modifikovane glicin-nitratne metode, sintetisano je ukupno sedam nanoprahova sa sledećim nominalnim sastavom:  $\text{CaMnO}_3$  (Ca100),  $\text{Ca}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{MnO}_3$  (Ca95),  $\text{Ca}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{MnO}_3$  (Ca85),  $\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{MnO}_3$  (Ca75),  $\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnO}_3$  (Ca50),  $\text{Ca}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{MnO}_3$  (Ca25) i  $\text{YMnO}_3$  (Y100). Itrijumom dopirani  $\text{CaMnO}_3$  kristališe u rombičnoj prostornoj grupi  $Pnma$  i jedan od ciljeva istraživanja je proučavanje stabilnosti perovskitskog tipa strukture u zavisnosti od sadržaja dopanta. Primećeno je da zapremina jedinične ćelije kod ispitivanih prahova raste proporcionalno sa sadržajem itrijuma u strukturi. Analiza parametara jediničnih ćelija pokazala je da je osnovni mehanizam, koji doprinosi povećanju parametara sa povećanjem sadržaja itrijuma u strukturi, redukcija  $\text{Mn}^{4+}$  do  $\text{Mn}^{3+}$ . Osim redukcije mangana i jonske zamene Ca sa Y u mehanizmu transformacije učestvuju i drugi faktori, kao npr., prisustvo vakancija, na šta takođe ukazuju parametri jediničnih ćelija. Hemijski sastav izračunat iz utačnjenih faktora zauzeća, upoređen je sa nominalnim sastavom prahova. Zatim je analiziran uticaj itrijuma na rastojanja i uglove među vezama, kao i na naginjanje oktaedara i njihovu deformaciju usled Jan-Telerovog efekta i prisustva  $\text{Mn}^{3+}$  katjona. Za katjone u položajima A i B, analizirane su valence veza da bi se procenila njihova efektivna koordinacija. U dodatku, metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije, ispitivana je koncentracija itrijuma u dopiranim perovskitskim fazama.

U drugom delu doktorske disertacije, primenjene su teorijske metode za predviđanje kristalnih struktura i metoda pretrage baze podataka (data mining) u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ . U ispitivanom jedinjenju, strukture su usled naginjanja oktaedara izvedene iz idealne perovskitske strukture sa prostornom grupom  $Pm\bar{3}m$ . Kristalografskom analizom je utvrđeno da je  $Pm\bar{3}m$  supergrupa prostorne grupe  $Pnma$ , u kojoj kristališe  $\text{CaMnO}_3$  u standardnim uslovima. Primenom softvera SPuDS

proračunati su polazni strukturni parametri za većinu kandidata sa perovskitskim tipom strukture. U nastavku istraživanja, korišćena je data mining metoda za dobijanje dodatnih strukturnih kandidata. Za svaku od razmatranih struktura, urađena je lokalna optimizacija na *ab initio* nivou primenom teorije funkcionala gustine (LDA, hibridna B3LYP) i Hartree-Fock metode. Na osnovu dobijenih rezultata, nekoliko ispitivanih modifikacija pokazalo se podobnim za eksperimentalnu sintezu. U uslovima visokog pritiska identifikovali smo post-perovskitsku fazu sa  $\text{CaIrO}_3$  tipom strukture, koja prethodno nije pronađena u sistemu  $\text{CaMnO}_3$ . Proračuni na efektivnom negativnom pritisku predvideli su postojanje faznog prelaza iz rombične perovskitske modifikacije sa prostornom grupom *Pnma* u ilmenitski tip ( $\text{FeTiO}_3$ ) strukture kod  $\text{CaMnO}_3$ .

*Ključne reči:* Rendgenska difrakciona analiza, Ritveldovo utičnjavanje, modifikovana glicin-nitratna metoda, nanoprahovi  $\text{CaMnO}_3$ , rendgenska fotoelektronska spektroskopija, *ab initio* metode, post-perovskit.

