

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ**

**Милена М. Росић**

**СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЕ И  
МАГНЕТНЕ ОСОБИНЕ  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$   
НАНОПРАХОВА**

**докторска дисертација**

**Београд, 2014**

**UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY**

**Milena M. Rosić**

**SYNTHESIS, STRUCTURAL AND  
MAGNETIC PROPERTIES OF  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  NANOPOWDERS**

**Doctoral Dissertation**

**Belgrade, 2014**

**Ментор:**

**Др Весна Похарц Логар**, редовни професор, научна област – минералологија,  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

**Чланови комисије:**

**Др Миховил Логар**, редовни професор, научна област – минералологија,  
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

**Др Бранко Матовић**, научни саветник, научна област – хемија, Лабораторија за  
материјале, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Датум одбране: \_\_\_\_\_

Докторска дисертација „Синтеза, структурне и магнетне особине  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  нанопрахова“ је рађена Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ у оквиру пројекта „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжињерства, заштите животне средине и биомедицине“ под евиденционим бројем пројекта III 45012, који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Желим да се захвалим ментору проф. др Весни Похарц Логар на корисним саветима, ефикасном и коректном вођењу рада. Захвалност дугујем и члановима комисије др Бранку Матовићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ коме дугујем искрену захвалност за сву подршку и помоћ у мом научном усавршавању и проф. др Миховилу Логару чије вођење и сугестије су ми помогле у току израде тезе.

Велику захвалност дугујем др Војиславу Спасојевићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“ Лабораторије за теоријску физику и физику кондензоване материје на помоћи поводом детаљних проучавања магнетних својстава која су обављена у оквиру ових истраживања, низу драгоцених савета у току рада и самој његовој изради.

Захваљујем се и др Александру Девичерском научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“ Лабораторије за материјале на испољеном интересовању, дискусијама и учествовању у свим деловима израде овог рада.

Др Марији Прекајски и мр Јелени Загорац се захваљујем на помоћи и корисним саветима везаним за рендгенску дифракциону анализу и структурно утачњавање.

На омогућеном експерименталном раду и размени мишљења захваљујем се и др Ђорђу Вељовићу са Технолошко - металуршког факултета у Београду.

За урађену ICP анализу захваљујем се др Миловану Стоиљковићу.

Др Небојши Лабусу се захваљујем на корисним коментарима и дилатометријском мерењу.

Др Љиљани Кљајевић се захваљујем на конструктивним сугестијама и спремности да саучествује и помогне.

*Искрено се захваљујем и колегама из Лабораторије за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ за помоћ и подршку коју су ми пружили у току рада.*

*На крају се захваљујем мојој породици на стрпљењу и подршци коју су ми пружили као и свима онима који су посредно или непосредно утицали на успешно привођење крају овог рада.*

*Овај рад посвећујем мојој породици*

*Милена Росић*

## Синтеза, структурне и магнетне особине $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ нанопрахова

### *Резиме*

У оквиру ове докторске тезе, испитиване су оптималне методе за добијање нанопраха – калцијум манганског оксида допираног јонима гадолинијума. Циљ истраживања је испитивање одговарајућих прекурсора који су подесни да се добију чисти нано прахови манганита са перовскитском структуром, као и монофазни чврсти раствори са перовскитском структуром. Као подесан метод коришћена је модификована глицин нитратна метода, а од прекурсора нитрати и ацетати одговарајућих метала. Модификација глицин нитратне методе се односи на делимичну замену нитрата ацетатима, чиме је ублажена бурност реакције. Испитан је различити однос прекурсора, који дају наночестичне прахове и имају мали губитак при реакцијама. Синтетисано је укупно четири нанопраха применом модификоване глицин нитратне методе са следећим номиналним саставом:  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Добијени прахови су даље калцинисани у температурном интервалу од 850 °C до 950 °C 10 min. Температурни опсег у коме су посматрани калцинисани узорци, добијен је коришћењем диференцијално термијске анализе (ДТА). Експериментално су одређене оптималне температуре синтеровања и налазе се у опсегу од 1350 до 1450 °C.

Методом рендгенске дифракционе анализе и Ритвелдовог структурног утачњавања извршена је структурна и микроструктурна карактеризација  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) нанопрахова. На тај начин је утврђен монофазан састав свих узорака, просторна група *Pnma* али и то, да су ови перовскити уградњом  $\text{Gd}^{3+}$  деформисани. Анализом параметара јединичне ћелије установљено је да повећање параметара и промена у просечним дужинама  $\text{Mn-O}$  веза настаје услед повећања садржаја  $\text{Gd}$  у структури, редукцији  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  и због присуство ваканција.

Магнетна мерења показују да допирање, чак и малом количином  $\text{Gd}^{3+}$  јона, у великој мери мења антиферомагнетно понашање  $\text{CaMnO}_3$ . Након увођења  $\text{Gd}^{3+}$ ,

услед двоструке измене између  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$  јона, појављује се значајна феромагнетна компонента. Она је видљива као плато у FC магнетизацији на ниским температурама, као и постојању хистерезисне петље, са прилично великом јачином коерцитивног поља ( $H_c=2000$  Oe) и заосталом магнетизацијом ( $M_R=2,95$  emu/g). Неуређеност и присуство супарничких AFM и FM интеракција доводе до фрустрације манганових магнетних момената, тако да на ниским температурама настаје стање SG испод Нелове температуре  $T_N = 110$  K. Магнетна мерења су показала да се са порастом концентрације  $x$ , повећава и магнетизација због образовања феромагнетних кластера у антиферомагнетном  $CaMnO_3$  матриксу.

Резултати СЕМ анализе су коришћени за утицај повећања садржаја Gd у структури на температуру синтеровања, густину синтерованих узорака, раст зрна и њихову микроструктуру.

**Кључне речи:** Наноструктурни материјали, Оксиди, Термална анализа, Рендгенструктурна анализа, Магнетна мерења.

**Научна област:** Гео-науке

**Ужа научна област:** Минералологија

**УДК број:** 372.85:544.2

548:549.7:55

66.017/.018 (043.3)

## Synthesis, structural and magnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ nanopowders

### *Abstract*

In this thesis, examined the optimal method for obtaining nano powders - calcium manganese oxide doped with gadolinium ions. The aim of the research is to examine the appropriate precursors that are suitable to obtain pure nano powders of perovskite manganite structure, as well as single-phase solid solutions with a perovskite structure. As a suitable method used is a modified glycine nitrate method, a precursor nitrates and acetates of the respective metals. Modification of the procedure was performed by partial replacement of nitrates by acetates, in order to control the burn-up reaction. Examined the relationship of various precursors, which give nanosized powders have a small loss in reactions. Synthesized four nanopowders using modified glycine nitrate procedure with the following nominal composition:  $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{MnO}_3$  and  $\text{Ca}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{MnO}_3$ . The resulting powders were further calcined in the temperature range of 850 °C to 950 °C 10 min. The temperature range in which they were considered calcined samples, obtained using differential thermal analysis (DTA). Experimentally determined optimal sintering temperature and they are in the range of 1350 to 1450 °C.

Structural and microstructural characterization of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x= 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) nanopowders were performed by XRPD diffraction technique and Rietveld refinement. Monophase composition of all samples was revealed using XRPD diffraction and Rietveld refinement, *Pnma* space group but this, that all perovskitephases are deformed as a result of doping with  $\text{Gd}^{3+}$ . Unit cell parameters analysis showed that the increase of unit cell parameters and changes in the average length Mn—O bonds comes from the increasing content of Gd in the structure, reduction of  $\text{Mn}^{4+}$  to  $\text{Mn}^{3+}$  and the presence of vacancies.

Magnetic measurements show that doping by even small amount of  $\text{Gd}^{3+}$  ions substantially changes  $\text{CaMnO}_3$  antiferromagnetic behaviour. After  $\text{Gd}^{3+}$  introduction, due to a double exchange interaction between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions, significant ferromagnetic component appears. This is visible as a plateau in FC magnetization and a



pronounced hysteresis loop, with relatively high coercivity ( $H_C = 2000$  Oe) and remanence magnetization ( $M_R = 2.95$  emu/g). Randomness and presence of competing AFM and FM interactions lead to a frustration of manganese magnetic moments so at low temperatures a spin-glass state appears below Néel temperature  $T_N = 110$  K. Magnetic measurements showed that when concentration  $x$  increases, magnetization also increases due to the formation of ferromagnetic ordered clusters in antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_3$  matrix.

The results of SEM analysis were used for the impact of increasing Gd content in the structure of the sintering temperature, the density of the sintered samples, grain growth and microstructure.

**Keywords:** Nanostructured materials, Oxides, Thermal analysis, X-ray methods, Magnetic measurements.

**Scientific field:** Geo-sciences

**Field of Academic Expertise:** Mineralogy

**UDC number:** 372.85:544.2

548:549.7:55

66.017/.018 (043.3)

## САДРЖАЈ

<b>1 УВОД</b> .....	1
1.1. Наночестице .....	1
1.2. Циљ рада.....	5
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b> .....	7
2.1. Манганити .....	7
2.2. Перовскитска структура .....	8
2.2.1. Голдшмитов фактор толеранције ( $f$ ).....	11
2.2.2. Системи нагињања у перовскитима.....	13
2.2.3. Јан-Телеров ефекат.....	16
2.2.4. Механизам двоструке измене.....	17
2.3. Својства и примена материјала са перовскитском структуром.....	18
2.3.1. Суперпроводници .....	19
2.3.2. Фероелектрици.....	19
2.3.3. Колосална магнетна отпорност (CMR) .....	23
2.4. Методе синтезе материјала.....	25
2.4.1. Синтеза сагоревањем из раствора.....	29
2.4.2. Улога горива.....	31
2.4.3. Рецепт за наноматеријале .....	32
2.5. Синтеза материјала.....	34
2.5.1. Прекурсори.....	34
2.5.2. Синтеза наночестичних материјала методом сагоревања.....	35
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	39
3.1. Израчунавање Голдшмитовог фактора толеранције.....	41
3.2. Синтеза $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) применом МГНП .....	43
3.3. Синтеровање .....	48
3.3.1. Пресовање .....	48
3.3.2. Поступак синтеровања. Одређивање густине и тврдоће.....	49
3.4. Методе карактеризације.....	51

3.4.1. Индуковано спрегнута плазма (ICP).....	51
3.4.2. Рендгенска дифракциона анализа .....	51
3.4.3. Ритвелдова анализа.....	52
3.4.3.1. Ритвелдова анализа испитиваних узорака .....	52
3.4.4. Диференцијално термијска анализа.....	53
3.4.5. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) .....	53
3.4.6. Squid магнетометар .....	54
3.4.7. Дилатометријска мерења .....	55
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>	<b>57</b>
4.1. Резултати хемијске анализе .....	57
4.2. Резултати диференцијално термијске анализе .....	58
4.3. Резултати рендгенске дифракције праха.....	61
4.3.1. Анализа дифрактограма $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ прахова, добијених уз помоћ различитих прекурсора МГНП методом.....	61
4.3.2. Анализа дифрактограма $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахова, припреманих МГНП методом.....	63
4.3.3. Ритвелдова анализа.....	64
4.4. Испитивање микроструктуре .....	74
4.5. Резултати магнетних мерења .....	78
4.5.1. Испитивање магнетних особине $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ праха.....	78
4.5.2. Испитивање магнетних особине $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахова.....	84
4.6. Испитивање густине и скупљања током синтеровања.....	91
4.6.1. Дилатометријска мерења .....	98
4.7. Рендгенска дифракциона анализа синтерованих узорака .....	101
4.8. Микроструктура синтерованих узорака .....	104
4.9. Механичка својства: Тврдоћа.....	108
<b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>110</b>
<b>6. ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>114</b>
<b>7. ПРИЛОГ .....</b>	<b>123</b>
7.1. Прилог 1.....	123
7.2. Прилог 2 .....	124

## 1 Увод

### 1.1. Наночестице

Синоними који се користе за материјале чија је величина зрна реда неколико нанометара, док се конвенционално горњом границом сматра 100 nm су нанометарски, наночестични, ултраситнозрни, нанофазни материјали. Нано (*nano*; симбол n) је префикс у СИ систему јединица који означава фактор од  $10^{-9}$  и долази из грчког *νανος*, што значи *натуљак*. На пример, типична дужина везе два атома угљеника је 0,12-0,15 nm, а пречник двоструке хеликоиде ДНК је око 2 nm. Најмање ћелијске животне форме, бактерија из рода *Mycoplasma*, су око 200 nm.

Термин „наночестица“ није јасно дефинисан. Грубо речено, сваку честицу на нанометарској скали треба назвати наночестицом. Међутим, тако се не би изразило право значење речи „наночестица“. Све веће интересовање за наночестице заснива се на њиховим својствима зависним од величине, што их сврстава између молекула и крупнозрног материјала. Стога, нема сврхе одредити тачан распон величине наночестица. Захваљујући њиховим посебним карактеристикама, наночестице значајно доприносе све већем значају нанонаука, а тиме и нанотехнологије. Тако се термин „наночестица“ неминовно повезује са дефиницијом нанонауке и нанотехнологије. Нанонаука и нанотехнологија су настале тек као сегмент некадашњих истраживања, а данас се свакодневно постиже велики напредак у свету нанонаука.

У зависности од величина честица испољиће се специфичне карактеристике под којим се подразумевају магнетна, механичка, електрична, оптичка, термодинамичка и термална својства, као и способност самоспајања и препознавања. Специфичне карактеристике ових честица зависних од величине постаје очигледна када

- више не поштују класичне законе физике, већ су описани законима квантне механике;
- унутар њиховог склопа доминирају одређени утицаји;
- показују својства услед ограниченог броја конституената пошто се уобичајени термин „материјал“ односи на готово неограничени број

конституената (нпр. атома, молекула) који показују просечно статистичко понашање (Schmid et al., 2006).

Ове три тачке опсежно описују услове који много боље изражавају значење „наночестице“ од обичног пресека дужинске скале. Они искључују огроман број олиго и мултинуклеарних кластер једињења, углавном органометаличне природе, а која су постала позната током последње две до три деценије. Већина њих показује типично молекуларно понашање, односно не поштују претходно описана правила.

Очекује се да наночестице имају бројне примене у науци о материјалима. Треба да показују низ физичких и хемијских својстава употребљивих за потенцијалну примену у новој генерацији оптичких, електронских, хемијских и биолошких уређаја (Rao et al., 2007.).

Наночестице се дефинишу као честице мање од 100 nm у све три димензије. Предпоставља се да су наночестице генерално, сферног облика и да имају пречник од 10 nm или мање. У овом мерном опсегу, велики део атома у честицама су на или близу површине, пружајући им јединствена својства. У случају магнетних наночестица, нарушавање кристалне симетрије на површини има дубоке последице. Конкретна предност нанопрахова је у готово савршеној хомогенизацији минералних фаза и нижој температури денсификације. Поред постизања нано величине честице, контрола других карактеристика прашкастих честица, попут дистрибуције, чистоће фаза и морфологије су подједнако важни у добијању очекиваних достигнућа (Jortner & Rao, 2002).

Истраживањима су развијене новије методе синтезе материјала са жељеном структуром, саставом и својствима наноматеријала и њихових сродних примена. Синтеза и анализа нанопрахова су подједнако важни и треба да буду комплементарни. Постоје бројне пријављене синтетичке методе за формирање наночестица (Sugimoto, 2000). Изазов је да се контролише величина наночестица, расподела величина, морфологија, кристаличност, облик и својства, формирање наночестица у дате сврхе, и од различитих материјала.

Успешна генерација наночестица неизбежно је повезана са успешном заштитом површине тих честица, у супротном би дошло до њиховог спонтаног нагомилавања услед јаке Ван дер Валсове силе између малих честица, са

формирањем металних талога. Наночестице могу бити нестабилне до те мере да их Ван дер Валсова сила између честица привуче и формира везу метал-метал. Агрегати наночестица делују као једна честица и тешко их је раставити због јаке силе везивања (Overbeek, 1981).

Хемијске синтезе наночестица су засноване на употреби одговарајућих комплекса прекурсора. У зависности од метала, његовог оксидационог стања, жељеног типа нано-честице, итд., методе које се примењују веома се разликују. Поред хемијских синтеза, такође постоје и физички приступи. Они обично почињу од метала у основном облику и користе различите врсте енергија како би их пребацили у основно стање атома у гасовитој фази, где се атоми агломеришу у наночестице.

Смањење величине честица, има значајног утицаја на тврдоћу и чврстоћу материјала. Супереластичност је само једна од бројних својстава коју испољавају наноматеријали с обзиром да мала величина честица доводи до великог степена флексибилности и еластичности. Способност супереластичности се објашњава дифузијом атома, односно кретањем дислокација и клизањем граница између зрна.

Магнетна својства честица могу да се прате, прецизном контролом њихове величине и облика. Суперпарамагнетно понашање показују магнетне честице испод одређене критичне величине, када постају једнодоменске, а суперпарамагнетизам се испољава изнад одређене температуре која се назива температура блокирања. Магнетни моменти честица флукутирају у свим правцима изнад температуре блокирања помоћу термалне активације, слично парамагнетним материјалима, док испод ове температуре магнетни моменти честица постају блокирани у правцу осе лаке магнетизације. У односу на уобичајени парамагнетизам, код суперпарамагнетизма сви магнетни моменти у оквиру једне честице ротирају кохерентно стварајући супер-момент који може да буде и неколико хиљада Бор-ових магнетона. Термална енергија нарушава тежњу спољашњег поља да циновски магнетни момент усмери у свом правцу, као код парамагнетика, те је овај феномен и декларисан као суперпарамагнетизам.

Физичка својства наночестица не зависе само од индивидуалних својстава наночестица, већ и од њихових међусобних интеракција. Код наночестичних

система који међусобно интер-агују, колективно стање ансамбла се значајно разликује од блокираног, с обзиром да се услед интеракција испољавају својства карактеристична за стање спинског стакла. Дакле, у овом случају температура прелаза се назива температура замрзавања и она расте са порастом јачине интеракције.

Ефекат површине има значајну улогу при проучавању магнетних својстава наночестичних материјала. За њихово описивање се користи модел језгро-омотач. Према овом моделу, честица се састоји од магнетно уређеног језгра и неуређеног омотача. Омотач честице је одговоран за појаву нових својстава, док језгро честице задржава физичка својства узорка. Магнетне интеракције у спољашњем омотачу су модификоване површинским ефектима попут дефеката, шупљина, напрезања, нарушавања хемијске везе. Ови ефекти доводе до снижавања температуре фазног прелаза, сатурационе магнетизације и пораста коерцитивности.

Примена магнетних наночестица је многострука. Ферофлуиди, складиштење података и катализатори само су неки од примера који указују на важност наномагнета. Монодисперзност је поново предуслов да би се гарантовале идентичне карактеристике. Магнетно понашање наночестица зависи, осим од њиховог хемијског састава, и од њихове величине и кристалне модификације. Показано је да се магнетне наночестице сличне величине зрна, разликују у магнетним карактеристикама када се припреме различитим методама (Leslie-Pelecky & Rieke, 1996). Монодисперзне магнетне нано-честице могу се организовати како би достигле врло уређен распоред у две, или чак три димензије, што је услов да би се електронски спинови ређали у одређеном правцу помоћу спољњег магнетног поља. Унапређени синтетички поступци су зато услов да би се тај циљ постигао. Оксиди типа перовскита могу примити велике концентрације покретних, наелектрисаних дефеката (електронских и јонских) и имају многе могућности примене (Bakken et al., 2004).

## 1.2. Циљ рада

Проучавање синтезе нових материјала обухвата сагледавање процеса добијања прахова и њиховог превођења у компактну форму жељеног хемијског састава и контролисане микроструктуре, пружајући тражена финална својства синтетизованих материјала. Досадашње синтезе перовскита су углавном базирани на традиционалним методама, полазећи од одговарајућих оксида или карбоната метала и процеса синтеровања у чврстој фази. Због таквог приступа, резултујућа једињења су микрометарских димензија. Међутим, опадањем величине зрна до нано скале долази до промене магнетних својстава перовскита. Из тих разлога, данас се поклања велика пажња синтези наночестичних прахова са перовскитском структуром. Истраживање у оквиру ове докторске тезе имало је за циљ проналажење оптималне методе за добијање нанопраха – калцијум манганског оксида допираног јонима гадолинијума. Циљ је да се добије нанопрах који по својој стуктури (кристалинитет и монофазност) и величином честица, има боља својства од материјала који се традиционално добијају класичним поступцима у чврстој фази.

Велика пажња је посвећена проучавању и односу између структуре, магнетизма и транспортних својстава у манганитима са перовскитском структуром (Spasojević et al., 2007.). У функцији температуре магнетног поља, концентрације допанта, притиска, радијуса катјона у положају А, разлике у величини катјона у положају А систем показује богате фазне дијаграме магнетнотранспортних и структурних својстава (Pena et al., 2007, Troyanchuk et al., 1997). За одређене вредности јонског радијуса у положају А ове компоненте су металичне и феромагнети на ниским температурама, а на високим температурама се понашају као полупроводници. Прелаз метал-изолатор је у јакој вези са магнетним својствима, јер се температура прелаза метал-изолатор,  $T_{M-I}$  подударала са Киријевом температуром  $T_C$ . Зато је у близини Киријеве температуре присутна појава јаког варирања електричне отпорности, за неколико редова величине, појава која је позната под називом колосална магнетна отпорност (Nakajima & Ueda 2006, Krishnamoorthy et al., 2007).

Циљ истраживања у овој тези је да се испитају одговарајући прекурсори који су подесни да се добију чисти нано прахови манганита са перовскитском



структуром, као и монофазни чврсти раствори са перовскитском структуром где се варира катјонски и ањонски састав у оксинитриду. Као подесан метод би била модификована глицин нитратна метода, а прекурсори нитрати и ацетати одговарајућих метала. Испитан је различити однос прекурсора, који дају наночестичне прахове и имају мали губитак при реакцијама. Извршена је детаљна карактеризација прахова одговарајућег састава, као и њихова синтерабилност.

Интересовање за нано-оксиде је велико због бројних технолошких примена у областима попут микроелектронике, катализе, премаза, складиштења енергије и заштите животне средине. Синтеза нано-оксида, заједно са њиховом карактеризацијом, физичко-хемијским својствима, и применама је од подједнаког интереса за студенте, наставнике, истраживаче и научнике.

Ова тема је савремена и у потпуности нова и у академском погледу је веома интересантна. Са друге стране због очекиваних резултата може да има и комерцијални значај као основа за нове технологије за магнетне материјале.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1. Манганити

Испитивана серија чврстих раствора опште формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  има перовскитски тип структуре. Зато ће у наставку бити описана својства перовскитске структуре.

Манганити опште формуле  $A_{1-x}R_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) припадају групи перовскита. Међутим они одступају од идеалне решетке перовскита (тесералне) и ниже су симетрије. Главни разлог тих промена су неправилности у паковању јона које проузрокују различита магнетна и оптичка својства, а могу да имају различите примене. Из тих разлога манганити се интензивно проучавају у задњих двадесет година. Често се називају и манганитима са мешаном валентношћу. Настају стварањем чврстих раствора између  $\text{RMnO}_3$  и  $\text{AMnO}_3$  ( $R$ : елементи ретких земаља,  $A$ : земноалкални метал) (Aliaga et al., 2003). Допирање  $\text{RMnO}_3$  са двовалентним катјоном неког земноалкалног метала доводи до оксидације пропорционалног броја  $\text{Mn}^{3+}$  јона у  $\text{Mn}^{4+}$  (Nagabhushana et al., 2005, Wang et al., 1997.). Катјони  $R^{3+}$  и  $A^{2+}$  се налазе у истом структурном положају, а садржај  $\text{Mn}^{3+} = x$ , а  $\text{Mn}^{4+} = 1-x$ . Формула може да се напише као  $A_{1-x}R_x\text{Mn}_{1-x+2\delta}^{4+}\text{Mn}_{x-2\delta}^{3+}\text{O}_{3\pm\delta}$  под условом да је прихваћена могућност постојања нестехиометријских кисеоника.

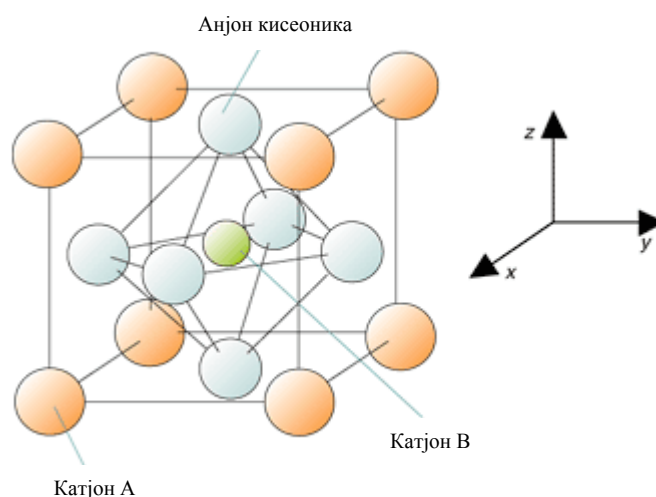
Присуство мешане јонске и електричне проводности у овим оксидима показало се погодним за њихову примену за катодне материјале у електролитичким ћелијама са чврстим електролитима, који представљају нову технологију која задовољава све еколошке услове. Посебан значај имају као нетоксични пигменти са високом температурном стабилношћу. Такође манганити показују велику каталитичку активност за оксидацију лакших угљоводоника и угљен монооксида. за испитивање манганита поменутог типа постоји научни интерес првенствено из следећих разлога (Dagotto et al., 2001, Nagaev 2001, Sоеу et al., 1999): (а) постојање колосалне магнетне отпорности; (б) веома богатих фазних дијаграма; (в) постојање унутрашњих нехомогености, односно постојање конкурентских фаза у облику мехурова или трака.

Највећи број публикованих радова се до сада односио на поликристалне материјале, док је само мали број посвећен овим материјалима у наночестичном

облику. Утврђено је да наночестични манганити због редукованих димензија показују другачија својства од својих парњака у поликристалном облику. То се пре свега односи на појаву суперпарамагнетизма, различито понашање магнетизације у зависности од температуре, појаву хистерезиса са мањом сатурационом магнетизације, као и различита динамичка и транспортна својства (Klabunde, 2001).

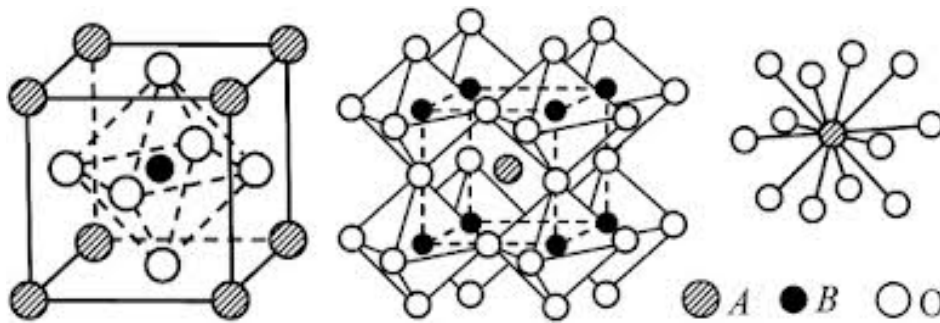
## 2.2. Перовскитска структура

Перовскити су велика породица кристалне керамике која је добила име по минералу перовскиту,  $\text{CaTiO}_3$  који је откривен 1830. и назван по руском минералогу грофу Перовском. Перовскити имају тесералну примитивну  $P$  решетку, (просторна група  $Pm\bar{3}m$ ), а општа формула им је  $A^{2+}B^{4+}O_3$  (Rao & Raveau, 1998; Karanović, 1996). Велики катјони  $A$  су смештени у центру јединичне ћелије и окружује их 12 кисеоника (координате:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ), мали катјони  $B$  су смештени у рогљевима и окружује их 6 кисеоника (координате  $0 \ 0 \ 0$ ), тако да анјони, најчешће кисеоници, леже на половинама ивице коцке ( $0 \ \frac{1}{2} \ 0$ ,  $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$ ). Идеална перовскитска структура изграђена је од тесералних, густо пакованих  $AX_3$  равни са  $B$  катјонима у октаедарским положајима у координацији са шест атома кисеоника (слика 1.).



Слика 1. Структура перовскита хемијске формуле  $ABX_3$ ; (слика преузета са сајта <https://www.ntt-review.jp/archive/ntttechnical.php?contents=ntr200709sp1.html>)

Идеалну, тесералну перовскитску структуру (слика 2.), има релативно мали број перовскита. Већина њих има мало деформисану структуру ниже симетрије. Одступање од идеалне перовскитске структуре и прелазак у нижу симетрију веома су интересантни, јер то утиче на магнетна и електрична својства. Неправилности у паковању јона проузрокују прелазак у нижу симетрију. Ове неправилности су различите при различитим условима температуре и притиска тако да се догађа да једињење кристалише у више полиморфних модификација. То је позната и релативно честа појава полиморфизма код материјала са перовскитском структуром.



Слика 2. Идеална, тесерална перовскитска структура (Rao & Raveau 1998.).

Координациона формула идеалне перовскитске структуре се може написати као  $[A^{+(6-y)}]^{xII} [B^{+y}]^{yI} O_3$ , будући да сума наелектрисања катјона мора да буде +6.

Растојање  $d$  између катјона и анјона дато је изразима:

$$d_{okt} = d(B-O) = a/2 \quad (1)$$

$$d_{dod} = d(A-O) = (a\sqrt{2})/2 \quad (2)$$

где је  $a$  параметар јединичне ћелије чија дужина директно зависи од величине катјона и анјона, односно:

$$a = 2 \cdot d(B-O) \quad (3)$$

$$a = \sqrt{2} \cdot d(A-O) \quad (4)$$

У тесералној перовскитској структури катјони  $A$  и  $B$  и анјони  $O^{2-}$  граде тесерално најгушће паковање и задовољавају једначину:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (5)$$

где су  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  радијуси катјона у положајима  $A$ ,  $B$  и кисеоника.

Постоји велики број једињења која имају перовскитски тип структуре али им је симетрија нижа од тесералне. Познати су тетрагонални, ромбични, ромбоедарски, моноклинични и триклинични перовскити. Симетрију одређује однос величине катјона и анјона у решетци, док на структуру перовскита утичу температура и притисак. Октаедарска мрежа у структури перовскита може, захваљујући систему нагињања, да се прилагоди и да уклопи катјоне различите величине у положајима  $A$  и  $B$  (Lufaso & Woodward, 2001), што за последицу има велики број једињења са перовскитским типом структуре.

У табели 1 су катјони који се могу наћи у додекаедарском положају  $A$  и у октаедарском положају  $B$ .

Табела 1. Катјони у положајима  $A$  и  $B$ .

<b>A (XII)</b>	<b>B(VI)</b>	
Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ru <sup>4+</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
K <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	
Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	
La <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	
Pr <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	
Nb <sup>3+</sup>	Rh <sup>3+</sup>	
Ce <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	
Th <sup>4+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	

### 2.2.1. Голдшмитов фактор толеранције ( $t$ )

Голдшмитов фактор толеранције (Goldschmidt, 1926) показује како се јони уклапају у решетци имајући у виду њихове радијусе. Структура перовскита може да прими катјоне различитог радијуса и наелектрисања, из тог разлога за неке перовските једначина (6) није задовољена. Када се јон савршено уклапа, овај фактор има вредност 1. За перовските  $t$  се дефинише као:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (6)$$

Променљива  $t$  је фактор толеранције,  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_X$  су јонски радијуси катјона  $A$ ,  $B$  и анјона  $X$ . Једначина (7) представља радијус катјона  $A$  датог као збир радијуса допираног катјона  $r_{A'}$  и радијуса допанта  $r_d$ . (Mota, et al., 2013, Bose, et al., 2007, Goodenough, 2004):

$$r_A = (1-x)r_{A'} + xr_d \quad (7)$$

Једначина (8) показује однос између концентрације допанта  $x$  и фактора толеранције  $t$ :

$$t = \frac{(1-x)r_{A'} + xr_d + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (8)$$

Када радијуси ( $r$ )  $A$  и  $B$  катјона у потпуности задовољавају Голдшмитов фактор толеранције,  $t = 1$ , перовскит је стабилан и има тесералну структуру (Mogensen et al., 2004). Ипак, у пракси се идеална, тесерална перовскитска структура јавља при вредностима  $0,75 < t < 1,0$  и на високим температурама (Pena & Fierro, 2001). Перовскитска структура може да буде стабилна код оксида код којих је фактор толеранције  $0,89 < t < 1,02$  (Coeu et al., 1999.). Катјон ће заузети онај положај у коме ће  $t$  бити ближи 1.

У табели 2 је приказан опсег у којем се формира стабилна перовскитска структура за израчунате вредности Голдшмитовог фактора толеранције,  $t$ .

Табеларне вредности јонских радијуса је дао Shannon (1976) за разне координационе бројеве и оксидациона стања. Да би могао да се израчуна Голдшмитов фактор толеранције, узима се јонски радијус катјона  $A$  у координацији XII, катјона  $B$  и анјона  $X$  у координацији VI. Рачунање јонских радијуса катјона који улазе у положај  $A$  се врши методом интерполације, јер нису доступни сви положаји катјона у координацији XII. Може да се користи и модел

валенце везе за израчунавање идеалног растојања  $A-O$  и  $B-O$ , полазећи од 12 једнаких  $A-O$  и 6 једнаких  $B-O$  веза. Ове  $A-O$  и  $B-O$  дужине веза се затим замене са местом збира јонских радијуса (користи се у једначинама (6 и 8) како би се израчунао модел валенце везе заснован на фактору толеранције (Lufaso & Woodward, 2001, Lufaso & Woodward, 2004).

Треба имати на уму да је фактор толеранције приближна и емпиријска мера, иако корисна за предвиђање настанка перовскитске структуре. Изискује пажљиво коришћење, с обзиром да је сам појам јонског радијуса оквиран и да зависи у којој се координацији налазе јони.

Табела 2. Голдшмитов фактор толеранције  $t$ , и могуће перовскитске структуре (Schinzer, 2012).

$t$ -вредност	Ефекат	Могуће структуре
$> 1$	Катјони који улазе у положај $A$ су превелики да би могли да заузму своје положаје	Политипови хексагоналних перовскита
$\sim 0,9 \dots 1,0$	Идеални услови	Тесерални перовскити
$0,71 \dots 0,9$	Катјони који улазе у положај $A$ су исувише мали за положаје које треба да заузму	Неколико могућих структура. Међу њима: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ромбоедарски перовскити</li> <li>▪ Варијанте ромбичних перовскита</li> </ul>
$< 0,71$	Катјони који улазе у положај $A$ су исте величине као и катјони који улазе у положај $B$	Могуће структуре најгушћег паковања: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Структура корунда (поремећени распоред катјона)</li> <li>▪ Илменитска структура (уређени распоред унутар листова)</li> <li>▪ Структура <math>KNbO_3</math> (уређени распоред)</li> </ul>

### 2.2.2. Системи нагињања у перовскитима

Постоје три механизма којим се описује одступање од тесералне перовскитске структуре:

- (1) дисторзија или одступање од идеалног облика октаедра;
- (2) померање катјона у октаедру и
- (3) нагињање октаедара, који у перовскитској структури деле рогљеве и формирају правилне низове дуж ивица тесералних јединичних ћелија.

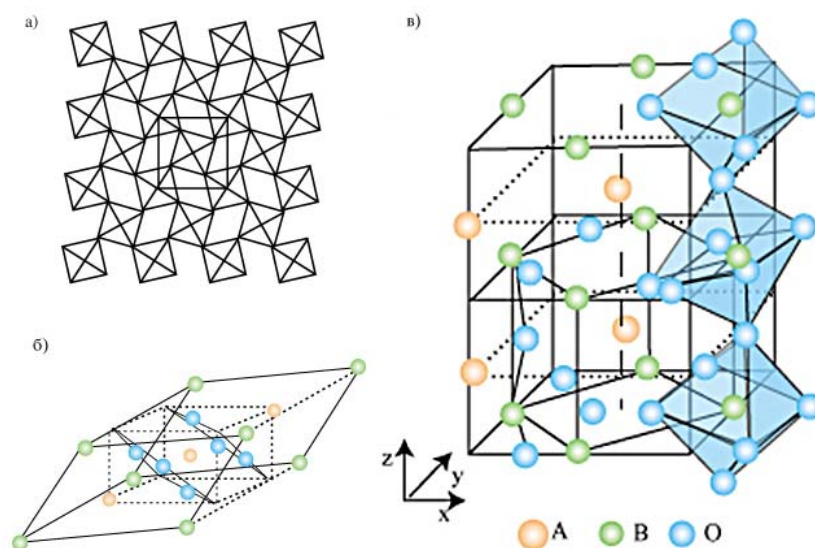
Као последица електронске нестабилности октаедарског катјона јављају се прва два механизма. Услед Јан-Телеровог ефекта се јавља електронска нестабилност која доводи до дисторзије октаедара у перовскитској структури. Други тип механизма, померање катјона у октаедру је карактеристичан за фероелектрике (Glazer, 1975). Трећи и најчешћи механизам дисторзије, нагињање октаедара, настаје нагињањем у суштини крутих  $BO_6$ -октаедара, при чему се задржава њихова веза преко рогљева. Посебно је изражен, када је  $A$  катјон сувише мали за тесералну мрежу октаедара. Тада је потребна најмања енергија, јер се растојање  $A-O$  скраћује, а да се при том не мења координациона сфера око октаедарског катјона  $B$ .

Голдшмитов фактор толеранције се доводи у везу са померањима и деформацијама у структури. Услед разлике у дужини везе ( $A-O$ ) и ( $B-O$ ) јавља се разлика чија је мера:

$$t = \frac{(A-O)}{\sqrt{2}(B-O)} \quad (9)$$

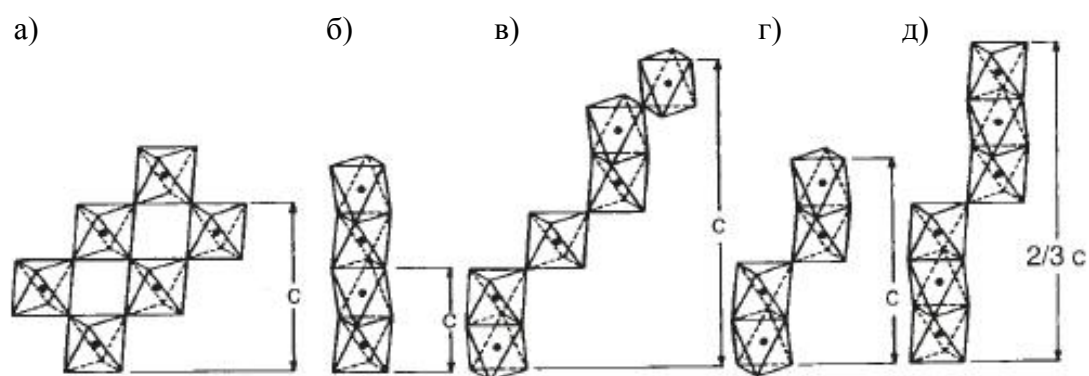
Када је  $t < 1$  везе ( $B-O$ ) се сабијају, а ( $A-O$ ) везе се истежу (Goodenough, 2004). Структура ублажава ова напрезања ротацијом  $BO_{6/2}$  октаедра ( $O_{6/2}$  представља кисеоник у координацији шест при чему су два кисеонична атома заједничка са суседним полиедрима), што доводи до редуковања симетрије и дисторзије просторне групе  $Pm\bar{3}m$ . Када је ротација око тесералне  $[001]$  осе, симетрија се снижава до тетрагоналне (добива се  $I4/mcm$  просторна група ако су ротације ван фазе, и  $P4/mbm$  ако су ротације унутар фазе), (слика 3а). Ротације око тесералне осе  $[111]$  дају ромбодарску симетрију ( $R\bar{3}c$  за ротације ван и  $Im\bar{3}$  за ротације унутар фазе), (слика 3б). Ротације око тесералне осе  $[110]$  дају ромбичну симетрију ( $Pbnm$  или  $Pnma$ ), (слика 3в).





Слика 3. Ротација  $BO_{6/2}$  даје а) тетрагоналну (пројекција на  $(001)$ ), б) ромбоедарску и в) ромбичну ( $Pbnm$ ) симетрију (Rao & Raveau 1998.).

Када је  $t > 1$  везе ( $B-O$ ) се истежу, а везе ( $A-O$ ) се сабијају. Под напоном угао  $B-O-B$  остаје  $180^\circ$  и структура се прилагођава распореду у хексагонално  $ABAB$  пуњење, при чему су октаедарски положаји координисани са шест анјона и октаедри су повезани не преко рогљева већ имају заједничке пљосни. Велики  $A$  катјони могу да се сместе између низова октаедара који деле пљосни. Када се октаедри повежу на овакав начин повећава се одбијање између катјона у положају  $B$ . У зависности од вредности  $t$ , структура постепено гради хексагонално најгушће паковање и настаје серија политипова (слика 4.). Први број у ознаци политипа односи се на број густо пакованих  $AO_3$  равни у јединичној ћелији, а затим следи слово које означава симетрију. Како се повећава удео хексагоналног паковања мењају се и серије, па иду редом: 3С, 6Н, 4Н, 9R до 9Н.



Слика 4. Мрежа  $BO_{6/2}$  октаедара у  $ABO_3$  политиповима перовскита:  
 а) тесералном 3С, б) хексагоналном 2Н, в) хексагоналном 6Н,  
 г) хексагоналном 4Н и д) ромбоедарском 9R (Rao & Raveau 1998.).

Утврђено је да октаедарско нагињање утиче на симетрију перовскита, при чему таква врста деформације доводи до фазних трансформација (Howard & Stokes, 1998.). Нагла промена кристалне структуре, појава температурног хистерезиса и промена симетрије без правила ( две фазе не морају да имају заједничке елементе симетрије) је карактеристично за фазне трансформације првог реда. За разлику од трансформација првог реда, прелази другог реда су окарактерисани континуалним променама структуре и непостојања термалног хистерезиса.

### 2.2.3. Јан-Телеров ефекат

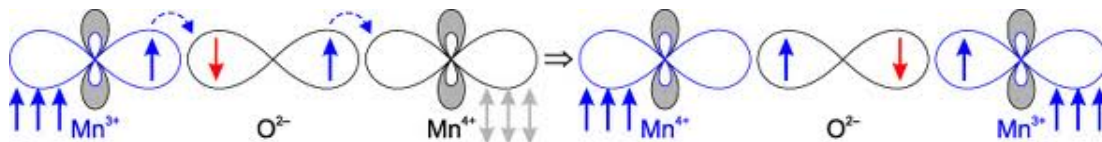
Јан-Телеров ефекат је процес спонтаног нарушавања симетрије. Описује геометријске дисторзије молекула и окружења у складу са одређеним електронским конфигурацијама. Настаје као последица дисторзије електронског облака у нелинеарном молекулу под одређеним условима. Теорема: Сваки нелинеарни молекул у дегенерисаном електронском стању биће нестабилан и претрпеће дисторзију да би направио систем ниже симетрије и ниже енергије и на тај начин елиминисао дегенерисаност (Dagotto et al., 2003.).

Координациони број Mn у перовскитској структури је 6. У октаедарском окружењу  $3d$  орбитале слободног Mn које су петоструко дегенерисане се деле на  $t_{2g}$  орбитални триплет (са нижом енергијом) и  $e_g$  орбитални дублет (са вишом енергијом). У  $Mn^{4+}$  јону, 3 електрона, из  $3d$  орбитале, исте спинске оријентације попуњавају енергетски ниже  $t_{2g}$  орбитале, док  $Mn^{3+}$  јон има један електрон више исте спинске оријентације као и електрони смештени у нижим  $t_{2g}$  орбиталама и смештен је у енергетски вишој орбитали  $e_g$ .

Према Јан-Телеровој теореме структура ће се деформисати да би отклонила дегенерацију  $e_g$  и  $t_{2g}$  орбитала (раздвајање  $d$  енергетских нивоа), при чему је раздвајање  $t_{2g}$  нивоа тако мало да је Јан-Телеров ефекат у случају  $t_{2g}$  нивоа занемарљив (Coeu et al., 1999, Shannon & Prewitt, 1976, Dagotto et al., 2001). Уклањање дегенерисаности  $d$  нивоа  $Mn^{3+}$  јона узрокује померање ањона у октаедрима, при чему се октаедри издужују или скраћују у одређеном правцу. Преклапање манганових  $t_{2g}$  орбитала ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) са кисеониковим  $2p$  орбиталама је слабо у октаедарском окружењу, у односу на  $e_g$  орбитале  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  које су усмерене према суседним  $2p$  кисеониковим орбиталама и велика је вероватноћа њиховог преклапања што омогућава прелаз електрона између манганових и кисеоникових орбитала (Coeu et al., 1999, Shannon, 1976, Dagotto et al., 2001). Управо тај прелаз електрона између манганових и кисеоникових орбитала утиче на испољавање магнетних својстава код манганита.

#### 2.2.4. Механизам двоструке измене

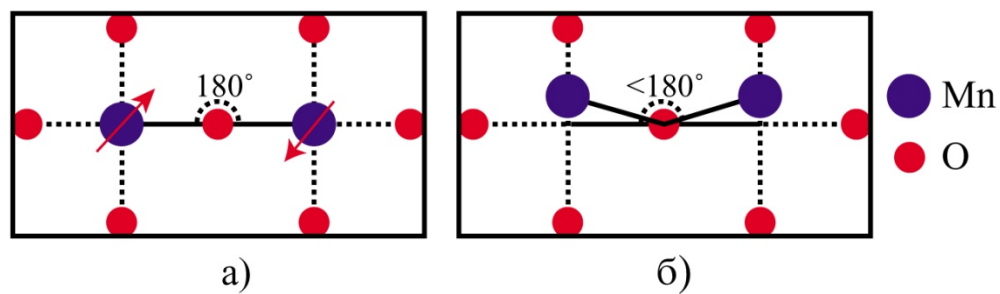
Механизам двоструке измене је прелаз електрона између суседних  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  јона посредством кисеоника (слика 5.). То је симултани прелаз електрона од јона  $\text{Mn}^{3+}$  на кисеоников јон и са кисеониковог јона на суседни јон  $\text{Mn}^{4+}$ . Сматра се да је механизам двоструке измене одговоран за истовремено постојање феромагнетних и металичних својстава код манганитских перовскита.



Слика 5. Шематски приказ механизма двојне измене.

Прелаз проводљивог електрона између два суседна катјона Mn преко O, а да се очувају неспарени правци спина (Opel, 2012).

Зенер (1951) је формулисао механизам двоструке измене и дошао до закључка да је за појаву феромагнетизма потребно да спинови атома са непопуњеним  $d$  орбиталама буду повезани преко проводљивих електрона,  $e_g$ . Ако се ово примени на оксиде мешовите валентности долази до формирања две дегенерисане Mn–O орбитале. Основна идеја овог модела је да су две конфигурације  $\text{Mn}^{3+}\text{–O–Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{4+}\text{–O–Mn}^{3+}$  дегенерисане ако је орјентација спинова два  $d$  нивоа паралелна, односно да минимална енергија система одговара паралелном уређењу спинова два суседна катјона. Због дегенерисаности, није потребна енергија за електронски прелаз и материјал је металичан. Повезаност електричне проводљивости, феромагнетизма и степена допирања у компонентама мешовите валентности може, делимично да објасни двострука измена. Будући да овај механизам укључује орбитале, може да се закључи да су магнетна својства манганита мешовите валентности, повезане са фактором толеранције који игра важну улогу у праћењу њихових својстава. При смањењу радијуса катјона  $A$ , фактор толеранције  $f$ , постаје мањи од један, а угао Mn–O–Mn постаје мањи од  $180^\circ$  услед нагињања октаедара или њихове дисторзије. Ове промене у углу мењају степен преклапања између орбитала и тако утичу на двоструку измену (Dagoto, 2002. ). Ако спинови мангана нису паралелни или угао Mn–O–Mn није идеално  $180^\circ$ , трансфер електрона постаје све тежи и покретљивост им се смањује (слика 6.).



Слика 6. а) Спинови мангана су паралелни, угао Mn–O–Mn је идеално  $180^\circ$   
 б) Спинови мангана нису паралелни, угао Mn–O–Mn је мањи од  $180^\circ$   
 (Birol et al., 2012)

У оквиру теорије двојне измене се могу објаснити многи али не и сви касније откривени феномени у манганитима. Из тог разлога се указала потреба за накнадном формулацијом оригиналне теорије у виду допуна и претпоставки за одређене проблеме. Многи научници су током година, даље развијали теорију: *Anderson* и *Hasegawa* (1955), *de Gennes* (1960), *Searle* и *Wang* (1970), *Kubo* и *Ohata* (1972)...

### 2.3. Својства и примена материјала са перовскитском структуром

Предмет проучавања једне од области науке о материјалима је испитивање квантитативног односа између кристалне структуре и физичких својстава. Напредак који је постигнут у познавању материја, последица је систематског праћења њихових својстава. Често мала промена у структури или микроструктури доводи до значајних промена у физичким својствима. Тако је на пример за појаву фeroелектрицитета у перовскиту састава  $ABO_3$  потребно да однос запремине око катјона  $A$  и запремине полиедра око катјона  $B$  буде тачно 5. Координациони полиедри катјона могу се сматрати основном јединицом структуре при проучавању промене кристалне структуре са температуром, притиском и саставом (Thomas, 1989.).

Физичка својства перовскита су разноврсна, будући да у њихову структуру могу да уђу различити јони. Неочекивана комбинација физичких својстава сложених оксида метала са перовскитском структуром је осетљива чак и на мале структурне промене и познавање кристалохемије ових компоненти је од

пресудног значаја у развоју нових материјала са необичном комбинацијом диелектричних и магнетних својстава.

### **2.3.1. Суперпроводници**

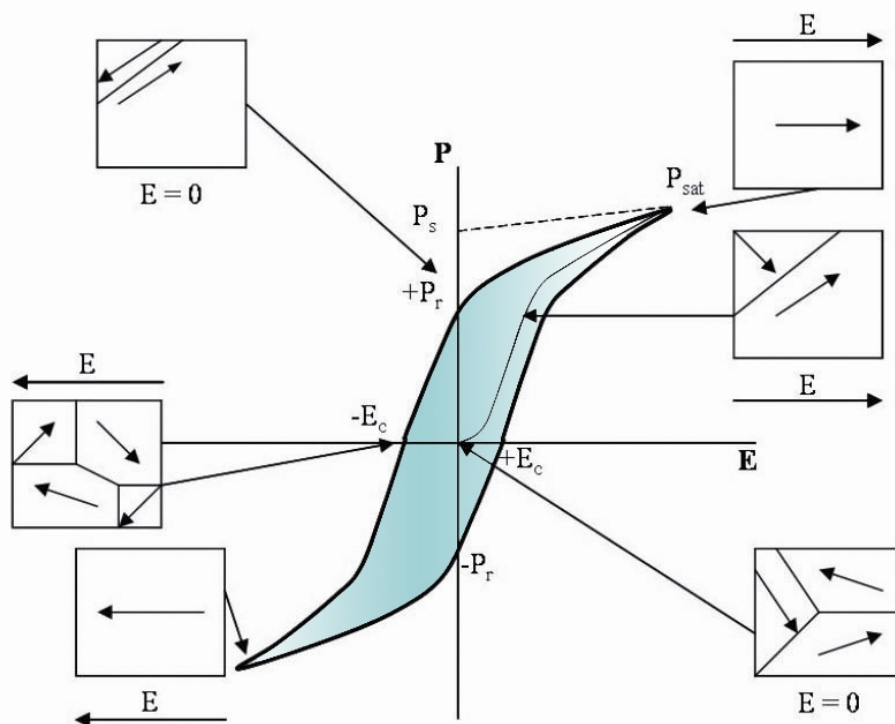
Суперпроводљивост је појава коју карактерише нестајање електричне отпорности у различитим металима и легурама када се охладе на веома ниским температурама  $T_C$ . Ово својство долази до изражаја када се материјал охлади до тачке кључања He, 4,2 K. Материјал се из суперпроводљивог стања може вратити у стандардно стање када се изложи јаком магнетном пољу одређене критичне вредности или када кроз њега прође јака струја. Откриће перовскитских суперпроводника унела је револуцију у ову област и до 1987. године суперпроводљивост у овим материјалима могла је да се постигне изнад 77 K, тачке кључања течног N, што је много економски исплативије.

Први суперпроводљиви перовскит открили су истраживачи IBM-а, Bednorz и Mueller оповргнувши BCS теорију која је до тад објашњавала природу суперпроводљивости (Dynes, 1994). На примеру  $SrTiO_3$  су показали да материјал може постати суперпроводник (са  $T_C$  мањом од 1 K) ако се редукује на тај начин да му се из решетке уклоне атоми O. Између 1986. и 1988. године критична температура за перовскитску керамику је порасла за 100 K, а задњих година само за још пар степени увођењем разних екзотичних елемената у основу перовскитске керамике.

### **2.3.2. Фероелектрици**

Фероелектричне материјале карактерише спонтана реверзибилна поларизација. Основно обележје фероелектричних материјала је хистерезисна петља која представља способност промене спонтане поларизације у фероелектрицима (слика 7). Методом хистерезисне петље се одређују основне карактеристике фероелектричних материјала попут спонтане поларизација ( $P_s$ ), реманентне поларизације ( $P_r$ ) и коерцитивног поља ( $E_c$ ). Поларизацију која заостаје у материјалу када се вредност електричног поља врати на  $E = 0$  (V/cm) означава вредност реманентне односно заостале поларизације, док јачина поља која је потребна да би се поларизација у материјалу довела на вредност  $P = 0$  (C/cm<sup>2</sup>)

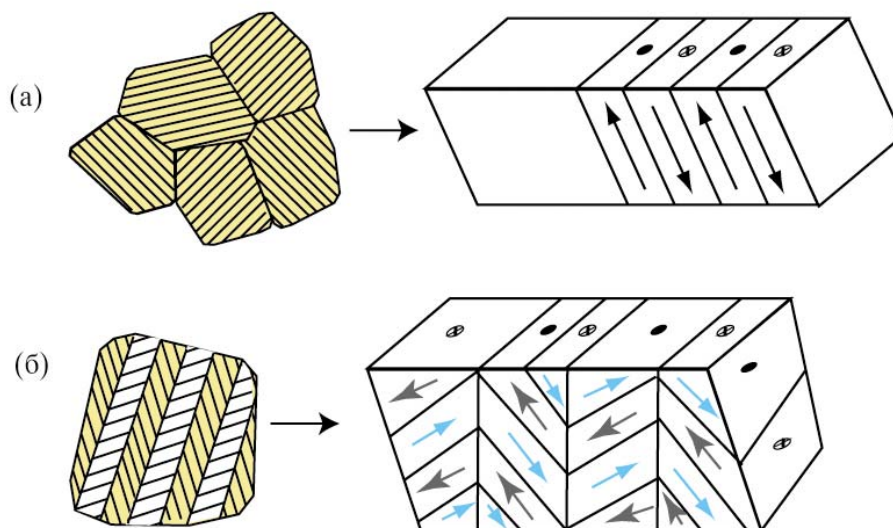
означава вредност коерцитивног поља. У зависности од интензитета, фреквенције примењеног поља (са повећањем интензитета и фреквенције расте и  $E_c$ ) и температуре вредност коерцитивног поља ће расти или опадати. Вредност коерцитивног поља ће расти на рачун смањења покретљивости домена уколико је температуре нижа од  $T_C$ . С друге стране, уколико се повећа температура, приближавајући се Киријевој тачки, диелектрични хистерезис постаје све слабији, смањује се вредност спонтане поларизације али и коерцитивног поља (Kingery, et al., 1976; Mayergoyz & Bertotti, 2005).



Слика 7. Хистерезисна петља

Процес поларизовања фероелектрика је неповратан (иреверзибилан). Основна разлика фероелектрика од пироелектрика је у томе што код пироелектрика постоји спонтане поларизација, али дејство спољашњег електричног поља не доводи до промене поларизације. Фероелектрик који се изложи поларизовању у променљивом електричном пољу (од  $E_c$  до  $-E_c$ ), вредности поларизације ће се променити од  $P_c$  до  $-P_c$  дуж затворене хистерезисне петље. Фероелектрици могу бити једино оне кристалне супстанце које не поседују центар симетрије.

Спонтана поларизација је последица нестехиометријског распореда јона у јединичним ћелијама што производи стални електрични диполни моменат. Суседни диполи теже да се оријентишу у истом правцу и да створе регион тзв. фероелектрични домен. Фероелектричне домене формирају групе међусобно повезаних атома у фероелектрицима (Jona & Shirane, 1993; Pavlovic, 1994.). Основно обележје фероелектрика је доменска структура. Домени садрже укупни диполни моменат који је оријентисан у једном одређеном правцу. Моменти дипола су хаотично распоређени у простору изван електричног поља, и тада фероелектрик није електрично поларисан. Фероелектрик ће бити поларисан када под дејством спољашњег електричног поља, домени односно њихови диполни моменти почну да се оријентишу. Када се сви диполни моменти буду оријентисали у смеру електричног поља, тада ће доћи до потпуне поларизације  $P_s$ . Величина фероелектричних домена је у опсегу од 0,1 до 100  $\mu\text{m}$ . Доменски зидови међусобно раздвајају домене, представљају границе домена и њихова дебљина је знатно мања од величине домена. Два најчешћа типа домена су линеаран и домен у облику рибље кости (слика 8).

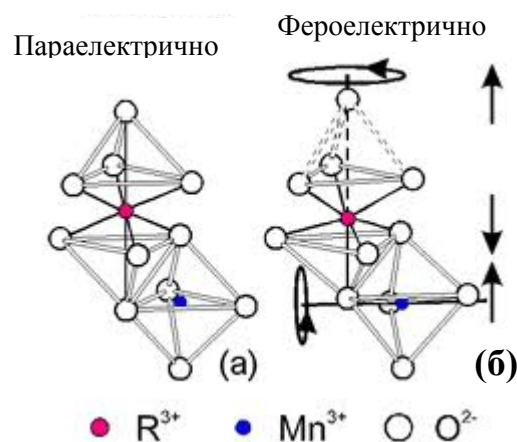


Слика 8. Фероелектрични домени:  
а) линеаран домен и б) домен у облику рибље кости



У зависности од броја оса спонтане поларизације у кристалу, зависиће особеност доменске структуре и оријентација домена. Оса спонтане поларизације је кристалографска права дуж које (по узајамно супротним смеровима, а у случају поларне осе, у једном смеру) настаје или може да настане спонтана поларизација јединичне ћелије кристала у фероелектричној фази. Фероелектрици који имају перовскитску структуру имају и већи број оса спонтане поларизације. Фероелектрици који кристалишу тетрагонално имају три, а ромбично шест оса, па је доменска сруктура знатно сложенија (Haertling, 1999; Li et al., 2012). Добијене хистерезисне петље за испитиване фероелектрике могу нам дати објашњење за доменске процесе који се одигравају у току поларизације.

Фероелектрицитет је запажен у  $ABO_3$  перовскитској структури. Изнад Киријеве температуре  $T_C$  ови материјали имају центросиметричну структуру и зато не показују спонтану поларизацију. Ова фаза се назива параелектричном. Испод Киријеве тачке, долази до фазне трансформације из параелектричног у фероелектрично стање (слика 9.).



Слика 9. Однос  $R^{3+}$  и  $Mn^{3+}$  катјона и положаја кисеоника за (а) параелектричан и (б) фероелектричан случај. Стрелице означавају кретање јона у току фероелектричног стања. Испрекидане линије означавају интеракције између јона, које слабе услед повећања удаљености у фероелектричној фази (слика преузета са сајта

<http://www.hikari.uni-bonn.de/research/multiferroics/nonlinear-optical-properties-of-ferroelectric-structures>)

Централни јон је померен из унутрашње центрираног положаја и тесерална јединична ћелија се деформише у неку од структура као што су тетрагонална,

ромбоедарска или моноклинична. Са појачањем електричног поља фероелектрични домени који су орјентисани у правцу поља које делује, расту на рачун осталих домена докле год се сви домени не орјентишу у правцу спољашњег поља.

Ова појава је означена као засићена поларизација материјала ( $P_{\text{sat}}$ ) и ако се на овој тачки уклони дејство електричног поља, неки домени ће и даље остати орјентисани што се назива заостала поларизација ( $P_r$ ). Атомска структура фероелектричних танких филмова је веома осетљива на промене у температури кристала. Са променом температуре мењају се и кристалографске димензије услед дисторзије октаедра и може доћи до веома велике спонтане поларизације. Ова велика спонтана поларизација условљава високу диелектричну константу са јаком температурном зависношћу.

У зависности од магнетне пропустљивости, хистерезисног циклуса, реманентне индукције, индукције засићења, коерцитивног поља, губитака, електричне отпорности и критичне (Киријеве) температуре неког магнетног материјала, зависиће и његова успешна примена. Кључна улога неке од побројаних карактеристика зависиће од конкретног случаја примене.