## **Summary**

## Summary

In the first part of dissertation structural, microstructural and phase analysis of the nanopowders with the general formula  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) were performed using XRPD diffraction technique and Rietveld refinement. The most abundant crystal phases in these nanopowders are the members of  $\text{ABO}_3$  solid solutions with the perovskite structure type. Seven nanopowders of nominal composition  $\text{CaMnO}_3$  (Ca100),  $\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{MnO}_3$  (Ca95),  $\text{Ca}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{MnO}_3$  (Ca85),  $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$  (Ca75),  $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Ca50),  $\text{Ca}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{MnO}_3$  (Ca25) and  $\text{YMnO}_3$  (Y100) were prepared using a modified glycine/nitrate process. Yttrium doped  $\text{CaMnO}_3$  crystallizes in the space group  $Pnma$ , and one of the goals of the research is to investigate the stability of the perovskite structure type depending on the dopant concentration. Two phase composition of all samples and amount of each phase was revealed using XRPD diffraction and Rietveld refinement. The most abundant phase in all samples has the perovskite structure type. As a result of doping with Y, the XRPD analysis showed that all the perovskite phases are deformed, with symmetry reduced from cubic to orthorhombic, and that they crystallize in the  $Pnma$  space group. Unit cell parameters analysis showed that the increase of the unit cell parameters, which is related to the higher amount of Y in the structure, is a consequence of reduction of  $\text{Mn}^{4+}$  to  $\text{Mn}^{3+}$ . Besides the reduction of the Mn and the effect of doping with Y, presence of vacancies in the structure also affects the mechanism of this transformation. The chemical compositions, calculated from the refined occupancy values, are compared with nominal compositions. Effect of yttrium on the bond lengths and bond angles, tilting and deformation of octahedra caused by presence of  $\text{Mn}^{3+}$  and Jahn-Teller effect, was analyzed. In order to investigate the coordination of the A and B sites, bond valence analysis was performed. In addition, concentration of yttrium in the doped perovskite phases was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

In the second part of dissertation we have performed a crystal structure prediction study of  $\text{CaMnO}_3$  focusing on structures generated by octahedral tilting according to group-subgroup relations from the ideal perovskite type ( $Pm\bar{3}m$ ), which

is the aristotype of the experimentally known  $\text{CaMnO}_3$  compound in the  $Pnma$  space group. Using software SPuDS we obtained initial structure parameters for most of the perovskite structure candidates. Furthermore, additional structure candidates have been obtained using data mining. For each of the structure candidates, a local optimization on the *ab initio* level using density functional theory (LDA and hybrid B3LYP) and the Hartree-Fock (HF) method was performed, and we find that several of the modifications may be experimentally accessible. In the high-pressure regime, we have identified a post-perovskite phase in the  $\text{CaIrO}_3$  type, not previously observed in  $\text{CaMnO}_3$ . Similarly, calculations at negative pressure predicted a phase transition from the orthorhombic perovskite to an ilmenite-type ( $\text{FeTiO}_3$ ) modification of  $\text{CaMnO}_3$ .

*Keywords:* XRPD diffraction, Rietveld refinement, modified glycine/nitrate process, nanopowders  $\text{CaMnO}_3$ , X-ray photoelectron spectroscopy, *ab initio* methods, post-perovskite.





Прилог 1.

### ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом  
Strukturna karakterizacija  $\text{CaMnO}_3$  nanoprahova dopiranih irijumom  
i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација, ни у целини, ни у деловима, није била предложена за добијање било које дипломе, према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

У Нишу, 09.10.2014.

Аутор дисертације:

Jelena Zagorac

Потпис докторанда:

Jelena Zagorac



Прилог 2.

**ИЗЈАВА О ИСЛОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКЕ  
ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора:

Jelena Zagorac

Студијски програм:

Doktorske studije

Наслов рада:

Strukturna karakterizacija  $\text{CaMnO}_3$  nanoprslava dopiranih Hrijumom i  
teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture

Ментор:

Aleksandra Zarubica

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 09.10.2014.

Аутор дисертације:

Jelena Zagorac

Потпис докторанда:

Jelena Zagorac



Прилог 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом: Strukturalna karakterizacija  $\text{CaMnO}_3$  nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modelovanje stabilnosti perovskitske strukture која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
- ④ Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; кратак опис лиценци је у наставку текста).

У Нишу, 09.10.2014.

Аутор дисертације:

Jelena Zagorac

Потпис докторанда:

Jelena Zagorac