### **2.3.3. Колосална магнетна отпорност (CMR)**

Отпорност метала се мења у присуству магнетног поља (Rao et al., 1996). Колосална магнетна отпорност (CMR од енгл. „*Colossal magnetoresistance*“) је појава да се отпорност неких материјала драстично мења са применом магнетног поља. Први пут је запажена у вишеслојним структурама феромагнет/парамагнет и од тада је нагло порасло интересовање за манганите. До промене отпорности долази када се мења орјентација магнетних момената у феромагнетним слојевима под утицајем примењеног поља. Зове се колосалном јер су јој ефекти много већи него што је икад раније примећено у металима, а и да би се разликовала од гигантске магнетне отпорности (GMR од енгл. „*Giant magnetoresistance*“) која је пронађена у вишеслојним танким филмовима прелазних метала. Предмет је интересовања и физичара и инжињера због примене у магнетном запису и сензорима.

Промена отпора материјала у односу на полазан, када се налази у магнетном пољу, назива се магнетна отпорност (MR) и дефинисана је једначином:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)} \quad (10)$$

где су  $R(H)$  и  $R(0)$  вредности за отпорност на датој температури када је примењено магнетно поље и када је оно одсутно.

У оквиру теорије двојне измене не може да се објасни ефекат CMR, јер када се у магнетном пољу нађе узорак, на температурама мало изнад Киријеве температуре  $T_C$  (парамагнетно стање), доћи ће само до делимичне орјентације спинова. Свако уређење спинова побољшава проводност. Међутим, магнетна отпорност може бити највише 1 чак и у јаким пољима која могу да доведу до потпуног уређења спинова. Отпорност има максималну вредност око Киријеве температуре. Изнад Киријеве температуре отпорност показује термално активирано понашање. Испод Киријеве температуре отпорност опада са опадањем температуре, док магнетни моменат расте.

Сви метали показују до неколико процената магнетне отпорности. Немагнетични материјали, као што је Au показују малу магнетну отпорност која код феромагнетичних материјала као што су Fe и Co, може бити и до 15%. Ефекат се најлакше види у вишеслојним магнетним структурама, где су два магнетна слоја раздвојена танким слојем дебљине неколико nm.

Савремени интерес за магнетну отпорност допираних перовскита мангана је уследила након открића гигантске магнетне отпорности на собној температури, под условом да су у форми епитаксијалних танких филмова (Sun et al., 1998). Танки филмови са великом магнетном отпорношћу на собној температури отварају нове могућности за примену у различитим областима технологије, као што су магнетне меморије и главе за читање код хард диска. Спољашње магнетно поље има необично велики утицај на способност CMR манганита (засновани на основу  $\text{LaMnO}_3$ ) да транспортују електричну и топлотну енергију.

Интересантна и често неочекивана комбинација физичких својстава сложених оксида метала са перовскитском структуром веома је осетљива чак и на мале структурне промене и познавање кристалофемичке ове компоненте је од

пресудног значаја у развоју нових материјала са необичном комбинацијом диелектричних и магнетних својстава.

## 2.4. Методe синтезе материјала

Због многобројних применама, синтеза материјала жељеног састава, структуре и карактеристика је изазов са којим се данас, суочавају многи научници. Могуће је развити логичан приступ у синтези оксидних материјала али је случајност та, која је одиграла важну улогу у стварању нових материјала. Рационална синтеза материјала захтева, осим познавања термодинамике, фазних прелаза, кинетике реакција и познавање кристалохемије. Физичко-хемијска својства многих материјала одређују се избором одговарајуће методе синтезе. Избор синтетичког правца кључан је за контролу састава, структуре и морфологије изабраног материјала.

Припрема оксидних материјала се обично врши помоћу реакција у чврстом стању, односно керамичким методама или преципитацијом из раствора и накнадном разградњом. Мноштво оксида метала, простих и сложених, припрема се конвенционалном керамичком методом, која подразумева мешање саставних оксида метала, карбоната и њихово поновно загревање и млевење. Наведене методе се користе, како у лабораторији, тако и у индустрији. Алтернативни начини синтезе оксидних материјала су све више у употреби, у поређењу са оним које пружају конвенционалне методе, јер дају боље резултате. Не треба закључити да су конвенционалне методе на било који начин нестандардне. Оне се и даље користе у индустријској производњи неколико оксидних материјала. Ипак, потреба за алтернативним поступцима синтезе код оксидних материјала настала је због стварних проблема који се тичу:

- Нехомогености производа добијених керамичким методама.
- Сједињавање хемијских нечистоћа током поновљеног млевења и загревања. Нечистоће имају штетан утицај на механичко понашање инжењерске керамике на високим температурама и на електрична својства електрокерамике.

- Крупноће честица добијених конвенционалним методама, што их чини непогодним за добијање танких слојева.

Неуједначен састав праха отежава стварање репродуктивних компоненти због хемијске нехомогености и шупљина у микроструктури. Новим методама се постиже већа чистоћа и хомогеност, чиме се усавршавају и њихова физичка својства. За припрему многих оксида, адекватни хемијски поступци постају све важнији укључујући и наночестичне оксидне материјале. Ови приступи користе једноставне хемијске реакције, као што су копреципитација, сол-гел метода, јонска измена, хидролиза, испирање киселинама, хомогено таложење, метода распршивања, метода сагоревања и друге са знатно нижим температурама у односу на керамички метод. Међу савременим методама су и коришћење прекурсора, реакције интеркалације, електрохемијске методе, хидротермални процес и само-пропагирајућа синтеза на високој температури (SHS од енгл. „self-propagating high temperature synthesis“). Током година је објављено неколико књига и чланака о синтези оксидних материјала (Ozin & Arsenault, 2005.; Rao et al., 2004.; Cao, 2004.; Rao, 1994.; Hagenmuller, 1992.; Segal, 1989.; Jolivet et al., 2000.; Vallet-Regi, 1995.; Segal, 1997.; Klabunde & Mohs, 1998.; Nersesyan & Merzhanov, 2002.). Међу овим методама, метода сагоревања или SHS је прилично једноставна, брза и економична.

Метода SHS се успешно користи за прављење неоксидних материјала. Међутим, овом методом је немогуће контролисати чистоћу фаза и величину честица, а примена у синтези оксидних материјала је ограничена из економских разлога. Такође, због примене високе температуре, она није погодна за припремање нанокристалних материјала. Из тог разлога су Patil и колеге на Индијском научном институту у Банглору (Patil et al., 1997; Patil et al., 2002), развили методу сагоревања на ниској температури. Овај процес сагоревања изазван ниском температуром се разликује од чувеног Pechini (1967) процеса који користи спољно загревање на високим температурама за сагоревањем додатног угљеника (Segal, 1997).

Процес сагоревања разликује се од пиролизе, јер након паљења не захтева спољно загревање. Данас у синтези наноматеријала постоје два приступа: процес рашчлањавања и процес изградње. Синтеза сагоревањем, раствора

нанокристалних оксидних материјала, иако делује као процес рашчлањавања, заправо је интегрисан приступ, пошто жељени оксидни производи стварају језгро и расту од остатака сагоревања.

Прости оксиди метала се обично припремају термалном разградњом соли метала, као што су карбонати, оксалати, нитрати, ацетати, итд. Са друге стране, мешани оксиди метала, попут ферита, хромита и манганита добијају се из прекурсора који садрже више од једног металног јона у жељеном моларном односу (Рао, 1994). Велики број технолошки важних мешаних оксида метала, као што су ферити, хромити, манганити и титанати припремани су разлагањем одговарајућих мешаних оксалата, карбоната, цијанида или хидроксида метала. Температура потребна за разградњу је у распону од 700 °C до 1000 °C.

Због високе температуре калцинације и дуготрајног грејања, оксидни производи добијени из ових прекурсора су крупнозрни. Да би се добили наночестични оксиди, треба имати прекурсоре који се егзотермички рашчлањавају на ниским температурама, са отпуштањем велике количине гасова.

Синтеза сагоревањем из раствора (SCS од енгл. „Solution Combustion Synthesis“) је такође позната као и самопропагирајућа синтеза на високој температури (SHS). Да би се дошло до реакције сагоревања потребан је оксидант, гориво и одговарајућа температура. Реакција сагоревања се може представити слично трокомпонентном фазном дијаграму. (слика 10.). Наиме, релација између оксиданта, горива и развијене топлоте приказан је у виду троугла сагоревања. Процес користи егзотермне, редукционе хемијске реакције између оксиданта и горива.



Слика 10. Троугао сагоревања

Све самопропагирајуће синтезе на високој температури су реакције редукције, међутим не морају све реакције редукције бити и SCS реакције. Да би реакција била самопропагирајућа, настала топлота мора бити већа од топлоте потребне за започињање сагоревања. Реакција редукције укључује процесе симултане оксидације и редукције. Класична дефиниција оксидације је да је то додавање кисеоника или било ког негативно наелектрисаног елемента (неметала), а редукција је додавање водоника или неког другог електропозитивног елемента (метала). Појам сагоревање, подразумева распламсавање (гасна фаза), тињање (чврста фаза), као и експлозивне реакције. Постоји линеарно сагоревање и запреминско сагоревање. Код линеарног сагоревања, горива површина ишчежава одозго надолу у слојевима, а код запреминског сагоревања, читава реакциона смеша се пали и гори с пламеном.

SCS процес, који је увео Merzhanov (1992), користио се за припремање великог броја технолошки корисних оксидних материјала (ватростални материјали, магнетни материјали, полупроводници, диелектрици, катализатори, сензори, итд.) и неоксидних материјала (карбиди, нитриди, борати), реакцијом у чврстом стању између одговарајућих метала и неметала. Овај процес захтева прекурсоре високе чистоће, који се пале на температурама већим од 1000 °C. Поступак је егзотерман ( $T_{ad} \sim 4000$  °C) и самопропагирајући, а као резултат даје крупнозрне производе. Овај поступак је успешно коришћен у Русији за припрему

више стотина технолошки корисних материјала (Merzhanov, 1999). С обзиром да је то реакција у чврстом стању, она често не даје хомогене производе, већ као резултат даје крупнозрне прахове.

#### **2.4.1. Синтеза сагоревањем из раствора**

Синтеза сагоревањем из раствора оксидних материјала откривена је случајно, током реакције између алуминијум нитрата и урее. Раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и урее је брзо загрејан на  $500\text{ }^\circ\text{C}$  у муфонској пећи. Мешавина се пенила, горела јасним пламеном и на крају дала волуминозни бели производ, који је идентификован као  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Kingsley & Patil, 1988).

Да би се разумела природа ове изванредно егзотермне реакције, коришћени су појмови из пропелант хемије (од енгл. „*propellant chemistry*“) (Sarner, 1966). Под горивима се подразумевају оне супстанце које је могуће подвргнути контролисаној хемијској реакцији у циљу добијања и коришћења ослобођене топлоте. Специфични импулс горива ( $I_{sp}$ ), је мера отпуштене енергије током сагоревања, која се добија односом добијеног продукта и горива. Изражава се као:

$$I_{sp} = k \sqrt{\frac{T_c}{M_g}} \quad (11)$$

где је  $M_g$  је молекулска маса гасова, а  $T_c$  највећа температура која настаје када је однос еквивалентности ( $\Phi_e =$  однос оксиданта и горива) јединствен. Однос еквивалентности смеше оксиданата и горива изражава се као основни стехиометријски коефицијент.

$$\Phi_e = \frac{\Sigma(\text{коефицијент оксиданта}) \times (\text{валенца})}{(-1)\Sigma(\text{коефицијент редуктанта}) \times (\text{валенца})} \quad (12)$$

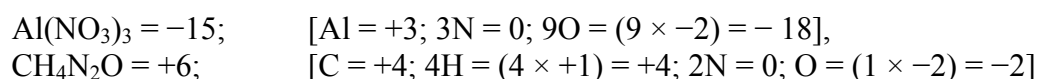
Када је  $\Phi_e < 1$  гориво је у вишку, ако је  $\Phi_e = 1$ , каже се да је смеша стехиометријска, а у случају да је  $\Phi_e > 1$  тада је гориво у мањку. Стехиометријске смеше дају максималну енергију.

Моларни однос оксиданта и горива потребан за стехиометријску смешу ( $\Phi_e = 1$ ) одређује се сабирањем укупних вредности валенци оксиданта и редуктанта у оксидованом једињењу и дељењем са збиром укупних вредности валенци оксиданта и редуктанта у једињењу горива. У овој врсти прорачуна, кисеоник је једини оксидациони елемент; угљеник, водоник и катјони метала су редукциони



елементи, а азот је неутралан. Елементи оксидације имају позитивне валенце, док редукциони елементи имају негативне валенце (Jain et al., 1981).

У прорачунима везаним за сагоревање из раствора, валентност оксидационих елемената је модификована и посматрају се као негативни, а редукциони елементи као позитивни, слично оксидационом броју. Према томе, основна валентност за С, Аl и Н је +4, +3 и +1, а за кисеоник се узима -2. Сматра се да је валентност азота нула. На основу оваквог схватања, оксидациона валентност алуминијум нитрата и редукциона валентност урее износе:



Према томе, за потпуно сагоревање алуминијум нитрата и мешавине урее, моларни однос постаје  $15/6 = 2,5$ . Стехиометријска једначина за ову реакцију може се записати као:



Када се реакција између алуминијум нитрата и урее изрази као моларни однос 1: 2,5, енергија која се ослобађа је максимална, а сагоревање је потпуно, без угљеникових остатака. Ова врста стехиометријске равнотеже редукционе смеше код реакције сагоревања кључна је за синтезу оксидних материјала методом сагоревања из раствора.

Приликом писања једначине сагоревања корисно је знати да ће кисеоник прво да се једини са свим атомима угљеника и да формира СО, након тога, са водоником, и да формира  $\text{H}_2\text{O}$ , а затим и да са СО формира  $\text{CO}_2$ . Специфични импулс горива ( $I_{sp}$ ) расте услед брзог пораста температуре. Али једном, када температура почне да опада, континуирани пораст у молекулској маси, ће изазвати пад специфичног импулса. Молекулске масе су обично нешто ниже због дисоцијације. Висока температура сагоревања изазива одвајање појединих молекула у једноставније конституенте. Међутим сам ефекат дисоцијације је исувише слаб да би утицао на температуру и молекулску масу. Смеша атома и молекула која се састоји од С, СО,  $\text{CO}_2$ , Н,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , НО, О и  $\text{O}_2$  је у равнотежи и представља продукт сагоревања. У пракси специфични импулс горива може бити од 5-10% мањи.

### 2.4.2. Улога горива

Документовано је да уреа представља идеално гориво за синтезу високотемпературних оксида попут алумине и земноалкалних алумината методом сагоревања. За припрему оксида који су нестабилни изнад  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  као што су алуминати прелазних метала, користе се алтернативне врсте горива. У том смислу, погодна су горива базирана на хидразину попут карбохидразида (CH), оксалил дихидразида (ODH) и дихидразида малонске киселине (MDH), јер имају ниску температуру паљења и запаљиви су због присуства N–N везе која се разлаже егзотермно у  $\text{N}_2$  ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ).

Ова горива се користе због следећих циљева:

1. Извор су C и H, сагоревањем формирају једноставне молекуле  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и ослобађају топлоту.
2. Формирају комплексе са металним јонима, олакшавају хомогено мешање катјона у раствору.
3. Разлажу се на компоненте од којих се састоје. Те компоненте се заузврат разлажу на запаљиве гасове као што су  $\text{HNCO}$ ,  $\text{NH}_3$  који се, даље пале у присуству  $\text{NO}_x$ .

Као потенцијална горива могу бити и једноставна једињења као што су уреа и глицин. Једињења која садрже N–N везе помажу бољем сагоревању. Критеријуми за одређивање идеалног горива су:

- Да се раствара у води.
- Има ниску температуру паљења ( $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Да буде компатибилан са нитратима металима, односно, реакција сагоревања треба да буде контролисана и спонтана, а не да доведе до експлозије.
- Гасови који учествују у реакцији треба да су мањих молекулских маса и да су безопасни током сагоревања.
- Да у остатку, могу да имају само оксиде.
- Да буду доступна или лака за припрему.

Синтеза сагоревања зависи од врсте горива и односа оксиданта и горива. Температура ове редукционе, егзотермне реакције ( $T_{ad}$ ) варира од  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . У зависности од врсте горива и јона метала који су учествовали у реакцији,

може се разликовати природа процеса сагоревања од синтезе сагоревања са пламеном (гасна фаза) до синтезе сагоревања без пламена (тињање и хетерогеност смеше). Тињање се може приписати издвајању гасова као што су оксиди азота ( $\text{NO}_x$ ) са нитратима метала и  $\text{HNCO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ , итд. Утврђено је да су нека од ових горива одговарајућа за синтезу сагоревања и добијање одређене класе оксида тражених карактеристика. Уреа је на пример одговарајућа за алумину и сродне оксиде. Слично томе,  $\text{CH}$  је одговарајући за циркон и сродне оксиде;  $\text{ODH}$  за  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ферите,  $\text{TFTA}$  за  $\text{TiO}_2$  и сродне оксиде, глицин за хром и сличне оксиде, итд. Карактеристике горива које потичу од комплекса лиганд-метал (лиганди у комплексу диктирају реактивност централног атома) утичу како на термодинамику реакције, тако и на термичку стабилност жељеног оксида. Теоретски, свака редукциона смеша када се једном упали, пролази сагоревање. Сви нитрати метала пиролизом дају одговарајуће оксиде метала. Температура разградње нитрата метала опада додавањем горива. Дакле, избор горива је од пресудног значаја за редукционе, егзотермне реакције између нитрата метала и горива. У зависности од природе егзотермне реакције, смеша ће да тиња, гори јасним пламеном или ће пак доћи до експлозивне реакције. На пример, смеша алуминијум-нитрата и урее даће врло егзотермну реакцију ( $T_{ad} \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) али не и експлозивну, вероватно због испољавања термичке природе издвојене алумине. Насупрот томе, реакција између урее и нитрата прелазних метала је бурна. Променом горива, урее са  $\text{CH}$  или глицином, синтезу сагоревања можемо држати под контролом, због формирања комплекса јона метала са лигандом попут  $\text{CH}$ .

### **2.4.3. Рецепт за наноматеријале**

Могуће је контролисати величину наночестичних продуката сагоревања у чврстом стању, коришћењем одговарајућих горива које контролишу природу сагоревања. Ово има за последицу:

- Спора брзина сагоревања
- Смањена егзотермичност (реакциона смеша тиња,  $T_{ad} < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Повећање броја гасова (вода, азот, угљен-диоксид, итд), који расипају топлоту.

- За разлику од запреминског сагоревања, појавом линеарног сагоревања постиже се већа количина наночестичних оксида.

Поводом тога, горива базирана на хидразину попут СН, ОДН, глицин, амонијум ацетат (АА), или ацетати метала служе у те сврхе. На тај начин су припремљени бројни наночестични оксиди, а избором одговарајућих прекурсора у редокционој смеси је извршена и њихова карактеризација. Образовање наночестичних оксида је потврђено рендгенском структурном анализом, мерењем површине и трансмисионим електронским микроскопом (ТЕМ).

Предности синтезе сагоревања из раствора су:

- Једноставан и брз процес који користи релативно једноставну опрему.
- Може да се контролише састав, структура, хомогеност и стехиометрија производа.
- Овом методом се постижу производи високе чистоће.
- Захваљујући израженој егзотермној реакцији између горива и нитрата метала, могућа је уградња жељеног јона или допанта у оксиде, како би се добили индустријски корисни материјали попут магнетичних оксида ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  допирани  $\text{Co}$ ), пигменти ( $\text{Co}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ) и фосфори ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  — црвени,  $\text{Tb}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$  — зелени), високотемпературни суперпроводни купрати, гориве ћелије, метал-оксидни катализатори ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ) и други попут  $t\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Присуство 1 до 2% допанта, у структури наночестичног оксида битно мења његова својства.
- Овом методом је могућа стабилизација метастабилних фаза ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ , анатас  $\text{TiO}_2$ , итд.).
- Могуће је образовање производа било које величине (микрометар до нанометар) и облика (сферична до шестоугаони).
- Овај метод подразумева ниже трошкове припреме у односу на конвенционалне керамичке методе.
- Економски је примамљива и лако изводљива метода.

## 2.5. Синтеза материјала

Различите методе се користе за добијање недопираних и допираних  $\text{CaMnO}_3$  – перовскита попут методе копреципитације, сол-гел методе, реакције у чврстом стању итд. (Melo Jorge et al., 2001).

Манганати који садрже манган мешовите валентности, номинално идентичног састава добијени различитим методама могу да покажу разноврсна физичка својства. Поменута својства су последица разлике у саставу, стехиометрији и дефектима у структури оксида. Пресудан утицај на физичка својства има парцијални притисак кисеоника. Перовскитска структура толерише дефицит кисеоника на веома ниском парцијалном притиску као на пример код  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  (Briáttico et al., 1996), што је веома важно због јонске проводњивости, која је олакшана дифузијом кисеоничних ваканција.

Синтеза треба да се одиграва на што нижој температури у циљу добијања наночестичних прахова који показују побољшана електрична и магнетна својства у односу на микро прахове истог састава. Прахови наночестичних димензија такође се синтерују на знатно нижој температури да би се онемогућио раст зрна и одговарајући керамички материјал имао задовољавајућу густину. Додатни ефекат ниске температуре синтеровања је и мањи трошак производње.

### 2.5.1. Прекурсори

Истраживање у оквиру ове докторске тезе имало је за циљ проналажење оптималне методе за добијање нанопраха – калцијум манганског оксида допираног јонима гадолинијума, који по својој структури (кристалиничност и монофазност) и величини честица је бољи од материјала произведених традиционалним поступцима – реакцијама у чврстом стању.

Хемијске реакције зависе од стартних реактаната. Поједини реактанти могу да буду у различитом облику (на пример, у виду хлорида, нитрата, карбида...) и показују различита физичко-хемијска својства. Посебно се те разлике односе у погледу њихове растворљивости у води, температури дензинтеграције и тд.

Познато је да жељено једињење може настати реакцијом различитих прекурсора. Због наведених предходних својстава различитих прекурсора, температура одвијања реакције и њена кинетика битно се разликују. У принципу,

реакције које се добијају у присуству водене средине (на пример хидротермална синтеза), одвијају се брзо и принос продукта реакције је потпун (100%). С друге стране, реакције које се одвијају у чврстом стању захтевају знатно више температуре и често понављање термичког третмана неизреагованих реактаната и продуката реакције уз накнадну хомогенизацију. Принос продукта оваквих реакција често није потпун. Реакције у гасној фази су тренутне међутим, оне захтевају посебну опрему и технику. Такође, њихов принос је веома мали. Зато је веома важно одабрати одговарајућу методу која у погледу цене прекурсора расположивих термичких агрегата и жељеног приноса представља оптималну вредност.

Дакле, у овом раду  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахови су припремани МГНП методом (модификована глицин-нитратна процедура која у основи представља методу сагоревања).

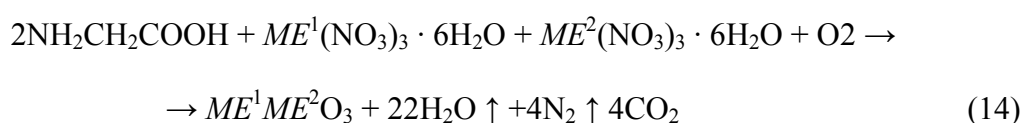
### **2.5.2. Синтеза наночестичних материјала методом сагоревања**

На температурама до 500 °C – које су много ниже температуре од оних потребних за кристализацију жељене фазе при уобичајеним поступцима, сагоревање се подстиче на врелој површини (у нашем експерименту), класичној пећи или микроталасној пећи (Bošković et al., 2007). У временском интервалу од 5-10 минута одиграва се дехидратација и разлагање у пламену прекурсорске смеше. Ослобађа се велика количина гасова, где као резултат реакције, настаје продукт у виду волуминозног, шупљикавог и ваздушастог праха. Током егзотермне реакције између металних нитрата и органског горива ослобађа се енергија која нагло подиже температуру система (>1800 °C). Температура система остаје ненарушена без спољашњег извора топлоте (Hwang & Wu, 2004) . Оваквим поступком се добијају нуклеуси жељених кристалних фаза, са минимумом утрошене енергије (Yen & Weber, 2004), а у поређењу са класичним пећима у којима се материјал неједнако загрева што даље проузрокује стварање дефеката у структури, топлота хемијске реакције се ослобађа у свакој тачки узорка. Материјали екстремно униформне микроскопске структуре, униформне расподеле допаната и без дефеката (Varma, 2000; Ekambaram & Patil, 1995; Kingsley et al., 1990; Ekambaram et al., 2005) се управо добијају на овакав начин. Како би се добио жељени фазни

састав и потпуно уклонила органска компонента, приступа се калцинацији на одабраној температури (Yang et al., 2000; Mahata et al., 2005).

Глицин-нитратна метода сагоревања је први пут употребљена 1990-те године (Chick et al., 1990) и од тада се интензивно користи при синтези мешовитих оксида елемената ретких земаља. Амино киселина глицин се користи као гориво, а нитрати метала као оксидационо средство. Реакција која описује глицин-нитратну методу сагоревања се заснива на самопропагирајућој реакцији мешавине глицина

и нитрата и може се упрошћено приказати једначином:



где су  $\text{ME}^1$  и  $\text{ME}^2$  катјони у положајима *A*, односно *B*.

Ова једначина претпоставља да су једини производи реакције жељени оксид и производи потпуног сагоревања. Једначина реакције може такође да садржи и производе непотпуног сагоревања. Производи непотпуног сагоревања попут  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}$  су од посебног значаја, јер су штетни по околину. То су токсичне хемикалије које формирају смог и чија емисија је строго регулисана. Због њихове штетне природе, они су потенцијално опасни за особље које у лабораторији примењује ову методу.

Уколико се азот веже за гориво (глицин), оксиди азота ће моћи лако да се формирају и њихово присуство ће бити неизбежно. Азот је присутан и као оксиданс и као агенс за комплексирање у глицину, за разлику од угљеника који је присутан само у глицину. На тај начин, за очекивати је да ће се оксиди азота формирати из оба извора као интермедијарна једињења, попут других једињења азота и угљеника која нису у равнотежи.

Сматра се, да се глицин-нитратна метода сагоревања, одвија у три главна корака. Први корак је испаравање воде, дехидратација прекурсора. Други корак је декомпозиција прекурсора који формирају запаљиве гасове, као што су  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}$ . Трећи корак је самоодржива, брза реакција која доводи до образовања гасовитих продуката сагоревања током добијања керамичког праха (Chick, et al., 1990; Kingsley & Patil, 1988.).

Образовање интермедијарних гасовитих једињења попут NO и NO<sub>2</sub> је потенцијално посебно проблематично. Међутим, добро је познато да је реакција NO до N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> обично кинетички ограничена у реакцијама сагоревања, јер је реакције сагоревања брза, и током ње нема довољно времена како би се ова реакција наставила на одговарајућој температури (Turns, 2000.). Упркос овим проблемима, глицин-нитратна метода сагоревања остаје један од веома атрактивних начина за производњу униформних, сложених оксида керамичких прахова са прецизно контролисаном стехиометријом.

Сам по себи процес је једноставан: прекурсорски раствор садржи жељену катјонску стехиометрију траженог мешовитог оксида која се даље припрема тако што се (1) растворе метални нитрати у води, (2) додаје глицин, који се понаша и као комплексант и као гориво и (3) загрева раствор да би се уклонила вода, како би се прекурсорски раствор спонтано запалио (Cong et al., 2003). Глицин растворен у води са реактантима се понаша као комплексант, везујући металне јоне али и као гориво за реакцију. На тај начин спречава преципитацију катјона до које би могло да дође након испаравања воде, а пре реакције која тек треба да уследи. Хемијски реактор се загрева, вода испарава и у температурном интервалу од 150 до 200 °C долази до самопаљења глицина. Реакција је врло егзотермна, глицин сагорева, ослобођена топлота у систему доводи до разградње нитрата до оксида и знатан део праха се губи избацавањем услед бурности саме реакције. Однос глицина са нитратним јонима у смеси је битан, јер ће од тога зависити максимална температура реакције (егзотермност), а тиме и величина кристалита добијених материјала (Yan et al., 1999). Треба контролисати ток реакције и температуру како би добијене честице биле што ситније и веће специфичне површине.

Да би се тај циљ постигао, глицин-нитратна метода је модификована, тако што је део нитрата замењен ацетатом (Вошковић et al., 2005). У поређењу са нитратима ацетати су јефтинији и лако растворљиви у води. Продукт реакције је аморфан и садржи органске нечистоће. Зато је потребна накнадна калцинација ради уклањања органског остатка. Калцинација се изводи у температурном опсегу од 500 до 1000 °C. Модификована глицин-нитратна процедура отвара могућност брзог добијања монофазних, наночестичних прахова.



Предности ове методе су:

- велика количина праха се може произвести за кратко време,
  - добијају се монофазни наночестични прахови са великом специфичном површином,
  - опрема која се користи за извођење ове методе је једноставна,
  - веома прецизна контрола добијања жељеног стехиометријског односа у продуктима
- метода је лако прилагодљива за формирање комплекснијих мешовитих оксида.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

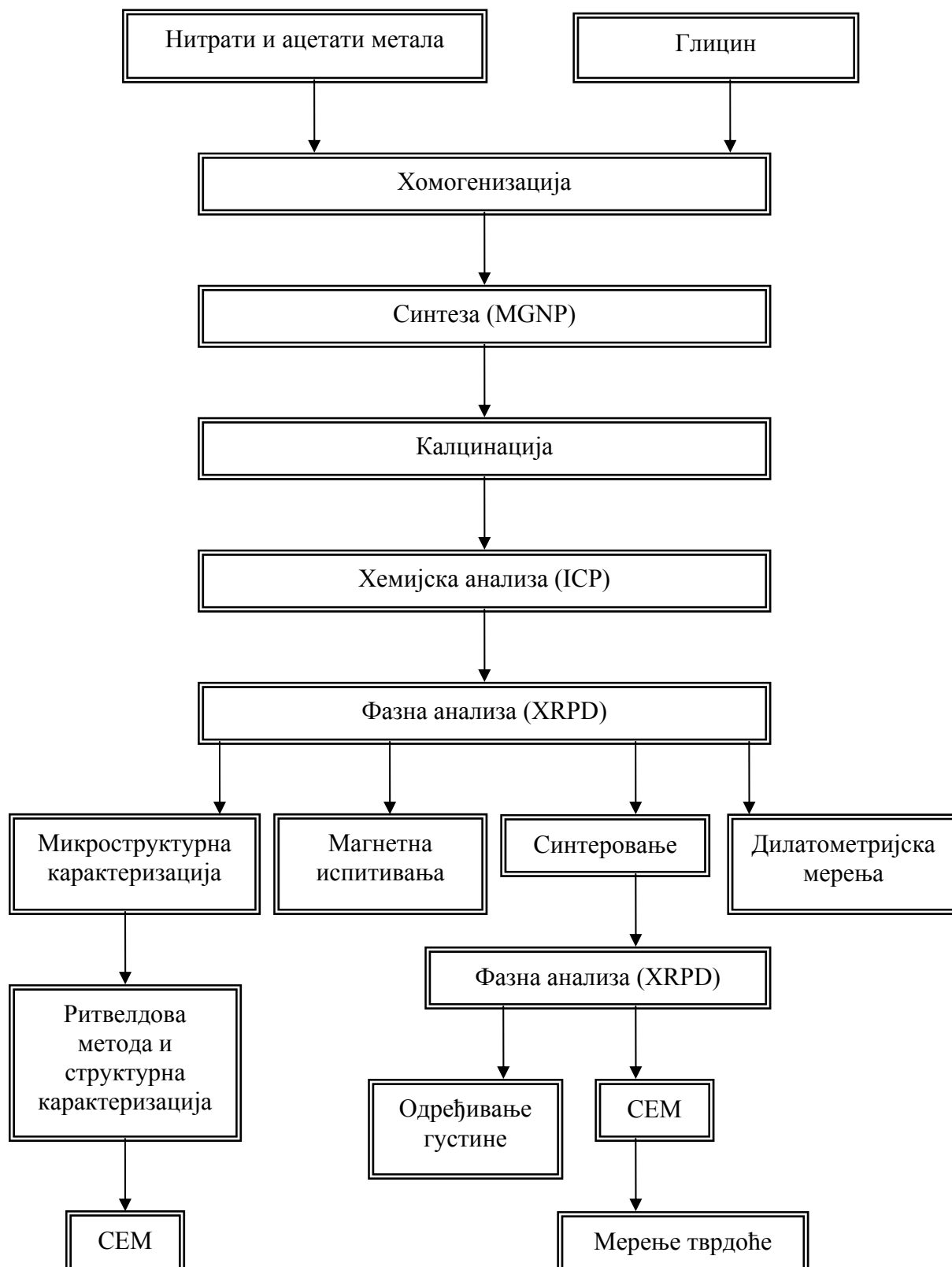
Експериментални део ове тезе састојао се у синтези перовскита из система  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) помоћу модификоване глицин нитратне процедуре. Да би се добили оптимални подаци о условима синтезе који би омогућили контролисано добијање монофазних наночестичних прахова, такође су варирани прекурсори носиоци метала за синтезу. Будући, да добијање наночестичних прахова у великој мери зависи од начина синтезе, у првом делу експерименталног рада за реактанте су одређени одговарајући нитрати метала, који су растворљиви у води и на тај начин је омогућена хомогенизација на атомском нивоу.

У наставку експеримента, добијени прахови су калцинисани. Неопходно је било да се утврди температура и време калцинације која би дала монофазне прахове сачињене од честица нанометарских димензија. Сви добијени прахови су калцинисани у температурном интервалу од 850 °C до 950 °C у трајању од 15 минута са циљем да се сагоре органски остаци и да се постигне потпуна трансформација у перовскитску фазу.

Сви синтетисани прахови су даље, детаљно анализирани у погледу хемијског и фазног састава, као и њихова физичка својства.

У другом делу експеримента синтетисани прахови су синтеровани на различитим температурама и при различитим временским интервалима у циљу одређивања оптималне температуре синтеровања и добијања густина са што мањим одступањем од теоријских густина.

Шематски приказ експерименталне процедуре приказан је на слици 11.



Слика 11. Шематски дијаграм експерименталне процедуре

### 3.1. Израчунавање Голдшмитовог фактора толеранције

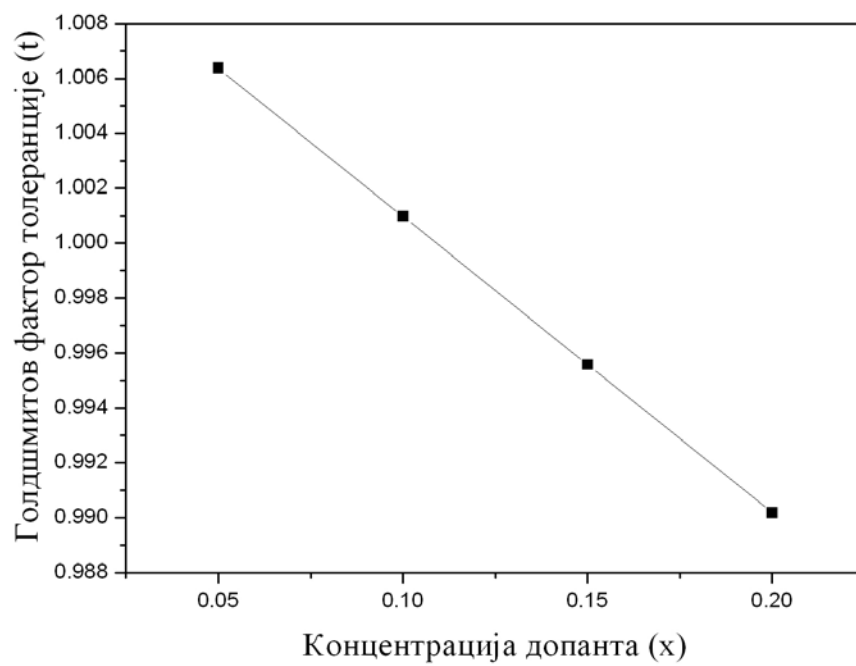
Структура манганита је дефинисана Голдшмитовим фактором толеранције који је представљен једначином (6). На основу једначине (8) добија се однос између концентрације допанта  $x$  и фактора толеранције  $t$ , помоћу кога се израчунава Голдшмитов фактор толеранције за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ). Дакле, Голдшмитов фактор толеранције за систем  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) приказан је у табели 3.

Табела 3. Голдшмитов фактор толеранције  $t$ , за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) нанопрахове.

$\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$	Голдшмитов фактор толеранције $t$
$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$	1,00637
$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$	1,00097
$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$	0,99557
$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$	0,99018

Голдшмитов фактор толеранције је израз за неусклађеност равнотеже  $(\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+})\text{—O}$  и  $\text{Mn—O}$  дужина везе (Töpfer, et. al, 2004). На основу табеларних вредности које су за Голдшмитов фактор толеранције у распону од 1,00637-0,99018, дошли смо до закључка, да нанометарске структуре које желимо да синтетисемо у погледу кристалохемије налазе се у пољу структурне стабилности.

Слика 12. показује однос између концентрације Gd као допанта  $x$  и фактора толеранције  $t$ . Као што је потврђено са слике 12,  $t$  опада у функцији од концентрације допаната  $x$ .



Слика 12. Голдшмитов фактор толеранције  $t$  у функцији од концентрације допаната  $x$

### 3.2. Синтеза $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) применом МГНП

Почетне хемикалије коришћене за синтезу праха (слика 13.) су биле: аминокиселина глицин (Fischer Scientific, USA), ацетат метала Mn ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), и нитрати Mn, Ca, Gd ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich, USA).



(a)



(б)

Слика 13. Почетне хемикалије (а) и прибор (б) коришћен за синтезу праха

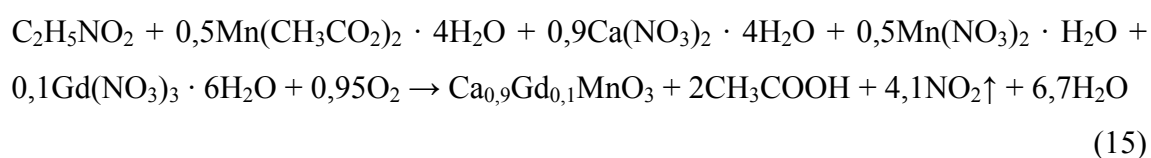
Састав реакционе смеше је рачунат на два начина у зависности од номиналног састава финалног производа реакције, као и примене различитих прекурсора. У првом експерименталном излагању, глицин као гориво је додат у раствор смеше нитрата (оксидант) у моларном односу 1:1. У другом случају, за стехиометријску реакцију сагоревања, количина горива је одређена на основу пропелант хемије (Patil et al., 2008). У складу са принципима пропелант хемије, за стехиометријске реакције редукције између горива и оксиданта, однос оксидационих валенци нитрата метала и редукционих валенци горива треба да буде јединствен.

Полазна смеша, одабраног састава  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  је синтетисана коришћењем различитих прекурсора, како би се дошло до оптималних услова за производњу наночестичних прахова различитог номиналног састава. Експериментом је утврђено, применом којих прекурсора се може добити најприближнији састав и најмања величина честица траженог праха.

С тим у вези приказаћемо следеће поступке на основу којих су припремљени прахови  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  применом модификоване глицин нитратне процедуре:

#### I поступак 1. (узорак а)

Глицин је мешан са нитратима и ацетатима  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  у моларном односу 1:1. Идеја да се смеси додају ацетати је допринела ублажавању бурности реакције. У поступку I као прекурсори коришћени су глицин (као гориво и комплексант), ацетат мангана и нитрати калцијума и мангана, што је представљено једначином (15):



Код примене ове методе, најважнији је моларни однос глицина у односу на нитратне јоне у смеси, јер што је температура реакције (егзотермност) већа, и величина кристалита добијеног материјала ће бити већи, односно стартни реагенти ће боље изреаговати (Yang et al., 2000).

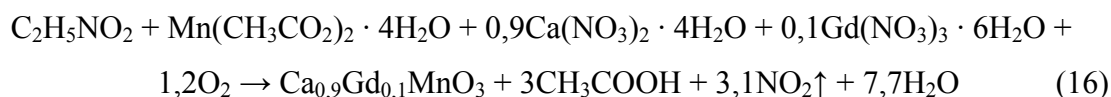
#### I поступак 2. (узорак б)

Однос глицина одређујемо у складу са принципима пропелант хемије. Азот се увек рачуна да је нула, а молекули воде се не узимају у обзир. Вредност за кисеоник је -2, водоник +1, угљеник +4, Ca +2 и Gd +3 (Patil et al., 2008). Одатле следи:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = 2(+4) + 5(+1) + 0 + 2(-2) = 9$ ;  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 = 16$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = -10$ ;  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = -10$ ;  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 = -15$ . Ове вредности саберемо на основу једначине (15) и поделимо са 9 (вредност за глицин). За реакциону смешу, по једначини (15) биће  $-7,5/9 = 0,83$  мола глицина.

#### II поступак 1. (узорак в)

Моларни однос глицина у односу на нитратне јоне у смеси је 1:1, с тим што овај пут није коришћен  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Дакле, као прекурсори су коришћени ацетат

мангана и нитрат калцијума. Глицин је поново употребљен не мењајући га неким другим горивом на основу следеће хемијске једначине (16):

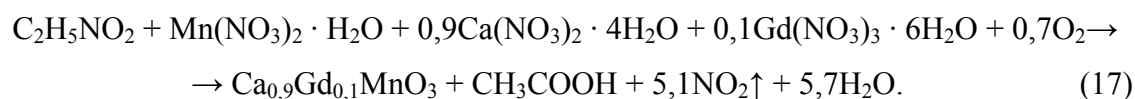


II поступак 2. (узорак г)

На основу једначине (16), а у складу са принципима пропелант хемије, 0,61 мола глицина је тражена количина, за реакциону смешу.

III поступак 1. (узорак д)

Примењена је МГНП метода. Моларни однос глицина у односу на нитратне јоне у смеси је 1:1, мада овај пут није коришћен  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Као прекурсори коришћени су нитрати мангана и калцијума. На основу једначине (17) следи:



III поступак 2. (узорак ђ)

За реакциону смешу, а на основу једначине (17) и у складу са принципима пропелант хемије, 2,28 мола глицина је потребна количина.

Применом два начина израчунавања и три модела реакција представљених једначинама (15)-(17), добијено је шест различитих узорака.

На узорцима је извршена термијска анализа. Добијени резултати, диференцијално термијском анализом, су указали на температурни распон калцинације прахова припремљених модификованом глицин нитратном процедуром од 900 °C до 960 °C.

Методом рендгенске дифракције праха одређен је фазни састав испитиваних узорака (потврђен је завршетак реакције и једнофазност узорака). Након калцинације узорака у експериментално одређеном интервалу, утврђено је да је у узорцима присутна перовскитска фаза хемијске формуле  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ .



Дифрактограми  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  прахова су потврдили наночестичну природу прахова. Просечна величина кристалита  $D$ , одређена је коришћењем *Scherrer* - ове једначине (Ziegler 1978):

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (18)$$

где је:  $\lambda$  коришћена таласна дужина рендгенског зрачења X-зрака,  $\theta$  – Брагов угао са кристалне равни (hkl),  $\beta = (\beta_m^2 - \beta_s^2)$ ,  $\beta$  је коригована ширина на полувисини пика,  $\beta_m$  је мерена ширина на полувисини пика,  $\beta_s$  је ширина на полувисини пика узорка Si стандарда.

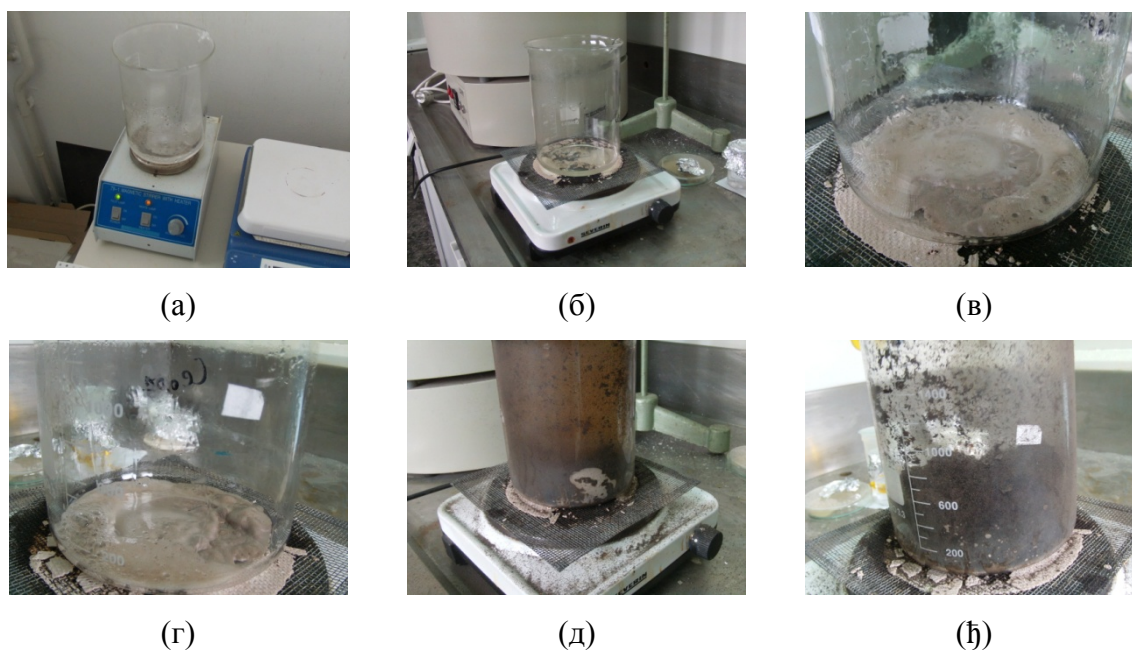
Добијене вредности су приказане у табели 4.

Табела 4. Величина кристалита у односу на примењене методе и различите прекурсоре.

Метода	Узорак	Различити прекурсори	Величина кристалита (nm)
Номинални састав	а	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,0952(2)
	в	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20,458(1)
	д	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,9267(5)
Пропелант хемија	б	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,2337(5)
	г	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,3822(8)
	ђ	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,8518(5)

На основу добијених резултата је констатовано да се применом пропелант хемије добија најмања величина честица, тачније испод 20 nm. Прах састава  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  који је добијен на основу првог поступка, а у складу са принципима пропелант хемије има најмању величину честица. Из тог разлога је добијени прах, био основа по питању синтезе и употребљених прекурсора за испитивање система  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ .

Синтеза прахова састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) је изведена на равnoj грејној површини у хемијској чаши у којој су сви реактанти растворени у дестилованој води додатих по претходно израчунатом саставу финалног праха (слика 14). Реакција започиње спонтано на 180 °C. Реактанти су загревани до 500 °C, односно до температуре на којој престају да се издвајају гасови, што означава и крај реакције.



Слика 14. Примена МГНП и добијање  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )

Током реакције, губитак праха је био мали, а количина праха која је добијена је веома близу прорачунатој вредности. Добијени прахови су даље калцинисани 15 min у температурном интервалу од 880 °C до 955 °C у електричној коморној пећи *Elektron* (Бања Ковиљача).

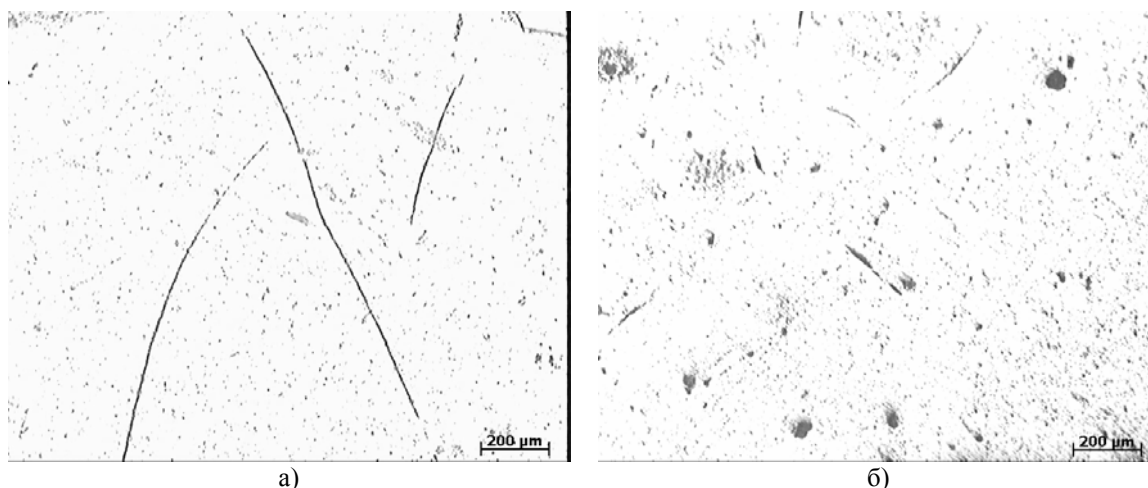
### 3.3. Синтеровање

#### 3.3.1. Пресовање

Прах обликован пресовањем представља испресак. За ток процеса синтеровања од велике важности су величина честица и агрегата, као и њихово паковање при хладном пресовању (прах се уводи у челичне калупе и обликује под дејством механичких сила), изостатичком пресовању итд. Пресовањем се честице праха под дејством механичких сила распоређују у празне просторе, чиме се постиже 50 до 70% теоријске густине датог материјала. Разлике у величинама честица доводе до примарне нехомогености праха и испресака. До неједнаког развоја микроструктуре синтерованих узорака долази када је полазно стање праха окарактерисано широком расподелом величина честица и пора, где могу да буду присутни агрегати. Нехомогеност микроструктуре је израженија у току почетних фаза синтеровања. Један од битних фактора који одређују хомогеност микроструктуре синтерованог материјала је свакако примарна нехомогеност праха или испресака. Даље, у испреску могу да настану текстуре или нехомогено распоређене густине као последица промене у распореду и степену паковања честица услед трења између честица и честица о зидове калупа.

Притисак пресовања и употреба одговарајућих алата (калупа) су веома важни при добијању узорака припремљених за синтеровање. До различитих промена у међусобном контакту честица, а поготово при великим променама у међусобном контакту агрегата долази при пресовању. Хомогеност испреска може да се постигне изостатичким пресовањем, када се прах смешта у еластичне контејнере и излаже високом притиску течности или гаса.

Пресовање води ка убрзавању процеса синтеровања. Када припремљени узорци нису испресовани на одговарајући начин, тада површина таблета након синтеровања пуца. Формирају се прелине и пукотине (слика 15).



Слика 15. Површина синтероване таблете недовољно добро испресоване и хомогенизоване посматране при увећању 50x за узорак  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$

Након основних испитивања, добијени прахови су униаксијално пресовани под притиском од 50 МПа. Почетне димензије таблета су пречника 8mm и висине која различита за сваку таблету и креће се од 2 mm до 6 mm. Испресовани узорци су даље, изостатски пресовани под притиском од 250 МПа. На металографском микроскопу, при увећању од 100 и 1000x је након синтеровања анализирана површина таблета.

### **3.3.2. Поступак синтеровања. Одређивање густине и тврдоће**

Синтеровање је најважнији корак у добијању финалне керамике. Синтеровањем долази до преображаја испресака у густе и чврсте керамичке материјале тражених својстава. Припрема и процесирање керамичких прахова су предуслов за добијање керамике оптималних својстава али се тек синтеровањем могу образовати материјали одговарајућих физичко-хемијских својстава. Уколико полазни материјал, прах није хомоген и чист немогуће је синтеровањем припремити високо квалитетан материјал. Из тог разлога се улажу велики напори за припрему квалитетних полазних прахова који могу пак, бити анулирани неодговарајућим процесом синтеровања за испитивани прах. По дефиницији синтеровање је процес повећања густине и механичке чврстоће прашкастог обликованог предмета за време топлотног третирања (Тесилазић-Стевановић, 1973). На синтеровање се може посматрати и као на процес спонтаног згушњавања, денсификације порозног, испресованог праха уз њихово истовремено скупљање

као последице смањења површинске енергије и раста механичке чврстоће током загревања.

У електричној коморној пећи *Elektron* (Бања Ковиљача) су синтероване таблете, у атмосфери ваздуха, у програмираном режиму температура/време. Брзина загревања узорака током синтеровања је била 5 °/min. Синтеровање је вршено на температурама од 1350, 1400 и 1450 °C 10 min. Густина испресака и синтерованих узорака је измерена методом хидростатичке ваге у ксилолу.

Тврдоћа материјала је важно својство за инжињерску примену материјала. Дефинисана је отпором продирања страног тела у материјал у току дејства силе (O Neil, 1967). Вредност микротврдоће зависи од концентрације дефеката и микроструктурних својстава материјала.

Викерс техника је коришћена за утврђивање вредности тврдоће синтерованих узорака. На уређају BUEHLER Indentament 1100 Series Semi-Macro&Macro Vickers Indentation Hardness Tester MA 19501126 су мерени синтеровани узорци. Током мерења је коришћено оптерећење од 1kg и неопходно задржавање од 10 s како би се успоставила равнотежа, у дванаест тачака, узимајући средњу вредност.

Након припремања, добијања, калцинације и синтеровања прахова приступило се њиховој карактеризацији.

### 3.4. Методе карактеризације

#### 3.4.1. Индуковано спрегнута плазма (ICP)

Синтетисани прахова су анализирани методом емисионе спектроскопије базиране на идуковано спрегнутој плазми (ICP од енгл. „*Inductively Coupled Plasma*“). За хемијска анализу коришћен је емисиони спектрофотометар (iCAP Thermo Scientific 6300). Испитивани узорци су предходно растворени у концентрованој HCl.

#### 3.4.2. Рендгенска дифракциона анализа

Метода рендгенске дифракције је коришћена за идентификацију присутних кристалних фаза, током испитивања прахова добијених МГНП методом. Прахови узорака су снимани на аутоматском дифрактометру за прах SIEMENS KRISTALOFLEX D-500. Дифрактограми су снимљени са  $Cu_{K\alpha}$  зрачењем ( $K\alpha_1 = 1,5405$ ,  $K\alpha_2 = 1,5433$ ) и Ni-филтером, у опсегу од  $10^\circ$  до  $80^\circ$  за  $2\theta$ , са кораком од  $0,02^\circ 2\theta$ , временском константом 0,5s по кораку, а при струји у рендгенској цеви од 20 mA и напону од 35 kV. Анализа и графички приказ дифрактограма рађени су софтвером Diffrac<sup>plus</sup>. На основу програмског пакета EVA (EVA, Bruker, AXS, Version 7.0) елиминисан је допринос  $Cu_{K\alpha_2}$  компоненте рендгенског зрачења, одређени су интезитети и  $2\theta$  углови рефлексија.

Дифрактограми снимљених узорака су коришћени за прелиминарно рачунање величине кристалита и поређени су програмом Search/Match који се налази у оквиру програмског пакета EVA и који садржи базу дифракционих података бројних кристалних супстанци на основу којих је извршена идентификација кристалних фаза у узорцима. За идентификацију кристалних фаза коришћене су PDF (Powder Diffraction File) картице које објављује Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – International Centre for Diffraction Data (ICDD) (Whiston 1987).

Да би добили одговарајуће структурне параметре, након идентификације, прикупљени су подаци за Ритвелдову анализу у опсегу од  $10^\circ$  до  $105^\circ$  за  $2\theta$ , са кораком од  $0,03^\circ 2\theta$  и временском константом 14s по кораку.

Ритвелдова анализа је употребљена у циљу анализе садржаја допанта у структури и утицаја који би могао да има на параметре јединичне ћелије, међуатомска растојања и углове, валенцу везе, као и нагињање и деформацију октаедара.

### **3.4.3. Ритвелдова анализа**

За почетни структурни модел је коришћена структура  $\text{CaMnO}_3$  (Zhou & Kennedy, 2006) да би потврдили присуство допанта у структури. Структурна анализа је спроведена употребом програма FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1998, Rodriguez-Carvajal, 1993, Rodriguez-Carvajal, 2001).

#### **3.4.3.1. Ритвелдова анализа испитиваних узорака**

На самом почетку унети су структурни подаци из литературе, односно параметри јединичне ћелије, координате атома, фактори заузећа, почетне вредности параметара који се утачњавају (фактор скале, нулта тачка, температурни фактори, коефицијент полинома базне линије, параметри профилне функције, асиметрије).

Коришћењем истог стандарда којим је дефинисана инструментална функција ( $\text{CeO}_2$  жарен на  $1300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ ), одређена је нула бројача, чија вредност није утачњавана, већ је фиксирана на вредност добијену утачњавањем стандарда. Фактори скале за све фазе су варирани од почетка до краја утачњавања. Затим је утачњавана базна линија до постизања конвергенције. У почетку, за утачњавање базне линије је употребљена метода полинома али је у току рада примењена методом линеарне интерполације кроз 30 тачака за узорке  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ , а за узорак  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  кроз 28 тачака. Даље, су у процес утачњавања уведени параметри јединичне ћелије, уз које су постепено варирани профилни параметри. Постепено су утачњавани параметри профилне функције, тако што су прво утачњавани параметри који описују ширину на полувисини пика почевши са њиховим линеарним чланом,  $W$ , затим  $U$  и на крају  $V$  до постизања конвергенције. Затим су укључени параметри облика профила, прво  $\eta_0$ , а затим и  $X$ , изотропни фактор померања атома који је једнак за све атоме,  $V_0$ , параметри асиметрије до постизања конвергенције.

На основу номиналног састава су израчунате почетне вредности фактора заузећа структурног модела. На крају су утањене координате и фактори заузећа, без појаве велике корелације.

Кад је утањивање завршено приступило се рачуњању микроструктурних параметара. Из тог разлога је профилна функција промењена из функције псеудо-Фојкт у функцију Томсон-Кокс-Хастингс-псеудо-Фојкт (Young, 1996).

#### **3.4.4. Диференцијално термијска анализа**

Диференцијално термијска анализа (ДТА од енгл. „*Differential Thermal Analysis*“) заснива се на упоређивању термичких својстава испитиваног узорка и термички инертног материјала. Код ДТА се региструје разлика у температури између испитиваног узорка и референтног материјала који се загревају и хладе при истим условима, са константном брзином.

Диференцијално термијску анализу (ДТА) смо користили за одређивање температурног опсега у коме би посматрани нанопрахови – калцијум манганског оксида допираног јонима гадолинијума, били калцинисани.

Током диференцијално термијске анализе коришћена је модернизована пећ типа А.Д.А.М.Е.Л. (Kostić-Pulek et al., 1994), опремљена заједно са термопаровима платина-платина/родијум и компјутерским системом за преношење података у дигиталну форму. Помоћу 16-битног USB-2523 AD конвертора са фреквенцијом од 1 Hz, прикупљени су вредност  $t$  и  $\Delta t$ . Узорци су загревани у температурном интервалу од 20 °C до 1000 °C, брзином загревања од 10 °C/min у атмосфери ваздуха, где је као референтни материјал коришћен  $Al_2O_3$ .

#### **3.4.5. Скенирајућа електронска микроскопија и енергијска дисперзиона спектроскопија**

Скенирајућом електронском микроскопијом (SEM од енгл. „*Scanning Electron Microscopy*“) настаје слика скенирањем узорка снопом добро фокусираних брзих електрона. Електрони садрже информацију о хемијском саставу испитиваног дела површине, морфологији и текстури. Резолуција ове врсте микроскопа је и до неколико нанометара, може да ради са увећањима 50 – 500000 пута, и као такав је један од најчешће коришћених уређаја за карактеризацију наноматеријала.



Сложена микроструктурна слика добијена електронском микроскопијом обухвата:

1. величину, облик, орјентацију и расподелу свих кристалних фаза;
2. величину, облик и расподелу фаза-пора, укључујући микропоре у кристалитима и поре на границама кристалита;
3. садржај и расподелу стакласте фазе
4. хемијски састав свих фаза.

СЕМ уређај може да буде опремљен ЕДС додатком односно енергијским дисперзионим рендгенским спектрометром (EDS или EDX од енгл. „*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*“). Тада се могу добити подаци о заступљености елемената у узорцима, анализом емитиваног карактеристичног рендгенског зрачења, с обзиром да је ЕДС техника заснована на чињеници да сваки елемент има јединствену атомску структуру.

За микрохемијску анализу коришћен је уређај JEOL JCM-5800 са ЕДС детектором и аналитичким системом Oxford Inca 3.2. Узорци у облику праха су припремљени лепљењем проводне угљеничне траке на металне носаче узорака, на који су затим наносени прахови узорака. Након тога узорци су напаравани са Au (или смесом Au/Pd) ради побољшања проводљивости узорака. Метални носачи узорака су израђени од месинга (Cu+Zn) или од алуминијума. Синтеровани узорци у облику таблета су припремљени тако што су предходно термички нагрижени на температури од 1300 °C, 15 min.

#### **3.4.6. Squid магнетометар**

Мерење магнетизације материјала, било унутрашње или индуковане представљају основни циљ магнетометрије. Помоћу магнетних феномена, магнетизација може бити детектована на више различитих начина. Сви магнетометри се могу сврстати у две групе и то уређаји који мере силу која делује на узорак у нехомогеном магнетном пољу и оне који мере магнетно поље које производи узорак. У материјалу, слабо или јако уређење атомских магнетних дипола је последица магнетних својстава материјала што је иначе резултат суперпозиције орбиталних момената количине кретања електрона око језгра и спинских момената сопствене ротације електрона у атому. Магнетна суцептибилност ( $\chi_m$ ) је једна од

најзначајнијих магнетних својстава материјала и повезана је са његовом релативном магнетном пропустљивошћу ( $\mu_r$ ) преко релације  $\mu_r = 1 + \chi_m$ .

Снимањем температурске зависности магнетне сусцептибилности ( $\chi_m(T)$ ) изнад критичне температуре (Киријеве  $T_C$  код феромагнетика, и Нелове  $T_N$  код феримагнетика и антиферомагнетика) разрушења јаког магнетног уређења, може се одредити тип овог уређења из понашања температурске зависности реципрочне сусцептибилности. Парамагнетни материјали имају слабо магнетно уређење ( $\chi_m \sim 10^{-7}$ ), као и дијамагнетни материјали (код којих је  $\chi_m \sim 10^{-9}$  и температурски независно).

Мерења магнетизације синтетисаних прахова рађена су на (Squid од енгл. „*Superconducting Quantum Interference Device*“ – суперпроводни квантни интерферометар) магнетометру MPMS-XL-5, који припада другој групи уређаја. Испитан је утицај допанта и услова синтезе на вредности магнетизације, вредности температуре прелаза, као и промену отпорности.

Уређај комерцијалног имена MPMS-XL-5 магнетометар је сложен систем намењен прецизним истраживањима магнетизма у опсегу температура од 2 К до 400 К и магнетним пољима до 5 Т. Овим уређајем је могуће прецизно мерење промена у пољу и стварање великих и стабилних поља. Његова осетљивост је  $10^{-8}$  еми, а подручје мерења магнетног диполног момента  $\pm 2$  еми ( $\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2$ ).

### **3.4.7. Дилатометријска мерења**

Дилатометријским мерењем се добијају важни подаци о врсти и својствима испитиваног некалцинисаног материјала, с обзиром да се овом методом бележи промена димензија или запремине испитиваног узорка материјала у функцији промене температуре. У зависности од структурних својстава материјала који се испитује, промене могу да буду ширење или скупљање. Вредности дилатометријске анализе се представљају преко средњег линеарног коефицијента термичког ширења  $\alpha$  или запреминског коефицијента термичког ширења  $\beta$ .

Принцип рада дилатометра се заснива на мерењу разлике ширења пробног тела и стандарда у зависности од температуре. С тим у вези на основу методе мерења постоји: (1) апсолутно мерење - мери се само ширење узорка и (2) диференцијално мерење - мери се разлика ширења узорка и референтног тела.

Дилатометар Vähr Gerätebau GmbH Тур 802 је коришћен за дилатометријску анализу испитиваних узорака. Температурски програм је састављен из три ступња:

1. 1450 °C 10K/min 02:20:00;
2. 1450 °C 0K/min 00:10:00;
3. 400 °C -10 K/min 01:40:00.

Дилатометром се истовремено бележи промена димензије узорака, температуре и времена.

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. Резултати хемијске анализе

На основу ICP емисионе спектроскопије одређен је садржај (у мас.%) калцијума, гадолинијума и мангана. Прецизност мерења за сва три елемента је мања од 5%. Израчунат је број атома Ca, Gd и Mn (у at.%, прерачунат на 1 атом калцијума и мангана унутар јединичних ћелија  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )) у јединичним ћелијама узорака на основу чега су одређене стехиометрије анализираних прахова (табела 5).

Табела 5. Номинални састав и садржај јединичних ћелија добијених ICP и Ритвелдовом анализом.

Номинални састав	ICP анализа	Ритвелдова анализа
$\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{0.928}\text{Gd}_{0.072}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0.97}\text{Gd}_{0.07}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{0.884}\text{Gd}_{0.116}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0.862}\text{Gd}_{0.138}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0.80}\text{Gd}_{0.23}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$	$\text{Ca}_{0.882}\text{Gd}_{0.118}\text{MnO}_3$

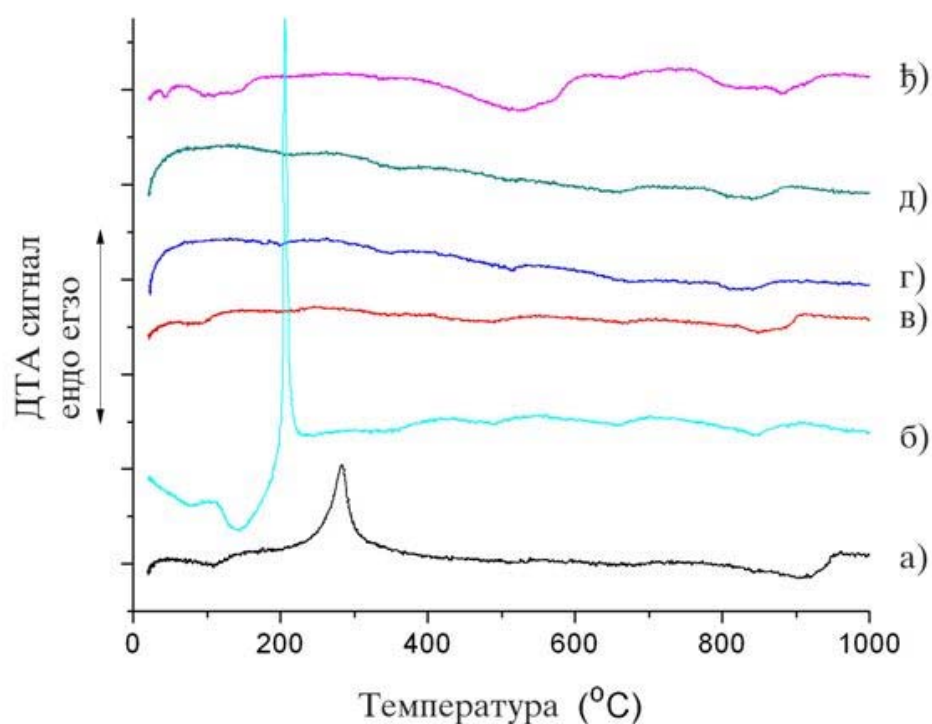
Како би се добили прахови у којима ће гадолинијум заменити калцијум са 5, 10, 15 и 20 at.% током синтезе  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) је подешена количина реактанта. ICP анализа показује да калцинацијом синтетисаних узорака садржај гадолинујумових јона који замењује калцијум идући редом 4, 7, 12, 23 at.%. Дакле, може се закључити да пораст концентрације гадолинијумових јона у почетној суспензији доводи до пораста гадолинијумових јона у калцинисаним праховима. Грешка која се јавља при овој анализи је директна последица употребе мале количине узорака. У табели 5 је дат и приказ стехиометрија, калцинисаних прахова, који су израчунати на основу окупационих фактора добијених Ритвелдовом анализом (детаљније у поглављу 4.3.3.).

#### 4.2. Резултати диференцијално термијске анализе

Након синтезе, сви до сада помињани прахови у овоме раду, су термички анализирани. На сликама 16. и 17. приказани су резултати ДТА анализа.

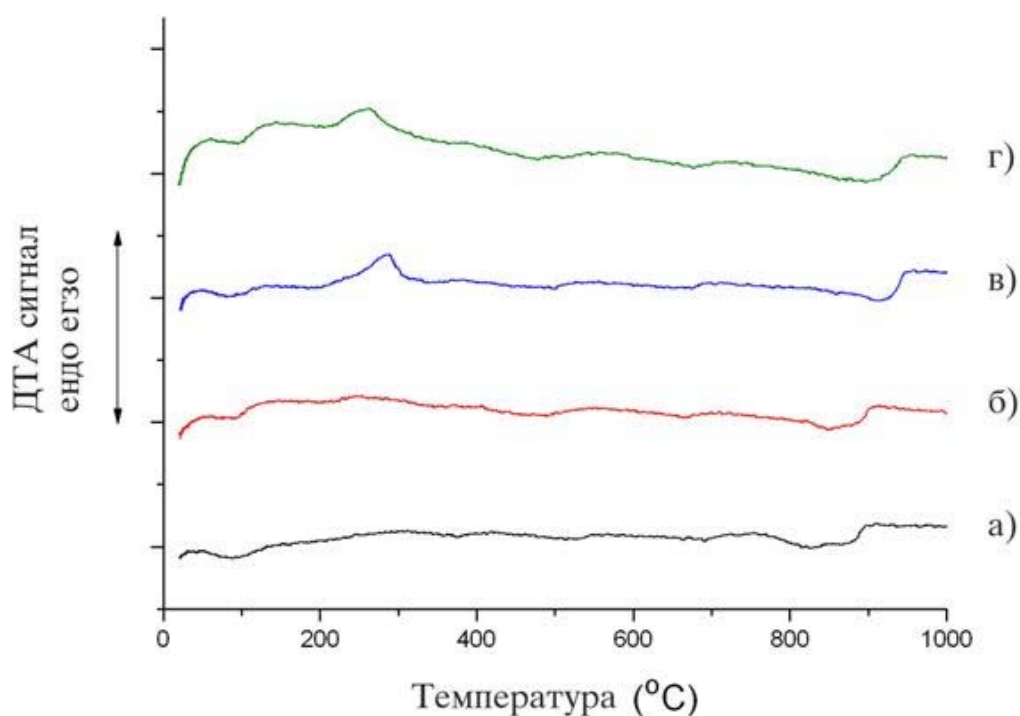
На слици 16. приказане су ДТА криве узорака истог састава али добијених уз помоћ различитих прекурсора истом модификованом глицин нитратном методом (МНГП), док су на слици 17. приказане ДТА криве узорака са различитим садржајем гадолинијума али добијених уз помоћ истих прекурсора и истом МНГП методом.

За све ове криве је карактеристично што описују три главна стадијума разлагања (Rosić et al., 2011, Rosić et al., 2013). На слици 16, први стадијум почиње од 84 °C до 210 °C, а на слици 17. од 87 °C до 144 °C. У тим температурним интервалима долази до елиминисања апсорбоване воде у праховима. Овај стадијум је означен веома slabим ендотермним ефектом (~140 °C), који долази услед испаравања воде, а праћен је брзим и интензивним егзотермним процесом (други стадијум), који се састоји у истовременом учешћу  $NO_3^-$  анјона и заосталог, неизреагованог глицина у праховима. Истовремено, глицин се оксидује до нитратних анјона (Yan et al., 1999). Оштри егзотермни пикови који се виде на слици 16. на кривама а) и б) указују на реакцију сагоревања, односно сагоревања заосталог глицина. Егзотермни пикови у температурном интервалу од 206 °C до 285 °C (слика 16.) и од 262 °C до 285 °C (слика 17.) указују на разлагање и распадање остатака органских једињења у праховима (Yang et al., 2000).



Слика 16. ДТА дијаграми синтетисаних  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  прахова. Симболи од а) до ф) означавају узорке добијене уз помоћ различитих прекурсора (Rosić et al., 2011).

Ендотермни пикови у температурном интервалу од  $478\text{ }^\circ\text{C}$  до  $514\text{ }^\circ\text{C}$  могу се приписати оксидацији Mn од  $\text{MnO}_2$  до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Philip & Kutty, 2000). Дакле, други стадијум разлагања, праћен егзотермним ефектом средњег интензитета, представља интеракцију сагоревања заосталог органског остатка и двоструке измене између  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  јона. Ендотермни ДТА ефекти на  $675 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$  потврђују разлагање нитратних анјона и њихово стапање (Ettarh & Galwey, 1995). Трећи стадијум се састоји из релативно слабог ендотермног ефекта у чијем температурном интервалу ( $910\text{ }^\circ\text{C} \sim 960\text{ }^\circ\text{C}$ ), долази до кристализације посматраних прахова.



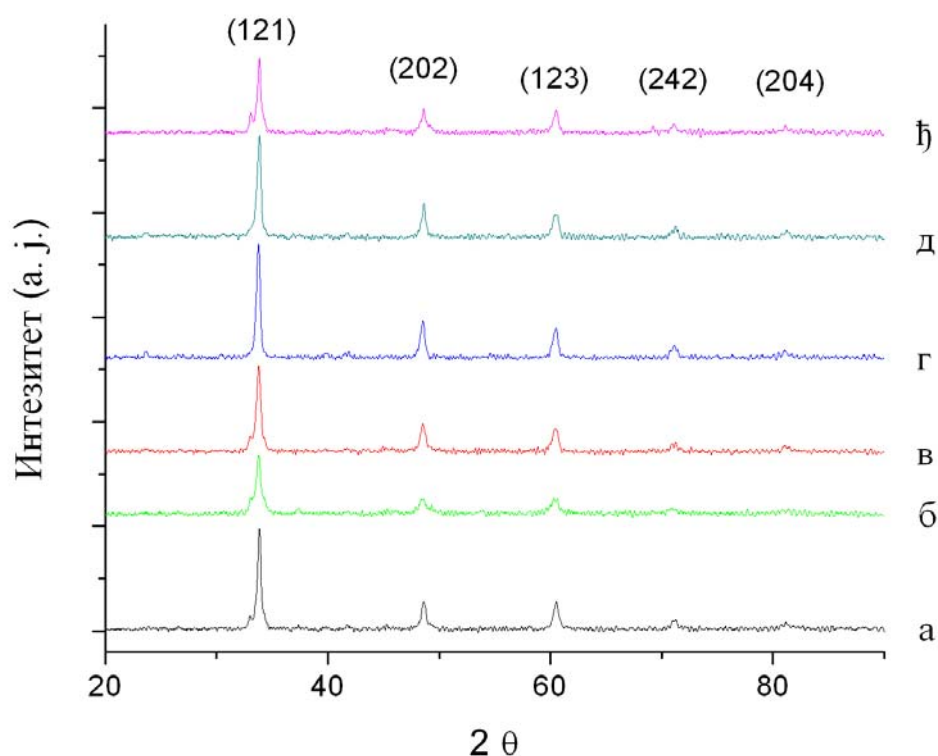
Слика 17. ДТА дијаграми синтетисаних  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахова, идући редом од а) до г)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$  (Rosić et al., 2013).

На основу резултата добијених диференцијално термијском анализом прахови припремљени модификованом глицин нитратном процедуром су калцинисани у температурном распону од 900 °C до 960 °C 10 min. Резултати показују да је за интимно мешање на атомском нивоу оксиданса и горива у облику стабилног гела неопходна реакције сагоревања.

### 4.3. Резултати рендгенске дифракције праха

#### 4.3.1. Анализа дифрактограма $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ прахова, добијених уз помоћ различитих прекурсора МГНП методом

Методом рендгенске дифракције праха одређен је фазни састав испитиваних узорака (потврђен је завршетак реакције и једнофазност узорака). На основу резултата рендгенске анализе узорака хемијске формуле  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  који су добијени након реакције сагоревања (није приказано), утврђено је да су присутне фазе аморфне, што је вероватно последица недовољне топлоте током спонтаног паљења. Након калцинације узорака у експериментално одређеном интервалу, утврђено је да је у узорцима присутна перовскитске фаза хемијске формуле  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  (Rosić et al., 2011). Репрезентативни дифрактограми за узорке  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  дати су на слици 18, а табеларно представљени подаци за интезитете I, d и hkl вредности су дате у прилогу 1.



Слика 18. Рендгенски дифрактограми прахова хемијске формуле  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  након калцинације узорака. Символи од а) до h) означавају узорке добијене уз помоћ различитих прекурсора описаних у поглављу 3.2 (Rosić et al., 2011).



Сви широки пикови слабог интензитета нам указују на нанокристалну природу прахова, слика 18. Добијено је добро слагање (на основу података из базе података, број картица 03-0830,24-0508, 24-0430) поређењем експерименталних и израчунатих дифрактограма.

Вредности за параметре јединичне ћелије (Å) у односу на примењене методе и различите прекурсоре су приказане у табели 6.

Табела 6. Параметри јединичне ћелије (Å) у односу на примењене методе и различите прекурсоре.

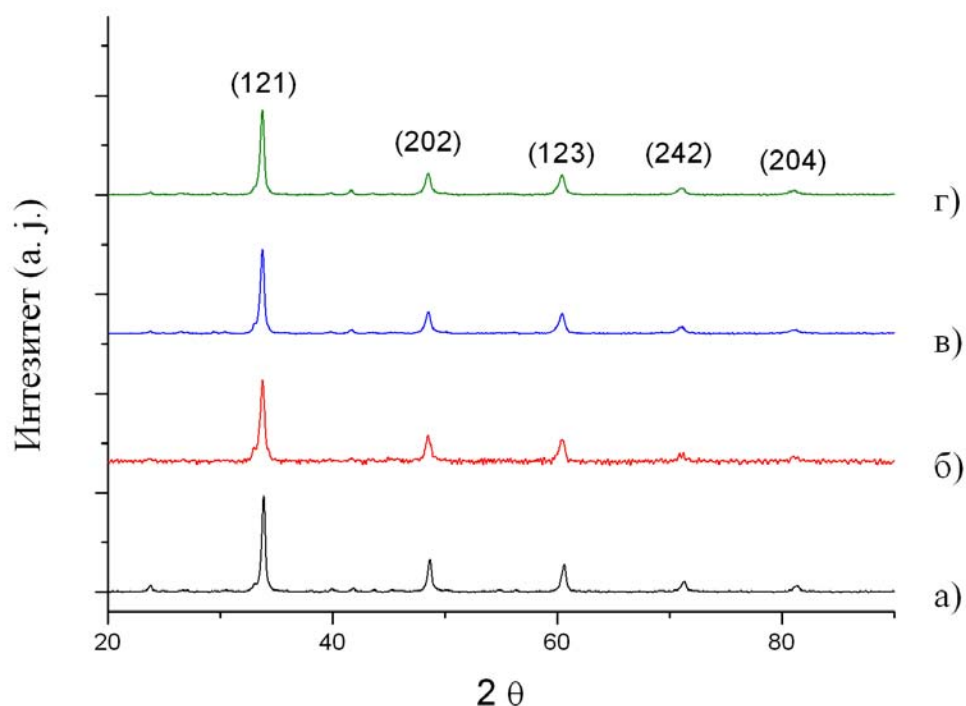
Метода	Узорак	Различити прекурсори	Параметри јединичне ћелије (Å)
Номинални састав	а	Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,283(5) b=7,461(6) c=5,320(3) V=209,73(6)
	в	Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,292(7) b=7,471(6) c=5,305(0) V=209,78(2)
	д	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,287(9) b=7,473(1) c=5,305(7) V=209,66(7)
Пропелант хемија	б	Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,286(7) b=7,473(1) c=5,306(4) V=209,64(5)
	г	Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,299(5) b=7,466(8) c=5,305(4) V=209,93(7)
	ђ	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	a=5,256(5) b=7,501(4) c=5,368(4) V=211,68(4)

На основу параметара јединичне ћелије (Å) испитиваних прахова добијених помоћу различитих прекурсора МГНП методом, потврђено је да одабрани прах који има мајмању величину честица има и, у односу на остале

прахове и најмању запремину јединичне ћелије која је иначе веома блиска за испитиване прахове.

#### 4.3.2. Анализа дифрактограма $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахова, припреманих МГНП методом

Фазни састав испитиваних узорака је одређен методом рендгенске дифракције праха. На основу резултата рендгенске анализе узорака хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ), који су добијени након реакције сагоревања (није приказано), утврђено је да су присутне фазе аморфне услед недовољне топлоте током спонтаног паљења. Након калцинације узорака у експериментално одређеном интервалу, утврђено је да су у узорцима присутне перовскитске фазе хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) (Rosić et al., 2013). Репрезентативни дифрактограми за узорке  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) дати су на слици 19.

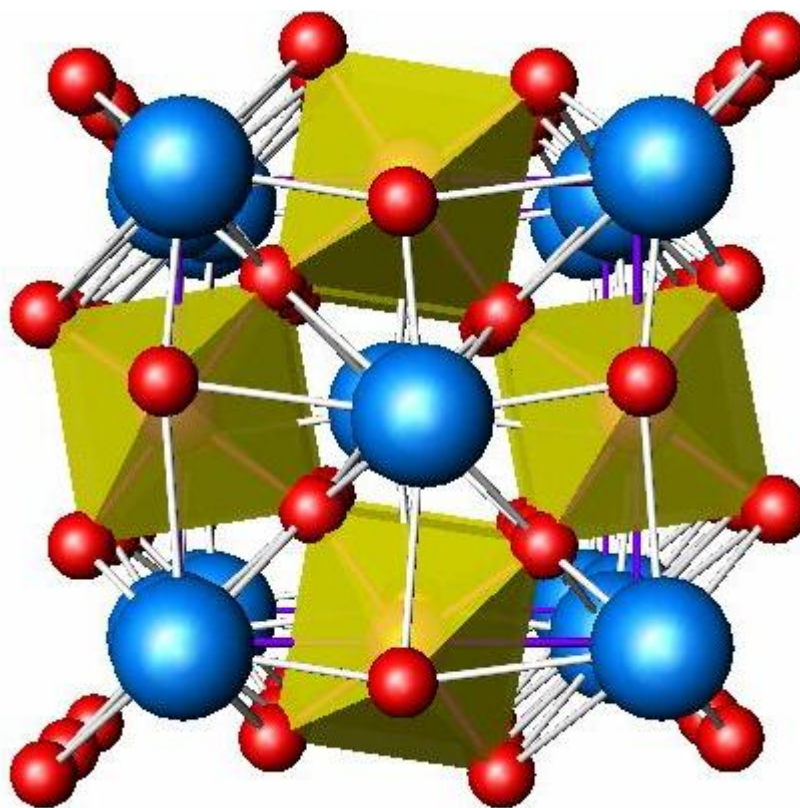


Слика 19. Рендгенски дифрактограми прахова хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ), а)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ; б)  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ; в)  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ; г)  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$  (Rosić et al., 2013).

Услед повећања садржаја гадолинијума у праховима, слика 19, примећује се мала разлика у ширини пикова, као и њихово померање ка мањим угловима (прилог 2). Поређењем експерименталних и израчунатих дифрактограма, добија се добро слагање (на основу података из базе података, број картица 03-0830,24-0508, 24-0430).

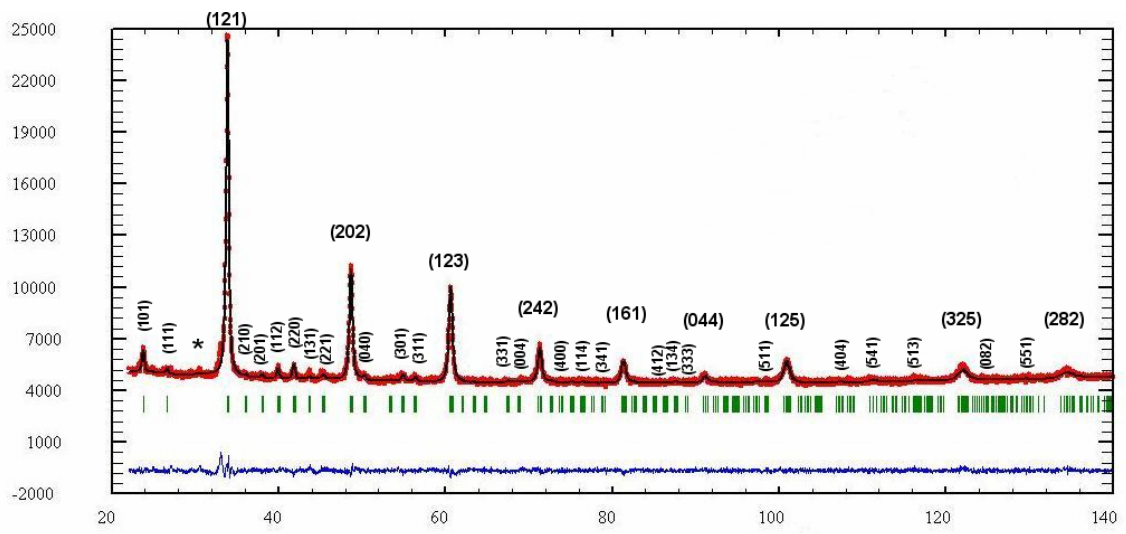
#### 4.3.3. Ритвелдова анализа

За утачњавање кристалне структуре Ритвелдовом методом, коришћени су подаци добијени рендгенском дифракцијом праха. Установљено је да су сви посматрани узорци монофазни, да имају ромбичну перовскитску структуру и припадају  $Pnma$  (62) просторној групи, што је приказано сликама 20 и 21.

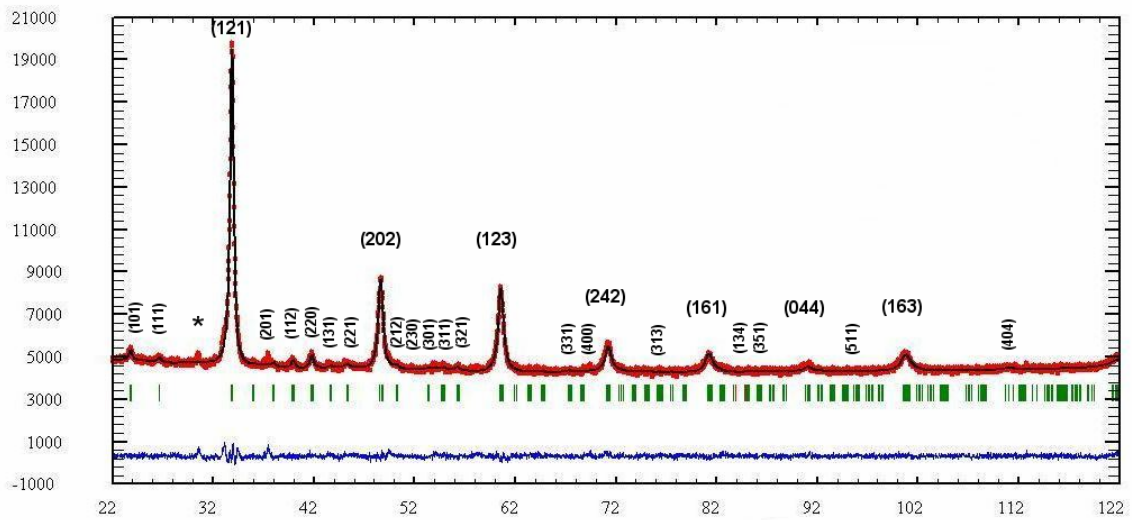


Слика 20. Кристална структура  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  (плаве лопте означавају атоме Ca, црвене O, а веће црвене унутар октаедра Mn) (Rosić et al., 2013).

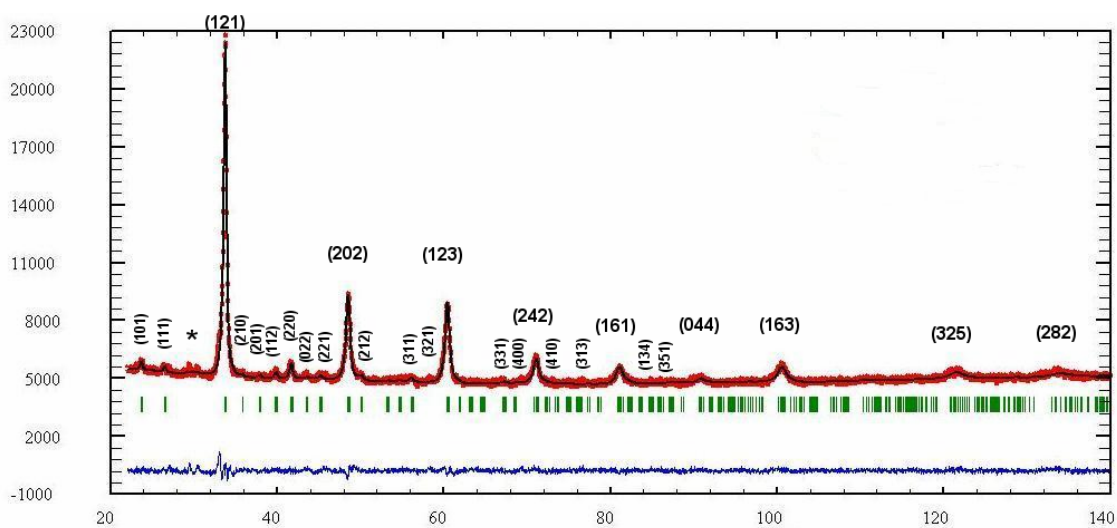
У табелама 7. и 8. су приказани резултати Ритвелдове анализе, параметри јединичних ћелија, запремине јединичних ћелија, и положаји атома.



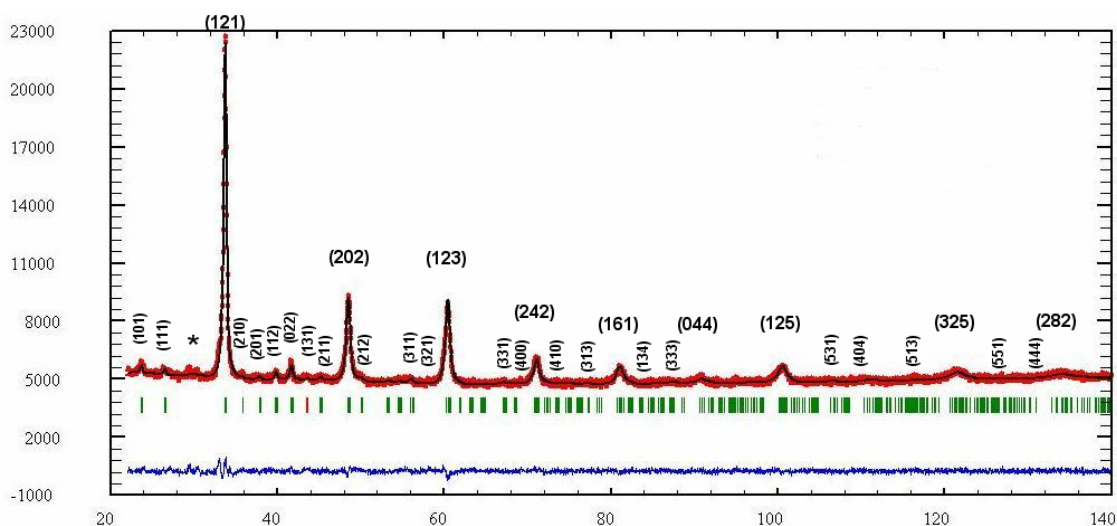
a)



б)



в)



г)

Слика 21. Ритвелдов дијаграм за а)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ; б)  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ; в)  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$  и г)  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Вертикалне цртице означавају положаје рефлексија за присутну фазу, \* представља неидентификовану фазу, а на дну сваке слике су резидуали разлика између измерених и израчунатих интензитета (Rosić et al., 2013).

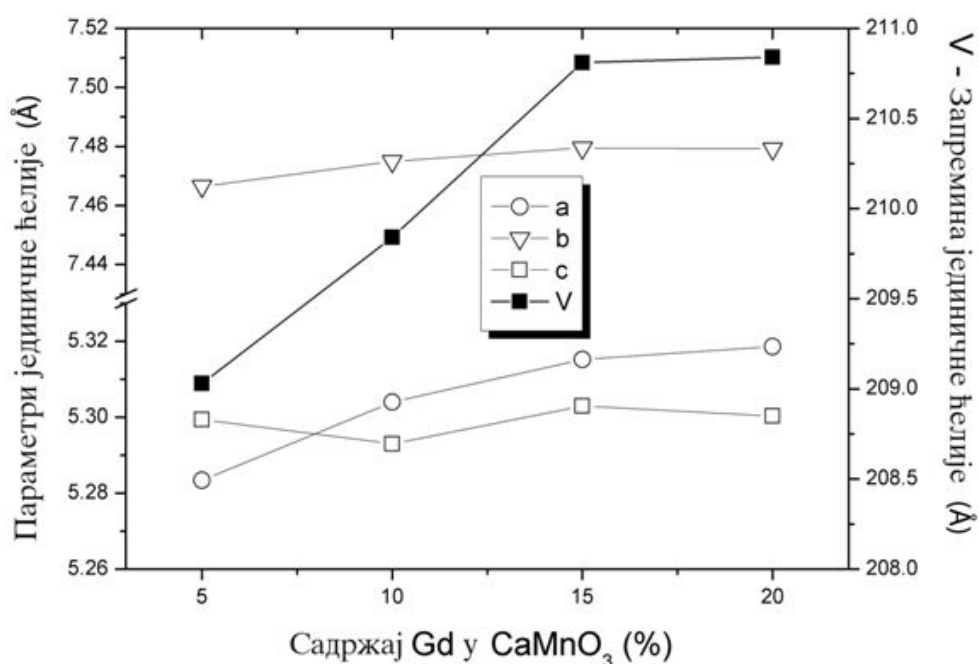
У посматраној перовскитској структури атоми Са и Gd заузимају положај  $4c$ , атоми Mn положај  $4b$ , и атоми кисеоника се налазе у положајима  $4b$  и  $8d$ . Резултати добијени Ритвелдовом анализом нам јасно указују да су катјони, Са и Gd заузели положај  $A$ , и да се налазе у координацији са 12 атома кисеоника, док се атоми Mn и O налазе у координацији 6. Подаци из рада (Zhou & Kennedy, 2006) су коришћени као почетни модел за утачњавање структуре. Присуство  $Gd^{3+}$  у структури, узрокује редукцију  $Mn^{4+}$  у  $Mn^{3+}$ , да би се очувала електронеутралност једињења. Редукција је последица супституције двовалентног  $Ca^{2+}$  тровалентним  $Gd^{3+}$ . Јонски радијус  $Mn^{3+}$  (0,645 Å за KB=6, (Shannon, 1976)) је већи од јонског радијуса  $Mn^{4+}$  (0,530 Å за KB=6 (Shannon, 1976)). Разлика у јонским радијусима Mn ће превагнути над разликом између  $Ca^{2+}$  (1,34 Å за KA=12 (Shannon, 1976)) и  $Gd^{3+}$  (1,053 Å за KA=8 (Shannon, 1976)) и довести до повећања њихових запремина јединичних ћелија и поред тога што је допирајући катјон мањег радијуса. С обзиром да је јонски радијус  $Gd^{3+}$  мањи од  $Ca^{2+}$ , ова промена јонских радијуса у положају  $A$  је тривијална у односу на разлику у величини катјона у положају Mn (положај  $B$ ), што нам као резултат даје повећање запремине јединичне ћелије (Wang, et al., 2008).

Параметри јединичне ћелије и запремина јединичне ћелије су дати у табели 7.

Табела 7. Резултати Ритвелдове анализе за испитиване узорке у просторној групи  $Pnma$  (62).

Узорак		$Ca_{0,95}Gd_{0,05}MnO_3$	$Ca_{0,9}Gd_{0,1}MnO_3$	$Ca_{0,85}Gd_{0,15}MnO_3$	$Ca_{0,8}Gd_{0,2}MnO_3$
Параметри јединичне ћелије (Å)	$a$	5,2834(5)	5,304(1)	5,3152(9)	5,3186(5)
	$b$	7,4665(6)	7,475(1)	7,4795(8)	7,4792(7)
	$c$	5,2994(4)	5,293(1)	5,303(1)	5,3003(7)
Запремина јединичне ћелије (Å <sup>3</sup> )	$V$	209,03(3)	209,84(7)	210,81(6)	210,84(7)

На слици 22. је приказана промена параметара јединичних ћелија испитиваних прахова допираних гадолинијумом, где вредности на апсциси одговарају очекиваном номиналном садржају гадолинијума. Табеларно представљени подаци за интезитете I, d и hkl вредности су дате у прилогу 2. Параметри решетке  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ,  $a$  и  $b$  благо расту са повећањем садржаја гадолинијума који улази уместо калцијума у положај А у структури перовскита. За разлику од параметара  $a$  и  $b$ , параметар  $c$  благо расте, па опада, што прати линеаран пораст запремине јединичне ћелије. У случају недопираног  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  (односно,  $x = 1$ ), запремина јединичне ћелије се иначе, повећава са повећањем нестехиометријског  $\delta$  за дати састав  $x$  (Zeng et al., 1999). Тумачење овог тренда је једноставно: повећавањем кисеоника у дефициту  $\delta$  за дати састав  $x$ , повећава се и концентрација  $\text{Mn}^{3+}$  (Töpfer, et. al, 2004). Због веће величине  $\text{Mn}^{3+}$  јона, јединична ћелија се шири. Поред тога, формирање кисеоничних ваканција доводи до промене у координацији атома Mn: делови Mn октаедра су трансформисани у  $\text{Mn}^{3+}\text{—O}$  полиедре. Одбојност између два  $\text{Mn}^{3+}$  у близини кисеоничних ваканција (базалне равни пирамида  $\text{MnO}_5$  окренуте су једна према другој), као и између суседних  $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$  јона (јони кисеоника су у дефициту) повећава величину јединичне ћелије. Пораст запремине јединичне ћелије даје податак да је Gd присутан у структури перовскита, као и присуство кисеоничних ваканција у структури. Запремина јединичне ћелије се повећава са повећањем садржаја Gd, што се може приписати смањењу просечне валенце мангана у овим једињењима.



Слика 22. Промена параметара јединичних ћелија перовскита  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )

У табели 8 су представљени положаји атома у структури и промене у просечним дужинама Mn—O веза, као функцији просечног јонског радијуса у положају А. Такође, у табели се указује и на поремећаје који настају услед присуства  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  у структури.

Велика разлика између  $a$  и  $c$  параметара решетке указује да је у систему  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) дошло до дисторзије структуре. То је макроскопски знак спреге Јан-Телерових дисторзија због присуства  $\text{Mn}^{3+}$  у октаедарском окружењу. Јан-Телеров ефекат се може опазити поређењем резултата добијених за појединачне дужине веза Mn—O, који упућују на закључак да је дошло до промене валентног стања  $\text{Mn}^{4+}$  односно редукције до  $\text{Mn}^{3+}$ . Ромбоедарске и октаедарске дисторзије се повећавају са повећањем садржаја Gd. Повећање концентрације  $\text{Mn}^{3+}$  са садржајем Gd повећава просечну дужину Mn—O веза у решетки (за  $\text{Mn}^{3+}$ —O износи 2,21Å и 2,04Å, а за  $\text{Mn}^{4+}$ —O 1,88Å (Sherman (1984)). Осим тога, за сваки узорак Mn—O растојање се систематски повећава од просечне дужине Mn—O везе, јасно указујући да је октаедарско ширење у суштини резултат повећања  $a$  -  $c$  базалних равни као последица уласка јона  $\text{Gd}^{3+}$



на место  $\text{Ca}^{2+}$ . Од суштинског значаја је однос јонског радијуса и ковалентне природе  $\text{Mn}-\text{O}$  везе. Јасно су видљиве разлике између вршних ( $\text{Mn}-\text{O1}$ ) и екваторијалних ( $\text{Mn}-\text{O2}$ ) веза у  $\text{MnO}_6$  октаедру за сва четири узорка. Разлика у дужинама веза  $\text{Mn}-\text{O}$  указује на појаву кисеоничних ваканција. Даље, поређењем вршних и екваторијалних веза са резултатима не допираних  $\text{CaMnO}_3$  (Silveira et al., 2010; Matos et al., 2011) можемо да констатујемо да је дошло до октаедарског нагињања. Повећањем Gd у структури, одступања су све већа што указује на знатније нагињање октаедара. На основу предходно наведеног, за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) узорке,  $\text{MnO}_6$  октаедри се не могу описати као правилни, јер шест  $\text{Mn}-\text{O}$  растојања нису ни приближно једнака. Октаедри допираних узорака су искривљени и ширење није подједнако у сва три правца. Као што се и очекивало, промена у дужинама веза са садржајем Gd је веома слична промени параметара ћелије. Ови резултати јасно показују да постоји блиска веза између параметара јединичне ћелије и присуства Јан-Телерових дисторзија због присуства  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  октаедара орјентисаних у  $a - c$  равни.

Садржај гадолинијума у  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) праховима, израчунат на основу утачњених вредности окупационих фактора атома је 7,2; 11,6; 13,8 и 11,8% at.% за узорке редом  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ , и  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Ако се узме у обзир да је садржај гадолинијума релативно мали, а степен кристалинитета испитиваних прахова низак, може се рећи да се добијене вредности слажу у оквиру експерименталних грешака са резултатима добијеним хемијском анализом (4; 7; 12 и 23). Највеће одступање је евидентно код узорка са 20% гадолинијума што је последица недовољне прецизности Ритвелдове методе. Поред тога, ни хемијском, а ни Ритвелдовом методом није рачунат дефицит кисеоника, чиме је експериментална грешка још више повећана.

Табела 8. Резултати Ритвелдове анализе за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) прахова.

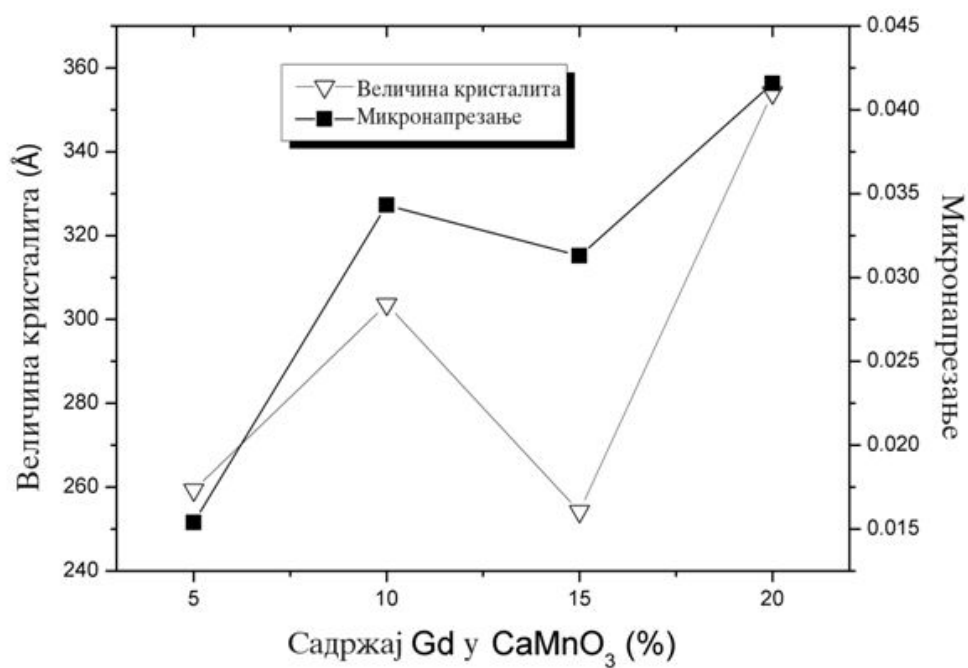
Узорак	$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$	$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$
Ca (Gd) $x$ $y$ $z$	0,0305(7) 0,25 -0,01(1)	0,0253(9) 0,25 -0,01(2)	0,0300(8) 0,25 -0,011(1)	0,0298(7) 0,25 -0,01(1)
Осц (%) Ca Gd	0,464(1) 0,036(1) 7.2 %	0,442(2) 0,058(2) 11.6 %	0,431(2) 0,069(2) 13.8 %	0,441(2) 0,059(2) 11.8 %
Mn положај $x$ $y$ $z$	0,5 0 0	0,5 0 0	0,5 0 0	0,5 0 0
O1 положај $x$ $y$ $z$	0,490(3) 0,25 0,061(2)	0,482(4) 0,25 0,076(3)	0,488(4) 0,25 0,071(4)	0,493(3) 0,25 0,054(3)
O2 положај $x$ $y$ $z$	0,298(3) 0,028(2) -0,289(2)	0,304(2) 0,025(2) -0,286(3)	0,295(3) 0,017(3) -0,289(3)	0,305(3) 0,021(3) -0,295(3)
Mn-O2 Mn-O1 Mn-O2 Mn-O1 Mn-O2 Mn-O2	1,8978(10) 1,9335(9) 1,8978(10) 1,9335(9) 1,8994(7) 1,8994(7)	1,84859(5) 1,97726(6) 1,84859(5) 1,97726(6) 1,91378(5) 1,91378(5)	1,90684(3) 1,91820(3) 1,90684(3) 1,91820(3) 1,90151(2) 1,90151(2)	1,88364(4) 1,96677(4) 1,88364(4) 1,96677(4) 1,91264(3) 1,91264(3)
$R_B$	3,23	2,78	2,47	1,98
$R_F$	4,37	3,98	2,94	3,28
$R_{exp}$	10,65	11,3	11,31	11,23
$R_p$	27,4	27,3	26,0	26,0
$R_{wp}$	14,3	14,4	13,7	13,9
$GofF$	1,3	1,3	1,2	1,2
$Chi^2$	1,79	1,62	1,48	1,54

Величина кристалита и вредности за микронапрезање (табела 9), су израчунати применом Томсон-Кокс-Хастингс-псеудо-Фојтове профилне функције (Young, 1996). Графички приказ зависности микроструктурних параметара од номиналног састава прахова је приказан на слици 23.

Табела 9. Величина кристалита и микронапрезање.

Узорак	Величина кристалита (nm)	Микронапрезање
$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$	25,93(2)	0,01538
$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$	30,36(1)	0,03431
$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$	25,42(5)	0,03129
$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$	35,40(5)	0,04157

Величина кристалита се креће у распону од 25,0 – 35,0 nm што указује на нанометарску величину честица посматраних прахова. Микронапрезање је најмање за перовскит са најмањим процентуалним садржајем гадолинијума. Са порастом садржаја гадолинијума у структури, расте и микронапрезање али и величина кристалита. Кључни параметар који објашњава многе недостатке, попут незнатно различитог хемијског састава је микронапрезање. Што је више дефеката присутно у структури, то су и већа микронапрезања. За посматране структуре микронапрезања нису занемарљива. То нам потврђује да су јони гадолинијума заиста заузели своје позиције на место калцијума у структури, што је пак довело до редукције јона мангана али и до појаве кисеоничних ваканција. Из приложеног следи да перовскит са најмањом количином гадолинијума показује минимално микронапрезање и минималну величину кристалита.



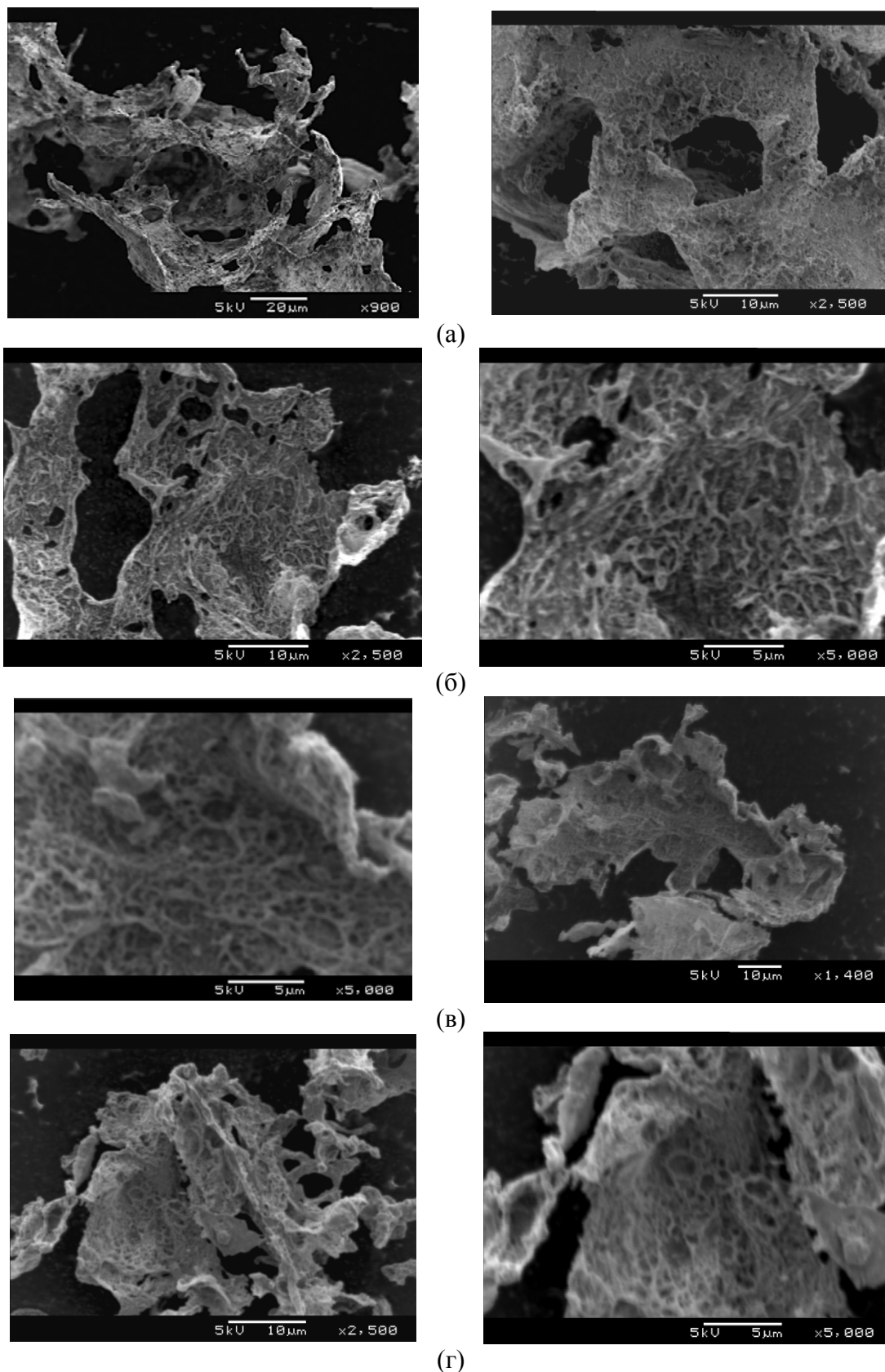
Слика 23. Величина кристалита ( $\nabla$ ) и микронапрезање ( $\blacksquare$ ) за  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ; и  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

#### 4.4. Испитивање микроструктуре

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) је коришћена за анализу микроструктуре калцинисаних и синтерованих узорака.

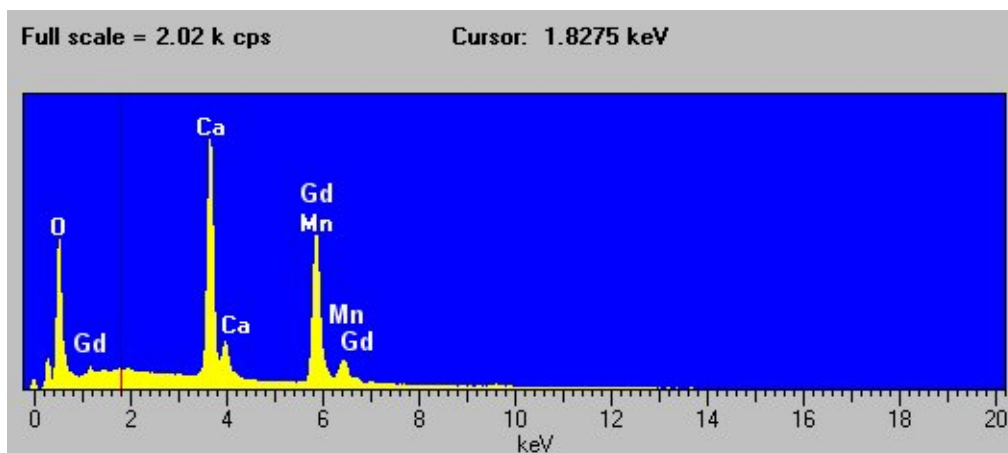
SEM фотографије калцинисаних узорака су показале да сви добијени прахови имају велику тежњу ка агломерацији, због својих димензија и велике специфичне површине. Појава агломерације је уобичајена за честице малих димензија (испод 100 nm), услед велике специфичне површине и акције једне од слабијих интерреагујућих сила између честица. Уобичајене слабе силе су Ван дер Валсово привлачење, силе електростатичког наелектрисања, стварање хемијске везе, силе капиларног квашења или магнетне силе (Fedors & Landel, 1979). Такође, опажа се сунђераста морфологија са великим бројем пора и шупљина (слика 24.). Порозност се може приписати великој количини гасова који су се ослободили из реакционе смеше током сагоревања (Rosić et al., 2011). Током паљења се у различитој количини, ослобађа топлота и развијају гасовити производи, који на крају доводе до ограничавања топлоте и формирања великих агломерата. Порозност настаје као последица брзог ослобађања гасова.

Бројни фактори су одговорни за нано величину насталих прахова, попут релативно ниске температуре (~900 °C) на којој се формира систем  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) као и врсте синтезе. С обзиром, да се током синтезе, реактанти униформно мешају у раствору на атомском или молекуларном нивоу, сагоревањем се дешава процес нуклеације током кога може да се деси прерасподела и дифузија оближњих атома и молекула. Велика количина гасова који су ослобођени током реакције сагоревања ограничавају контакт између честица (Silveira et al., 2010.). С друге стране, процес сагоревања се одиграва веома брзо, нема довољно енергије и времена за постепену дифузију атома или молекула што би допринело расту кристалита. Сходно томе, почетна нано величина прахова се задржава и после реакције сагоревања.



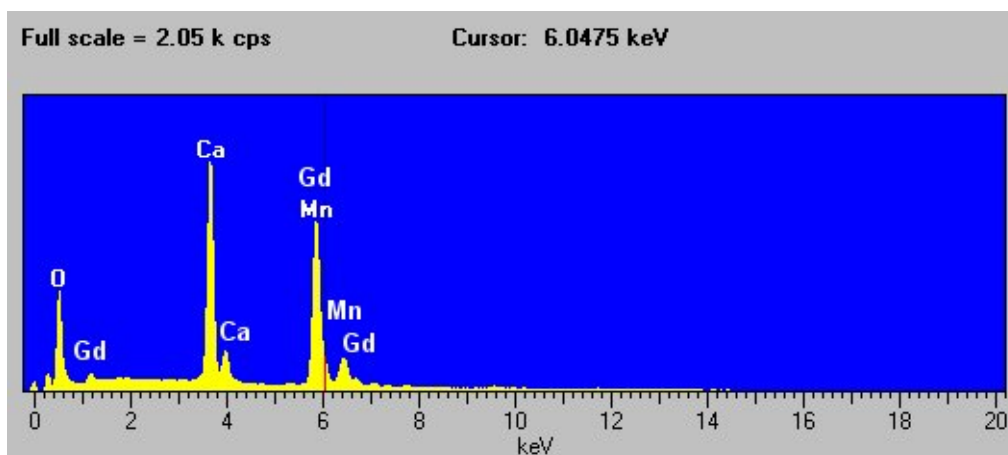
Слика 24. СЕМ фотографије  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) калцинисаних прахова, идући редом од а) до г)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

Хемијски састав може јасно да се потврди на основу ЕДС анализе спектра, који је такође приказан као прилог уз СЕМ фотографије. Тиме је потврђен елементарни састав Ca, Gd, Mn и O и да прах нема других нечистоћа (слика 25).



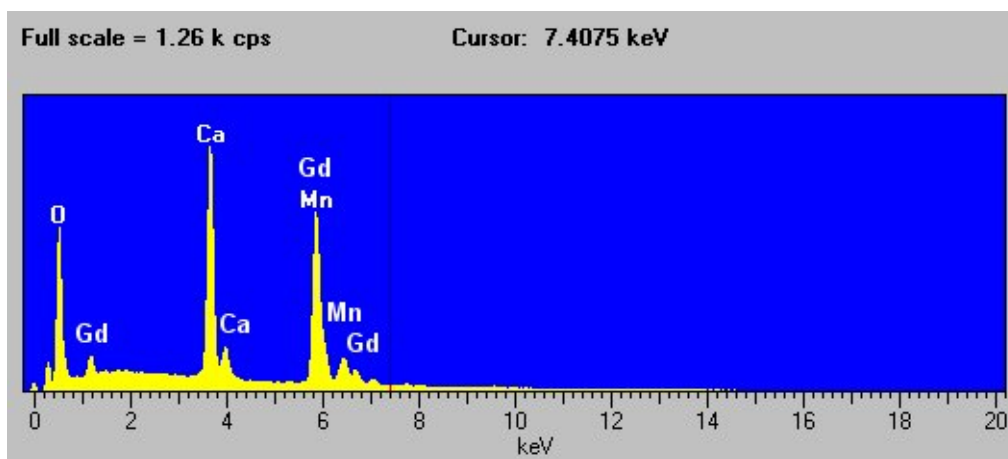
$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ at. %	Ca	Gd	Mn	O
	11,16	1,11	12,82	74,92

(a)



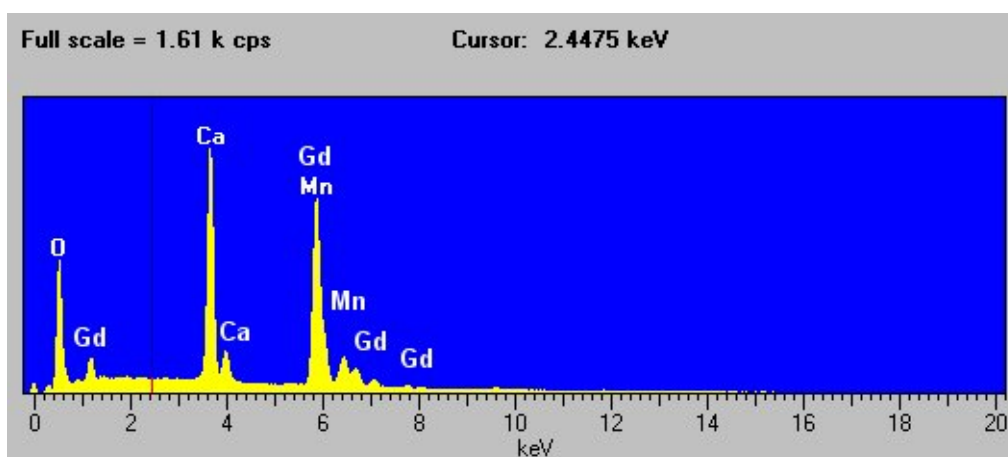
$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ at. %	Ca	Gd	Mn	O
	12,94	2,13	16,70	68,23

(б)



Ca <sub>0,85</sub> Gd <sub>0,15</sub> MnO <sub>3</sub> at. %	Ca	Gd	Mn	O
	10,07	2,54	13,10	74,29

(B)



Ca <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> at. %	Ca	Gd	Mn	O
	11,83	3,89	16,53	67,77

(Г)

Слика 25. ЕДС анализа спектра Ca<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2) калцинисаних прахова, идући редом од а) до г) Ca<sub>0,95</sub>Gd<sub>0,05</sub>MnO<sub>3</sub>; Ca<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub>; Ca<sub>0,85</sub>Gd<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub>; Ca<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub>.



#### 4.5. Резултати магнетних мерења

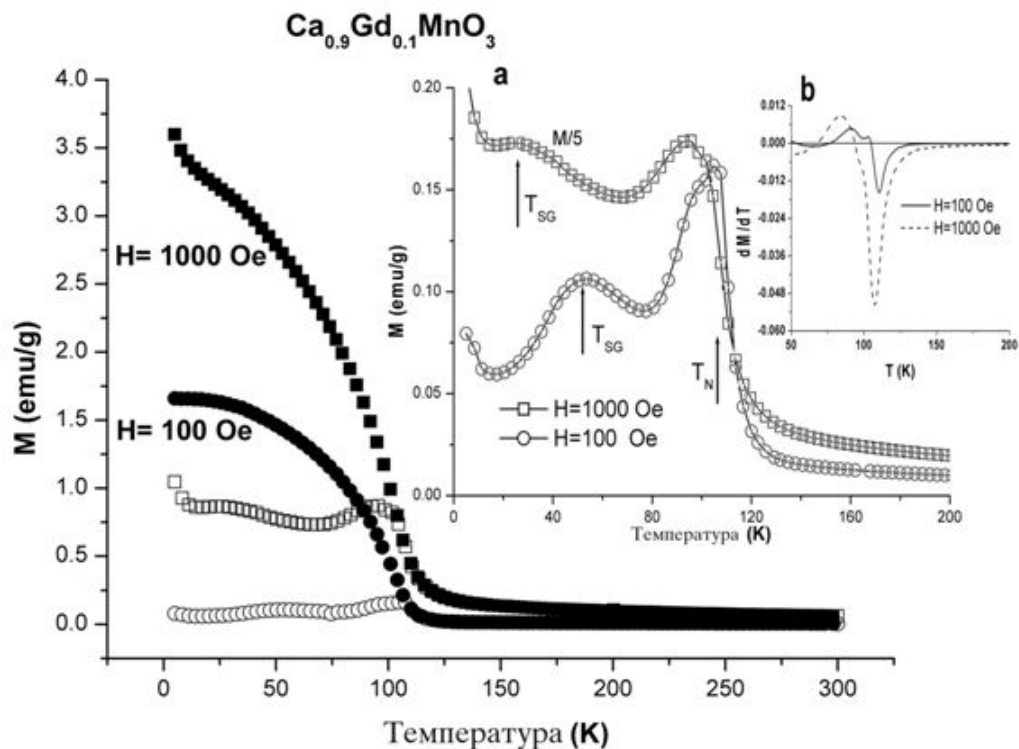
Прво су рађена магнетна мерења на  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$  праху, јер смо прелиминарна испитивања извршили за тај номинални састав. Даље у тексту ће бити приказана магнетна мерења за тај прах, а у наставку следе магнетна мерења за све испитиване узорке.

С обзиром да магнетна својства материјала зависе од његове предходне историје, односно од начина хлађења, обично се магнетна мерења врше на два начина. Први начин је да се материјал са собне температуре хлади до 5 К без присуства спољашњег поља (ZFC од енгл. „zero field cooled“) а када се достигне та температура врше се мерења магнетизације у функцији од температуре  $T$ , при чему се температура полако диже, а мерења магнетизације се врше на сваких неколико келвина. Други начин се разликује од првог у томе да се узорак са собне температуре хлади у спољашњем магнетном пољу одређене јачине (FC од енгл. „field cooled“) а када се достигне најнижа жељена температура мери се магнетизација, а температура се мења исто као у првом случају.

Зависност магнетизације од јачине магнетног поља  $M(H)$  мерена је на температурама нижим и вишим од температура фазног прелаза. АС магнетна сусцептибилност је мерена у промењивом магнетном пољу са фреквенцама од 10 и 1000 Hz, и амплитудом од 4 Oe, у распону температуре који обухвата температуру прелаза спинског стакла (SG од енгл. „spin-glasses“) и прелаз из антиферомагнетне у парамагнетну фазу (AF-P).

##### 4.5.1. Испитивање магнетних својстава $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ нанопраха

Температурна зависност магнетизације је мерена од 5 К до 300 К, у два различита магнетна поља, приказана је на слици 26. Постепен пораст магнетизације показује ZFC грана када температура пада са 300 К на 130 К, а затим је приметан нагли пораст магнетизације. Овај пораст се може приписати AF-P фазном прелазу, који је карактеристичан за манганите где је  $\text{Ca}^{2+}$  моларна фракција  $x > 0,5$  (Dagotto et al., 2003; Marković et al., 2008). Температура на којој се дешава фазни прелаз AF-P (Нелова температура) не зависи од јачине магнетног поља, а сама Нелова температура  $T_N = 110$  К је нађена као први извод мерене магнетизације по температури ( $dM/dT$ ) слика 26, додаток б).



Слика 26. Температурна зависност ZFC (празни кругови и квадрати) и FC магнетизације (пуни кругови и квадрати) за  $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  у различитим магнетним пољима. Детаљ а: ZFC магнетизација; SG прелази су означени стрелицама, забележена магнетизација од 1000 Oe се дели са 5. Детаљ б: први извод мерене магнетизације по температури  $dM/dT$  на којој се дешава фазни прелаз AF-P.

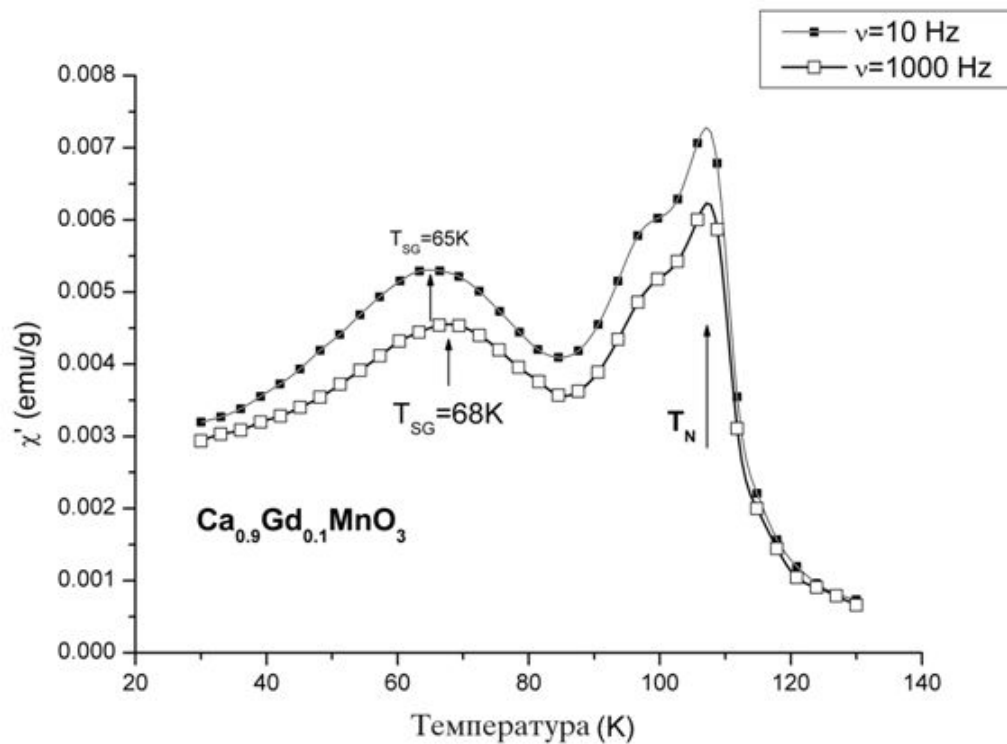
Испод  $T_N$ , примећује се изразито гранање између ZFC и FC грана (празни и пуни кругови).

За оба примењена магнетна поља FC гране се непрекидно повећавају при чему за  $H=100$  Oe на ниским температурама се јавља плато, док се за 1000 Oe, може уочити додатно повећање магнетизације. Овај пораст магнетизације испод  $T_N$ , праћен појавом платоа на ниским температурама, карактеристичан је за материјале који имају неку феромагнетну компоненту. Широко је прихваћено да FM компонента у манганитима мешане валентности, настаје због постојања двоструке измене између  $\text{Mn}^{3+}$  -  $\text{Mn}^{4+}$  јона (Coe, et al., 1999). Пошто су код чистог  $\text{CaMnO}_3$  присутни само  $\text{Mn}^{4+}$  јони,  $\text{Mn}^{3+}$  јони се појављују након допирања  $\text{Gd}^{3+}$  (електронско допирање), како би се одржала електронеутралност. Јони  $\text{Gd}^{3+}$  замењују  $\text{Ca}^{2+}$  јоне на позицији А, али је њихова фракција сувише слаба да би се

успоставио дугодометно магнетно уређење. Уместо тога, захваљујући  $Mn^{3+}$  -  $Mn^{4+}$  измени, јавља се кратакодометно феромагнетно уређење, односно настају области у којима постоји феромагнетно уређење и те области се називају FM кластерима који су смештени у AF матриксу. У кластерима FM уређење магнетних момената и AF уређење матрикса изазивају појаву магнетне фрустрације која се јавља у овом систему.

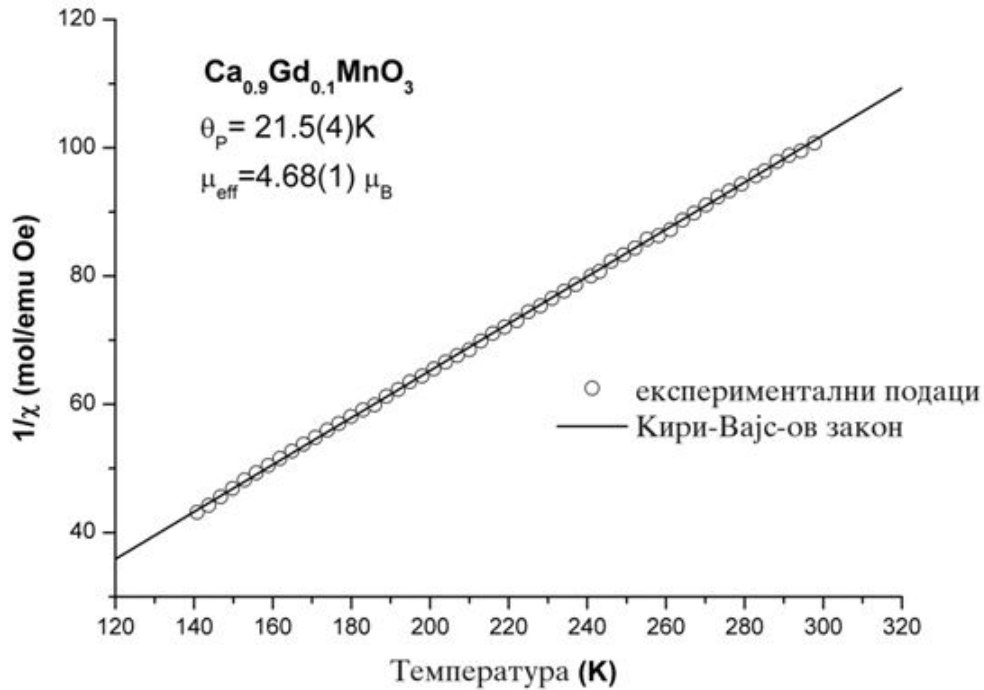
Сложеније понашање показују ZFC магнетизационе гране. Испод  $T_N$  се јавља слабљење магнетизације које је типично за AF уређење, али се на нижим температурама такође може уочити додатни максимум (слика 26, додатак а). Положај и облик овог максимума зависи од јачине магнетног поља  $H$ , тако што се он помера ка нижим температурама и постаје мање изражен у вишим магнетним пољима. Овакво понашање типично је за SG, које карактерише неправилан распоред магнетних момената јона. Увек када постоји нека врста фрустрације магнетних интеракција присутно је SG стање, а јавља се као последица међусобних интеракција између магнетних момената. Поред тога, додатно повећање магнетизације, које је приметно и код ZFC, и код FC грана за  $T < 10$  K, може се приписати великом учешћу  $Gd^{3+}$  парамагнетних момената ( $\mu_{Gd^{3+}} = 7,94 \mu_B$  (Реџа, et al., 2002)), што је посебно изражено на ниским температурама.

Додатни доказ постојања SG прелаза на ниској температури дају мерења AC суцептибилности која је измерена за две различите фреквенције магнетног поља (слика 27). Може се приметити да се положај врха (означен стрелицом) помера ка вишој температури када је фреквенција већа. То је карактеристика SG понашања (Mydosh, 1993), док AF-P фазни прелаз, означен са  $T_N$  не зависи од фреквенције (види слику 26).



Слика 27. Реални део АС сусцептибилности у односу на температуру за две различите фреквенције магнетног поља.

Температурна зависност инверзне магнетне сусцептибилности на високим температурама, измерена је у распону 140-300 К, и пољу од 100 Ое је приказана на слици 28 (кружићи). На ове експерименталне податке је подешаван Кири-Вајсов закон (Curie-Weiss) што је приказано пуном линијом. Може се видети да се у овом температурном распону, магнетна сусцептибилност може описати Кири-Вајсовим законом. Из добијене  $\chi^{-1}(T)$  зависности одређени су ефектни магнетни момент  $\mu_{eff} = (4,68 \pm 0,01) \mu_B$  и Кири-Вајсова температура  $\theta_p = (21,5 \pm 0,4)$  К. Позитивна вредност Кири-Вајсове температуре говори у корист присуства слабе феромагнетне интеракције међу јонима мангана. Сличан резултат је добијен за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$  (Fan, et al., 2003), где негативни  $\theta_p$  прелази у позитиван знак за  $0,05 < x < 0,1$ , а за већи ниво допирања, враћа се негативна вредност  $\theta_p$ . Претпоставља се да у овој области допирања настају феромагнетне корелације, које доводе до сепарације магнетних фаза. Ова сепарација се огледа у томе да феромагнетна интеракција доводи до настајања феромагнетних кластера који су распоређени у феромагнетном матриксу.



Слика 28. Висока температурна зависност инверзне суцептибилности забележена на  $H = 100 \text{ Oe}$  за  $T > 140 \text{ K}$ .

Добијена вредност  $\mu_{\text{eff}}$  укључује учешће и манганових и гадолинијумових јона. Према томе, учешће Mn јона  $\mu_{\text{Mn}^{3+,4+}}$  у ефектном магнетном моменту може се израчунати из:

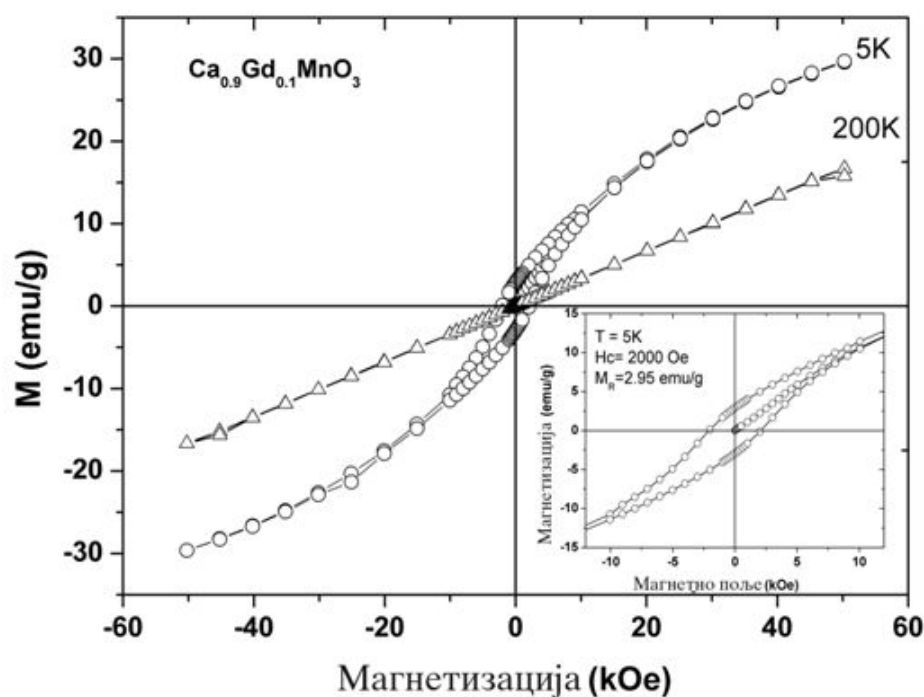
$$\mu_{\text{Mn}^{3+,4+}}^2 = \mu_{\text{eff}}^2 - 0,1 \times \mu_{\text{Gd}}^2, \quad (19)$$

где  $\mu_{\text{eff}}$  представља експериментално добијени свеукупан ефективан магнетни момент ( $4,68 \mu_B$ ), а  $\mu_{\text{Gd}}$  означава магнетни момент гадолинијума ( $\mu_{\text{Gd}^{3+}} = 7,94 \mu_B$ ). Добијени манганов магнетни момент  $\mu_{\text{Mn}^{3+,4+}} = 3,96 \mu_B$  је између спинских вредности  $\text{Mn}^{3+}$  ( $4,90 \mu_B$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3,87 \mu_B$ ). Ако запишемо хемијску формулу овог једињења као  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$ , онда учешће оба Mn јона са различитим валентним стањем у  $\mu_{\text{eff}}$  може да се одреди из:

$$\mu_{\text{Mn}^{3+,4+}}^2 = x\mu_{\text{Mn}^{3+}}^2 + (1-x)\mu_{\text{Mn}^{4+}}^2 \quad (20)$$

Вредност  $x=0,08$ , добијена из израза (20), показује да је однос  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  близу односа  $Ca^{2+}/Gd^{3+}$ . Ово указује на добру стехиометрију, са малим вишком кисеоника од  $\delta=0,02$ , који у оквиру експерименталне грешке.

$M(H)$  криве, мерене на две температуре, приказане су на слици 29. У додатку су дати детаљи  $M(H)$  мерења на  $T=5$  К. Може се уочити да када је  $T=5$  К, магнетизација не достиже засићење, чак ни за 50 кОе, због присуства антиферомагнетних интеракција. Велика јачина коерцитивног поља ( $H_c=2000$  Ое) и заостала (реманентна) магнетизација од  $M_R=2,95$  ему/г потврђују нашу претпоставку, изведену из FC мерења, о постојању феромагнетних кластера на ниским температурама. На температури од  $T=200$  К, што је изнад  $T_N$ , узорак је у парамагнетном стању (слика 29.).



Слика 29. Хистерезисна петља  $Ca_{0,9}Gd_{0,1}MnO_3$  забележена на 5К.  
Детаљ:  $M(H)$  зависности.

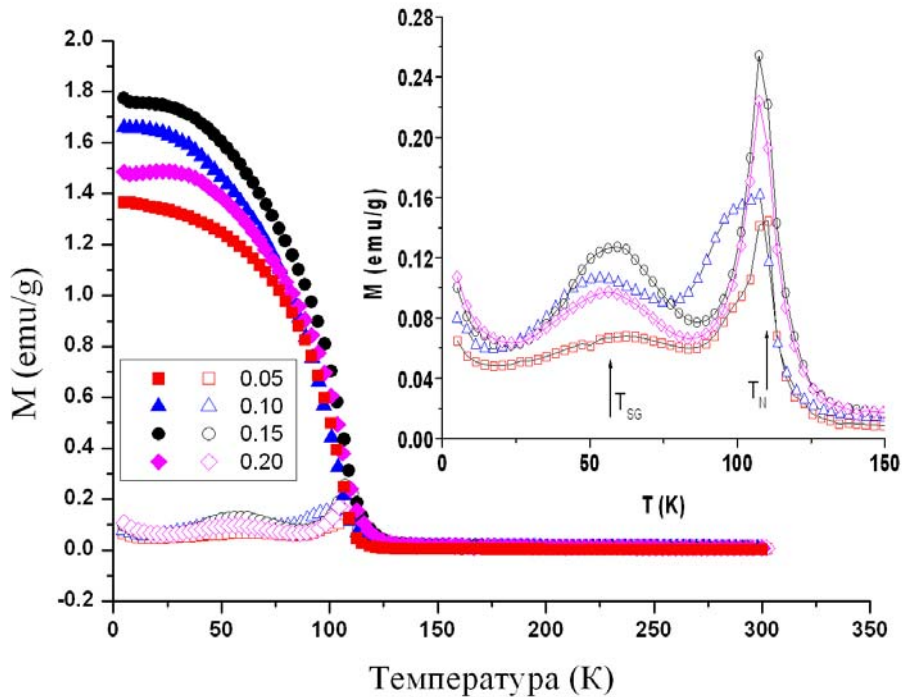
Магнетна мерења показују да допирање, чак и малом количином  $Gd^{3+}$  јона, у великој мери мења антиферомагнетно понашање  $CaMnO_3$ . Након увођења  $Gd^{3+}$ , услед двоструке измене између  $Mn^{3+}$ - $Mn^{4+}$  јона, појављује се значајна

ферромагнетна компонента. Она је видљива као плато у FC магнетизацији на ниским температурама, као и постојању хистерезисне петље, са прилично великом јачином коерцитивног поља ( $H_C=2000$  Ое) и заосталом магнетизацијом ( $M_R=2,95$  етu/g). Неуређеност и присуство супарничких AFM и FM интеракција доводе до фрустрације манганових магнетних момената, тако да на ниским температурама настаје стање SG. Магнетна суцептибилност на високој температури се може описати Кири-Вајсовим законом одакле је одређен ефектни магнетни момент мангана  $\mu_{eff}=3,96 \mu_B$ , као и Кири-Вајсова температура  $\theta_p=(21,5+0,4)$  K. Позитивне  $\theta_p$  вредности, као и у другим сличним системима, говоре у прилог постојања FM кластера у антиферромагнетном матриксу.

#### **4.5.2. Испитивање магнетних својстава $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) нанопрахова**

Температурна зависност магнетизације за све концентрације Gd, која је мерена у магнетном пољу од 100 Ое у температурном распону од 5 K до 300 K, је приказана је на слици 30. Све  $M(T)$  криве показују лагани пораст магнетизације када температура опада од 300 K ка 130 K, да би испод ових температура настао приметан нагли пораст магнетизације. Нелова температура  $T_N$ , је око 110 K и скоро је независна од концентрације Gd. Вредност  $T_N$  је одређена је из извода  $dM/dT$  (није приказано). Испод  $T_N$  је приметна висока иреверзибилност између ZFC и FC грана (празни и пуни кругови и квадрати).

За све концентрације Gd, FC гране непрестано расту, показујући плато испод 30 K, а код температура испод 10 K, примећује се додатни раст FC и ZFC криве што је карактеристично за ферромагнетике. Из двоструке измене између  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  јона (Cullity & Stock, 2001) настаје FM компонента у манганиту са мешаном валентношћу, као последица одржања електронеутралности након допирања са  $\text{Gd}^{3+}$ . Такође се може приметити да се на ниским температурама магнетизација повећава са порастом концентрације Gd и достиже максимум за  $x=0,15$ , а затим се смањује за  $x=0,20$ .



Слика 30. Температурна зависност ZFC (празни кругови и квадрати) и FC магнетизације (пуни кругови и квадрати) за  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  у магнетном пољу од 100 Ое. Детаљ: ZFC магнетизација; SG транзиција и  $T_N$  су означени стрелицама.

Са друге стране, ZFC гране показују пад магнетизације са додатним максимумима на  $T_{SG} \approx 55\text{K}$  (слика 30, додатак). Ови пикови на 55К су типични за SG фазу и јављају се као последица фрустрације између краткодометних – феромагнетних и дугодометних – антиферомагнетних интеракција. Са повећањем концентрације  $x$ , ови максимуми постају израженији и достижу максималну висину, као код FC грана, за  $x=0,15$ .

Повећана магнетизација, која је видљива код ZFC и FC грана за  $T < 10\text{K}$ , приписује се великом учешћу  $\text{Gd}^{3+}$  парамагнетних момената ( $\mu_{\text{Gd}^{3+}} = 7,94 \mu_B$  (Zhou & Kennedy, (2006)), нарочито израженом на ниским температурама. Ово учешће се може израчунати према Лангевиновој теорији, где се магнетизација по молу  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ , може бити изражена као:

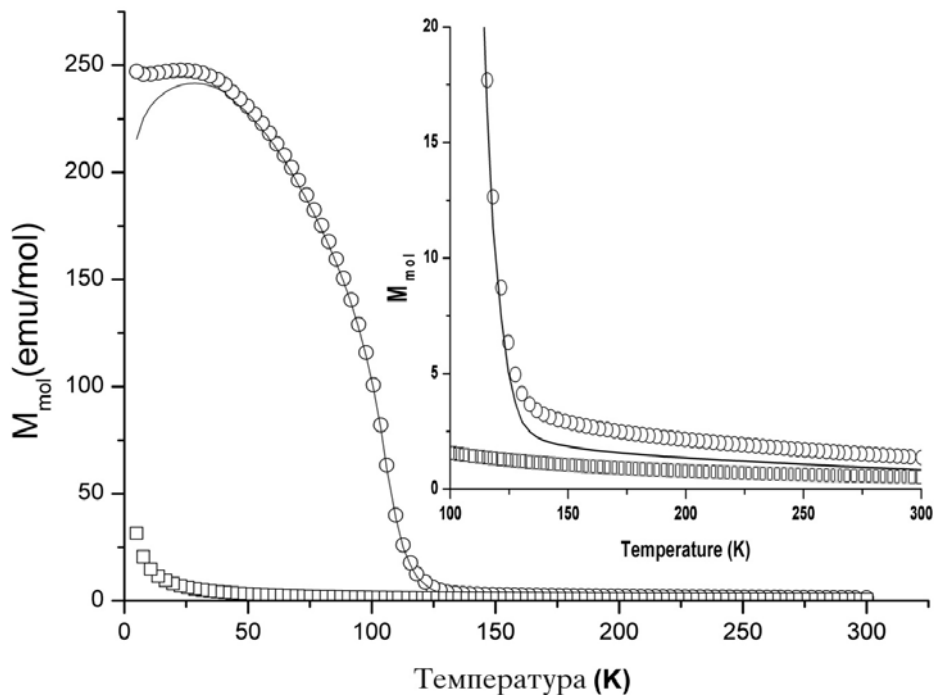


$$M = x N_A J g \mu_B B_J(\eta)$$

$$B_J(\eta) = \frac{(2J+1)}{2J} \coth\left[\frac{(2J+1)\eta}{2J}\right] - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\eta}{2J}\right) \quad (21)$$

$$\eta = J g \mu_B B / k_B T.$$

$B_J(\eta)$  је Brillouin-ова функција,  $N_A$  је Авогадров број,  $g_J=2$  је Landé-ов фактор и  $J=7/2$  је квантни број угаоног момента. Учешће  $Gd^{3+}$  јона у магнетизацији  $Ca_{0.8}Gd_{0.2}MnO_3$  приказано је на слици 31 (празни квадрати), где су кориговане вредности  $M(T)$  (након одузимања  $Gd^{3+}$  парамагнетног учешћа) представљене пуном линијом. Види се да је учешће  $Gd^{3+}$  посебно изражено на ниским температурама, где може да измени ток  $M(T)$  криве.

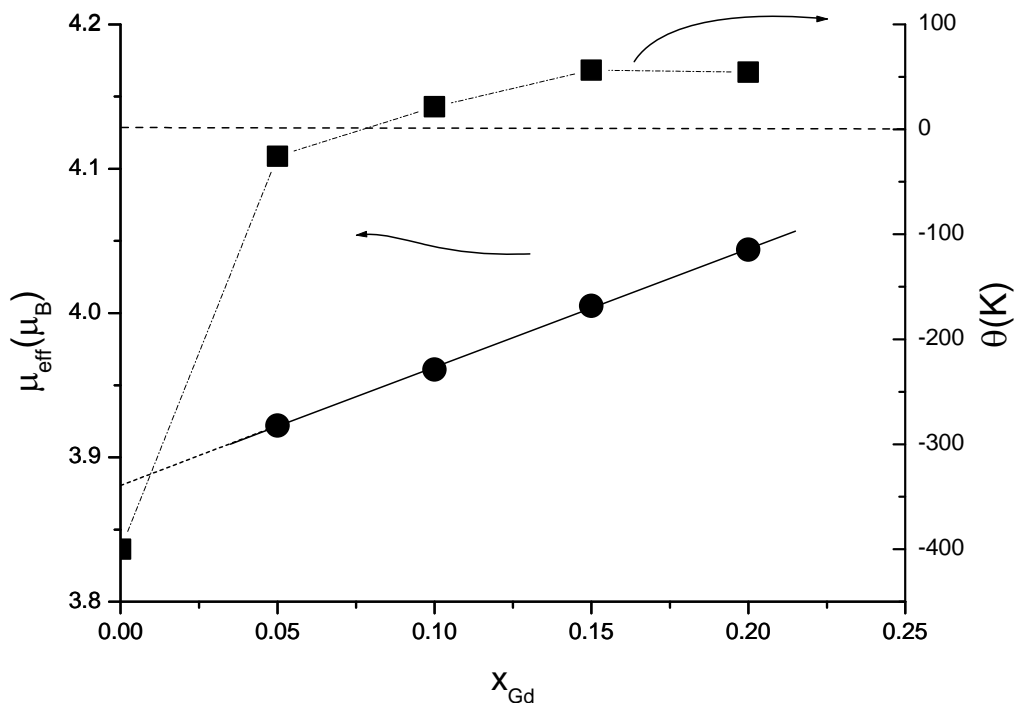


Слика 31. Температурна зависност  $Ca_{0.8}Gd_{0.2}MnO_3$  магнетизације (празни кругови), израчунати парамагнетни допринос  $Gd^{3+}$  јона (празни квадрати),  $M(T)$  после издвајања доприноса  $Gd^{3+}$  (пуна линија). Детаљ:  $M(T)$  при вишим температурама.

$M(T)$  плато на ниским температурама карактеристичан је за FM интеракцију, али смањење магнетизације, које настаје након одузимања

парамагнетног учешћа  $Gd^{3+}$ , показује да је и даље присутна AF интеракције, што је главни узрок за фрустрацију магнетних интеракција и настанак SG фазе.

Парамагнетно учешће  $Gd^{3+}$  на вишим температурама приказано је у додатку исте слике (празни квадрати), где су кориговане вредности магнетизације приказане пуном линијом. Ово учешће је важно узети у обзир када се подаци о магнетној осетљивости на високој температури унесу помоћу Кири-Вајсовог закона. На тај начин су добијени ефектни магнетни моменти  $\mu_{eff}$  и парамагнетна Кири-Вајсова температура  $\theta$ , приказани на слици 32.



Слика 32. Зависност концентрације од ефективног магнетног момента  $\mu_{eff}$  и Кири-Вајсове температуре  $\theta$  за  $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$  ( $\theta$  вредности за  $x = 0$  су преузети од Cullity & Stock, 2001).

Може се уочити да се  $\mu_{eff}$  повећава са концентрацијом  $Gd^{3+}$  јона  $x$ , и да се може представити линеарном зависношћу  $\mu_{eff}(x) = 0,82x + 3,88$  (пуна линија на слици 31.). Вредности  $3,88$  и  $4,70\mu_B$ , добијене екстраполацијом за  $x=0$  и  $1$ , у складу су са спинским вредностима магнетног момента  $3,87$  и  $4,90 \mu_B$  за  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$

јона. Учешће Mn јона са различитим валентним стањем у  $\mu_{eff}$  може да се израчуна из на основу израза:

$$\mu_{Mn^{3+,4+}}^2 = y\mu_{Mn^{3+}}^2 + (1-y)\mu_{Mn^{4+}}^2 \quad (22)$$

када је хемијска формула за ово једињење  $Ca_{1-x}Gd_xMn_{1-y}^{3+}Mn_y^{4+}O_3$ .

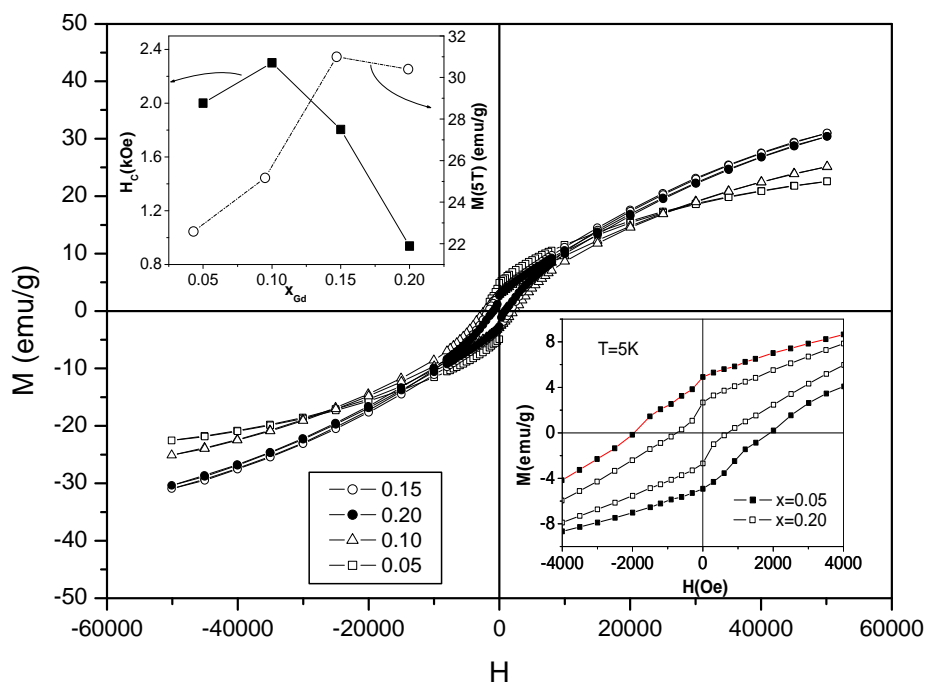
Вредности  $x$ , добијене из израза (22), показују да је однос  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  приближан односу  $Ca^{2+}/Gd^{3+}$ , што говори у корист добре стехиометрије, са могућим вишком кисеоника, не већим од  $\delta=0,04$ .

Иста слика показује да Кири-Вајсова температура почиње од негативне  $\theta$  вредности, која је карактеристична за антиферромагнетни  $CaMnO_3$  ( $x=0$ ) и достиже позитивну вредност за  $x>0,05$ . Слична  $\theta(x)$  зависност је нађена у  $Y_xCa_{1-x}MnO_3$  и  $La_xCa_{1-x}MnO_3$ , где парамагнетна Кири-Вајсова температура мења негативан знак у позитиван изнад одређене концентрације  $x$ . Такво понашање Кири-Вајсове температуре може да се објасни еволуцијом магнетне структуре услед електронског допирања. Експерименти дифракције неутрона на електронски допираним манганитима показали су еволуцију магнетне структуре. Чист  $CaMnO_3$  има магнетну структуру антиферромагнетног G типа, где су магнетни моменти на сваком суседном  $Mn^{4+}$  катјону поређани један наспрам другог. Како би се одржала електронеутралност, допирање  $Gd^{3+}$  на А кристалографским местима, доводи до стварања  $Mn^{3+}$  јона на В местима, стварајући манганите са мешаном валентношћу. Повећавањем концентрације  $x$ , магнетна структура G типа се постепено мења у антиферромагнетну фазу C типа. Овај тип магнетне структуре карактеришу једнодимензионални ланци паралелно поређаних Mn момената (FM) интеракција, док су суседни ланци антипаралелно оријентисани (AF интеракција). Из механизма двоструке измене између  $Mn^{3+}$  -  $Mn^{4+}$  настаје FM измена дуж ланаца која је кратког домета. Са друге стране, AF супер-измена, која се дешава између ланаца, је дугог домета. Увећавањем концентрације  $x$ , број  $Mn^{3+}$  јона се повећава и самим тим увећава могућност формирања FM кластера, који су дисперговани у AF матриксу. Последице овог процеса су пораст ефектног магнетног момента  $\mu_{eff}$  и позитивне вредности Кири-Вајсове температуре  $\theta$ .

Хистерезисне криве  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  на  $T=5\text{K}$ , су након одузимања учешћа парамагнетног  $\text{Gd}^{3+}$ , према једначини (22), приказане на слици 33. Може се видети да за  $T=5\text{K}$ , магнетизација није засићена чак ни за  $50\text{ kOe}$  због постојања антиферромагнетних интеракција. Идући од мање концентрације  $x$ , магнетизација од  $5\text{K}$  нагло расте, достижући максимум за  $x_{\text{max}}=0,15$ , а затим мало опада за  $0,20$  (додатак горе). Са друге стране, јачина коерцитивног поља достиже највишу вредност  $H_c=2300\text{ Oe}$  за  $x=0,10$ , а затим пада на  $750\text{ Oe}$  за  $x=0,20$ . Слично понашање  $M(x)$  и  $H_c(x)$  зависности примећено је у неким другим манганитима. Нпр., систематско проучавање поликристалних узорака  $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$ ), у широком распону  $x=0,02-0,25$ , показало је да све супстанце показују сличну зависност магнетних момената према концентрацији  $x$ , где је  $x_{\text{max}}=0,08$  за  $\text{La}$  и  $\text{Nd}$ ,  $0,10$  за  $\text{Gd}$ , и  $0,15$  за  $\text{Y}$  (Pena, et al., 2002). Изнад концентрације  $x_{\text{max}}$ , је примећено нагло смањење магнетних момената. Колико нам је познато, код наночестичних манганита, слично понашање је описано само за нанокристалини  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , где уместо оштрог максимума на одређеној концентрацији  $x_{\text{max}}$ , магнетизација показује широк максимум у распону концентрације од  $0,10$  до  $0,18$  (Mydosh, 1993).

Хистерезисне криве су такође мерене за поликристалини  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ , у распону концентрација  $x<0,10$  (Pena, et al., 2002). Као и у нашем случају, откривено је да су узорци са мањом концентрацијом лантана ( $x<0,06$ ) показали знатно већу јачину коерцитивног поља него узорак где је  $x=0,08$ .

Ова  $M(x)$  и  $H_c(x)$  зависност потврђује широко прихваћену претпоставку о постојању феромагнетних кластера у антиферромагнетној матрици. Претпоставља се да када је систем изложен обрнутом процесу магнетизације, да магнетни моменти који се налазе између AFM и FM регија ротирају али са повећаним отпором, због интеракције са AF матрицом, што доводи до ширења хистерезне петље (Pena, et al., 2002), тј. повећања  $H_c$ . Када се концентрација  $x$  повећава, број и величина FM кластера расте, што доводи до веће магнетизације, али, у исто време се ротација дешава уз мање отпора, што доводи до смањења јачине коерцитивног магнетног поља  $H_c$  (слика 33, додаци).

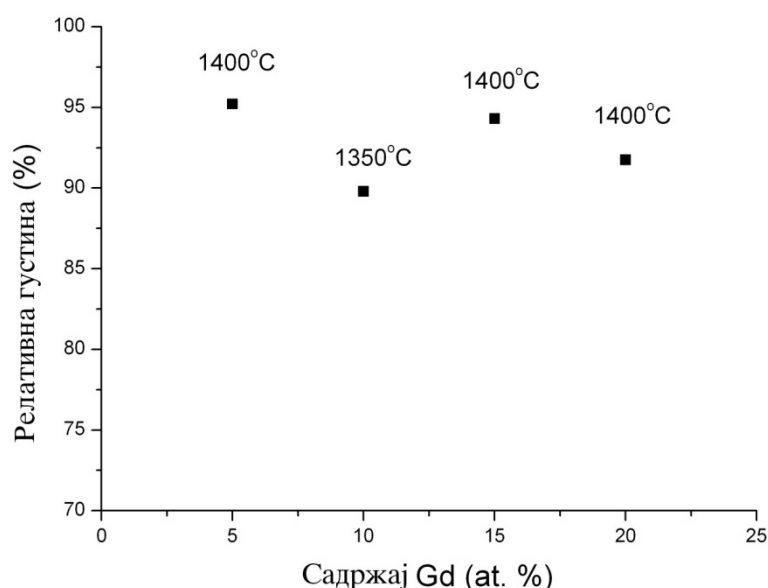


Слика 33. Хистерезисне криве  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  на 5К. Детаљи: доле за  $x = 0,05$  и  $0,20$ ; горе- коерцитивност тј. концентрација.

Магнетна мерења показала су да се са порастом концентрације  $x$ , повећава и магнетизација због образовања феромагнетних кластера у антиферомагнетном  $\text{CaMnO}_3$  матриксу.

#### 4.6. Испитивање густине и скупљања током синтеровања

Испитивани узорци  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) састава су били у облику калцинисаних наночестичних прахова када су под експерименталним условима компактирани. У циљу постизања што ниже температуре синтеровања, веће релативне густине узорака, а тиме и смањења трошкова њихове производње, узорци су униаксијално и изостатски пресовани. Да би се умањила могућност раслојавања испресака и деформисања током синтеровања, узорци су пресовани тако да им није додавано везиво. Експериментално су одређене оптималне температуре синтеровања и налазе се у опсегу од 1350 до 1450 °C (слика 34.).



Слика 34. Оптималне температуре синтеровања испресака састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )

Температура синтеровања на којој је постигнута највећа густина се назива оптималном и ти подаци се налазе у табели 10.

Гадолинијум показује значајан утицај на својства манганита, првенствено на морфологију и величину кристалита, док ови фактори пак, утичу на синтерабилност. Наиме, највероватније јонска дифузија има највећег удела у процесу згушњавања током синтеровања. Пошто на њу највише утиче морфологија почетног праха, разлика у јонским радијусима и дефекти у самој

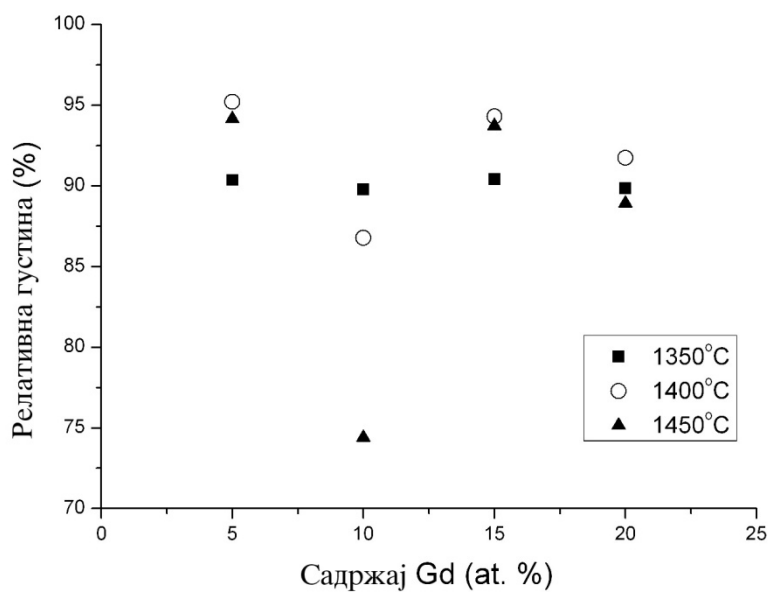
структури, може се повезати са тим да долази до смањивања брзине дифузије гадолинијума са повећањем његове концентрације.

Табела 10. Густине испресака пре и после синтеровања на оптималним температурама.

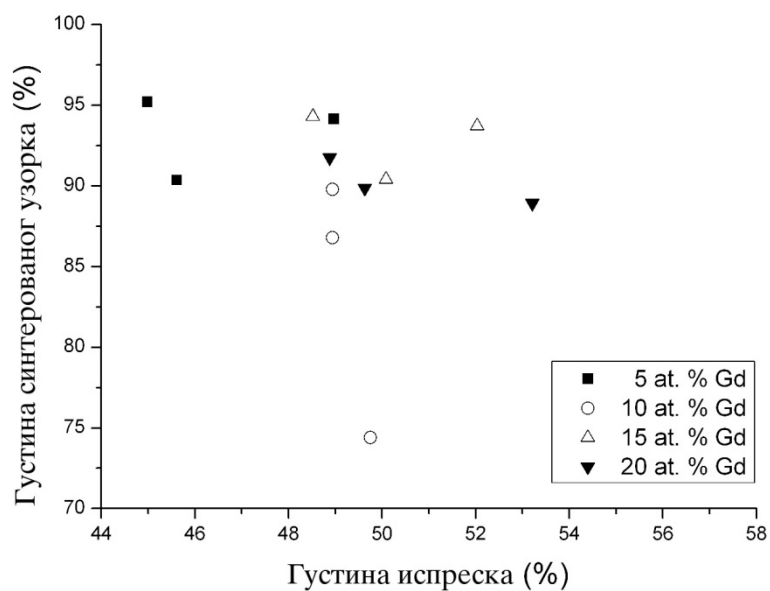
Састав	Теоријска густина [g/cm <sup>3</sup> ]	Густина испреска [g/cm <sup>3</sup> ]	Температура синтеровања [°C]	Густина након синтеровања [g/cm <sup>3</sup> ]	Приближавање теоријској густини након синтеровања [%]
Ca <sub>0,95</sub> Gd <sub>0,05</sub> MnO <sub>3</sub>	4,758	2,14	1400	4,53	95,208
Ca <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	4,945	2,42	1350	4,44	89,788
Ca <sub>0,85</sub> Gd <sub>0,15</sub> MnO <sub>3</sub>	5,132	2,49	1400	4,84	94,310
Ca <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>	5,319	2,60	1400	4,88	91,747

Разлика у јонским радијусима Ca<sup>2+</sup> (1,34 Å за КА=12 (Shannon, 1976)) и Gd<sup>3+</sup> (1,053 Å за КА=8 (Shannon, 1976)) утиче на процес згушњавања, јер брзина дифузије јона у чврстом раствору зависи од величине јонског радијуса. Јонски радијус Gd<sup>3+</sup> је мањи од Ca<sup>2+</sup> али је његова покретљивост у систему најмања услед веће релативне атомске масе. Па тако, иако јон са мањим радијусом неће се кретати брже, дифузија јона ће бити отежана, а крива синтеровања ће се померати ка вишим температурама.

Анализиран је утицај промене садржаја гадолинијума на денсификацију и раст честица код CaMnO<sub>3</sub> (слика 35), јер до сада нису били предмет проучавања. Утврђено је на основу мерења густине испресака након синтеровања, да се повећава густина узорака након синтеровања (слика 36.) али да генерално гледано, густина опада са повећањем садржаја гадолинијума у смеси, а такође се смањује и раст зрна. Добијене вредности густине након синтеровања нам указују да присуство гадолинијума утиче на пораст температуре синтеровања за CaMnO<sub>3</sub>.



Слика 35. Релативне густине испресака након оптималне температуре синтеровања.

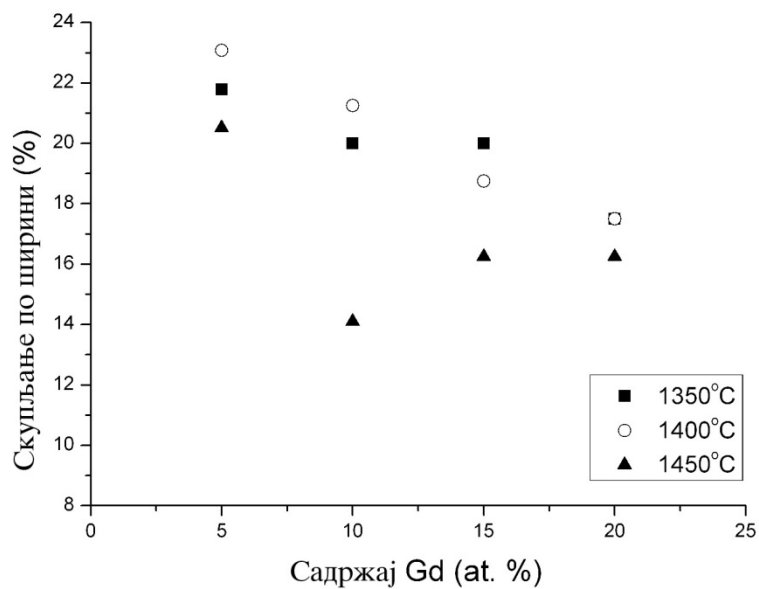


Слика 36. Густине испресака након синтеровања.

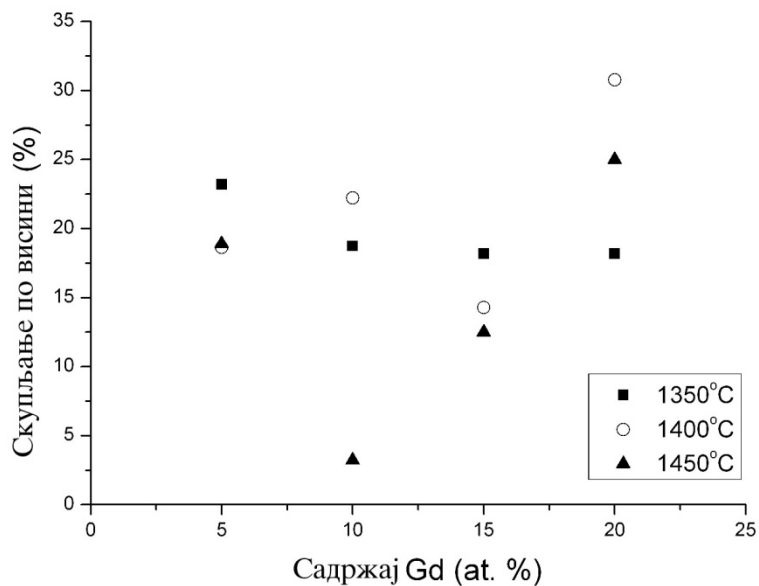
Током синтеровања цилиндричних испресака, дошло је до скупљања и у аксијалном ( $h$ ) и у радијаланом ( $r$ ) правцу. Из експерименталних података за  $h$  и  $r$ , израчунат је проценат скупљања сваког од узорака по радијусу (слика 37.), висини



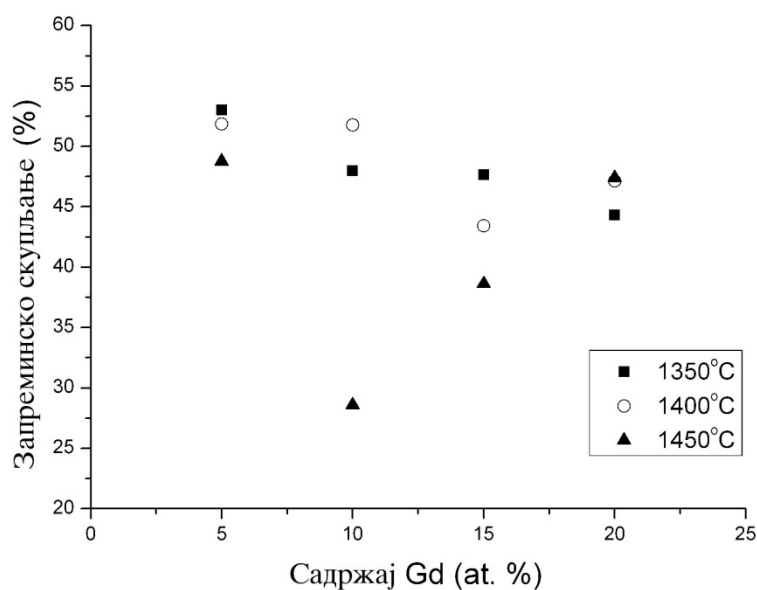
(слика 38) и запремини (слика 39). Те вредности скупљања су даље коришћене ради праћења понашања узорака током синтеровања (табела 11).



Слика 37. Скупљање испресака по ширини након синтеровања.



Слика 38. Скупљање испресака по висини након синтеровања.



Слика 39. Запреминско скупљање испресака након синтеровања.

Анизотропија контракције је првенствено условљена чињеницом да прахови приликом пресовања не попуњавају простор ефикасно. Локални распоред честица праха у близини зида суда изазива суд који држи прах и биће другачији од оног у унутрашњости испреска. Поред тога, делови ближи површини суда имају мање густине, тако да зид суда утиче и на мерење густине. Од геометрије суда и начина пресовања зависи расподела густина у испреску (Gotoh, et al., 1978).

Међучестично трење које потиче од неуједначености површине честице се повећава са смањењем величина честица. Ако је површина хрпава, честице се теже пакују. Поред тога слаба сила Ван дер Валсово привлачење ће допринети агломерацији. Агломерацијом је паковање честица онемогућено и мање честице ће имати мању густину паковања.

Током синтеровања се одиграва пренос масе дифузионим механизмима. Том приликом долази до повећања запреминске тежине као последице анихилације ваканција, при чему ваканције дифундују од унутрашњих пора ка границама зрна. Скупљање и повећање запреминске тежине материјала настаје услед уклањања ваканција на границама зрна. С тим у вези је примећено да на повећање брзине синтеровања позитивно утиче мала количина додатка у виду гадолинијума.

На оптималној температури синтеровања која је добијена експерименталним путем се опажа најизраженије скупљање сваког од узорка по радијусу, висини и запремини такође, густина опада са повећањем садржаја гадолинијума у смеси, а и раст зрна је смањен. Анизотропија контракције је евидентна и јавља се као последица агломерације честица, њихове наночестичне природе и начина пресовања.

На синтеровање оксида двовалентних катјона не утичу позитивно сви вишевалентни катјони. Дакле, не може се говорити о једнозначном дејству одређеног типа катјона на синтеровање оксида двовалентног катјона.

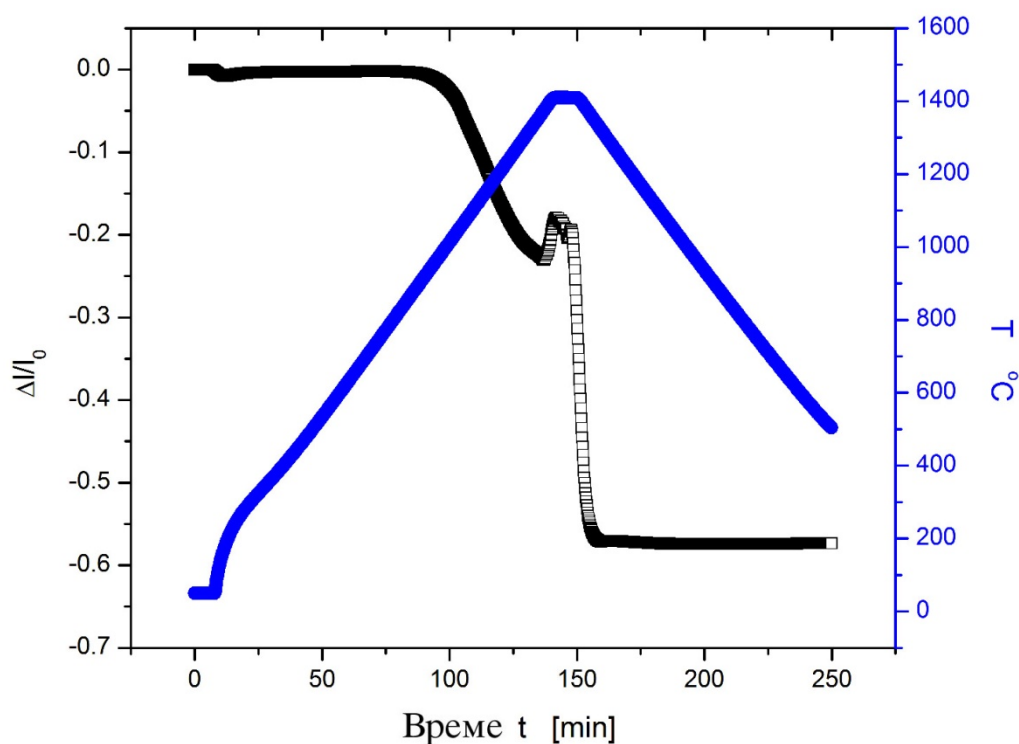
Синтеровање манганита је сложен, тешко објашњив процес с обзиром да на њега утичу многи параметри, на шта нам указују добијени резултати.

Табела 11. Димензије испресака пре, и скупљање после синтеровања на експериментално одређеним температурама.

Састав (теоријска густина)	$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ 4,758 g/cm <sup>3</sup>			$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ 4,945 g/cm <sup>3</sup>			$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ 5,132 g/cm <sup>3</sup>			$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ 5,319 g/cm <sup>3</sup>		
Пречник [mm]	7,8	7,8	7,8	8,0	8,0	7,8	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Висина [mm]	5,6	5,9	3,7	3,2	3,6	3,1	2,2	0,7	0,8	2,2	1,3	0,4
Тежина узорка [g]	0,5978	0,6563	0,4837	0,4294	0,4414	0,4160	0,2885	0,1814	0,1250	0,3121	0,1957	0,1066
Густина узорка [g/cm <sup>3</sup> ]	2,17	2,14	2,33	2,42	2,42	2,46	2,57	2,49	2,67	2,64	2,60	2,83
Релативна густина (у односу на теоријску густину) [%]	45,61	44,98	48,97	48,94	48,94	49,75	50,08	48,52	52,03	49,63	48,88	53,21
Температура синтеровања [°C]	1350	1400	1450	1350	1400	1450	1350	1400	1450	1350	1400	1450
Пречник након синтеровања [mm]	6,1	6,0	6,2	6,4	6,3	6,7	6,4	6,5	6,7	6,6	6,6	6,7
Висина након синтеровања [mm]	4,3	4,8	3,0	2,6	2,8	3,0	1,8	0,6	0,7	1,8	0,9	0,3
Тежина узорка након синтеровања [g]	0,5646	0,6213	0,4300	0,3971	0,4023	0,3517	0,2826	0,1749	0,1214	0,3039	0,1919	0,1041
Густина узорка након синтеровања [g/cm <sup>3</sup> ]	4,30	4,53	4,48	4,44	4,29	3,68	4,64	4,84	4,81	4,78	4,88	4,73
Релативна густина (у односу на теоријску густину) [%]	90,37	95,21	94,16	89,79	86,79	74,40	90,41	94,31	93,73	89,87	91,75	88,93
Скупљање по ширини [%]	21,79	23,08	20,51	20,00	21,25	14,10	20,00	18,75	16,25	17,50	17,50	16,25
Скупљање по висини [%]	23,21	18,64	18,91	18,75	22,22	3,23	18,18	14,29	12,50	18,18	30,77	25,00
Запреминско скупљање [%]	53,01	51,86	48,77	48,00	51,77	28,59	47,64	43,42	38,63	44,31	47,12	47,40

#### 4.6.1. Дилатометријска мерења

Дилатометријска мерења су рађена у циљу потврде оптималне температуре синтеровања. Током синтеровања, снимано је скупљање цилиндричних испресака у аксиалном ( $h$ ) и радијалном правцу ( $d$ ). Међутим, током самог снимања плочица од алумине је на температури преко 1400 °C почела да реагује са испитиваним узорком. Из тог разлога је добијена дилатометријска крива (слика 40) али не и резултати везани за проценат скупљања испитиваног узорка по висини и дијаметру



Слика 40. Релативна дилатација у функцији времена за брзину грејања 10 °C/min (црна крива) и промена температуре до 1450 °C са временом (плава крива) цилиндричног испресака састава  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ .

Помоћу дилатометријске криве одређене су три температуре на којима испитивани узорак показује значајне промене. На 990 °C долази до кристализације посматраног узорка (што је потврђено и ДТА анализом), на 1360 °C започиње сакупљање, а на 1410 °C узорак је синтерован и показује највећу густину (табела 12).

Табела 12. Густине испресака састава  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$  пре и после синтеровања на дилатометријски одређеним температурама.

Састав	Теоријска густина $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Густина испреска $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Температура синтеровања $[\text{°C}]$	Густина након синтеровања $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Приближавање теоријској густини након синтеровања [%]
$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$	4,758	2,14	990	2,56	53,804
		2,42	1360	4,23	88,903
		2,49	1410	4,38	92,055

На основу резултата добијених експерименталним путем, а приказаним у табели 13, може се закључити да до температуре од  $990\text{ °C}$  узорак не трпи значајне промене у смислу скупљања али да му се густина повећава с обзиром да у том температурном интервалу кристалише. Густина узорка ће даље утицати на брзину скупљања. Значајне промене у погледу скупљања испитиваног узорка по висини и дијаметру, односно његовој запремини, се одигравају тек наком  $1360\text{ °C}$  када се узорак скупи чак 50% од своје укупне запремине, а повећањем температуре до  $1410\text{ °C}$  долази до ширења узорка у висину и започиње раст зрна.

Наведени резултати указују на сложено понашање узорка током синтеровања услед присуства мале концентрације гадолинијума. Компактирани узорци нису пуцали или се раслојавали током процеса синтеровања.

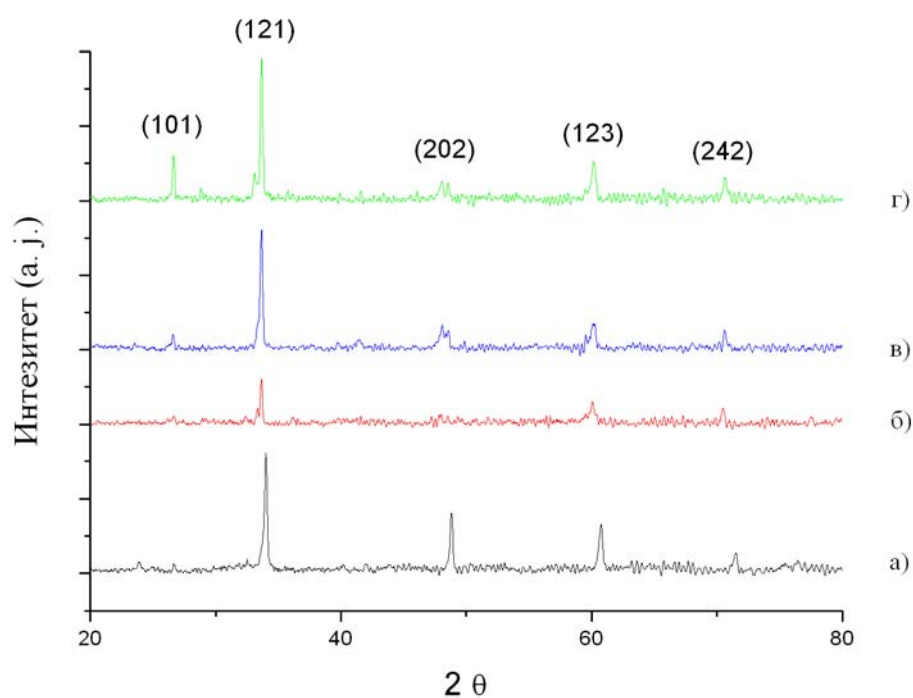
Табела 13. Димензије испресака  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$  пре, и скупљање после синтеровања на експериментално одређеним температурама.

Састав (теоријска густина)	$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ 4,758 g/cm <sup>3</sup>		
Пречник [mm]	8,0	8,0	8,0
Висина [mm]	2,6	2,7	2,4
Тежина узорка [g]	0,3098	0,3147	0,2959
Густина узорка [g/cm <sup>3</sup> ]	2,14	2,42	2,49
Релативна густина (у односу на теоријску густину) [%]	44,98	50,86	52,33
Температура синтеровања [°C]	990	1360	1410
Пречник након синтеровања [mm]	7,7	6,4	6,3
Висина након синтеровања [mm]	2,6	2,1	2,0
Тежина узорка након синтеровања [g]	0,3232	0,3077	0,2881
Густина узорка након синтеровања [g/cm <sup>3</sup> ]	2,56	4,23	4,38
Релативна густина (у односу на теоријску густину) [%]	53,80	88,90	92,06
Скупљање по ширини [%]	3,75	20,00	21,25
Скупљање по висини [%]	0,00	22,22	16,67
Запреминско скупљање [%]	7,36	50,22	48,32

#### 4.7. Рендгенска дифракциона анализа синтерованих узорака

На основу резултата рендгенске анализе праха узорака хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ), који су добијени након синтеровања, потврђен је завршетак реакције и једнофазност узорака. Методом рендгенске дифракције праха одређен је фазни састав испитиваних узорака. Утврђено је да су у узорцима присутне перовскитске фазе хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).

Репрезентативни дифрактограми за узорке  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) дати су на слици 41.



Слика 41. Рендгенски дифрактограми синтерованих прахова хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ), а)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ; б)  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ; в)  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ; г)  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

Поређењем рендгенских дијаграма праха испитиваних фаза може се уочити мала разлика у ширини дифракционих линија, као и померање пикова ка мањим угловима. Промена ширине дифракционих линија и угла  $2\theta$  је вероватно последица повећања садржаја гадолинијума у узорцима. На основу података за  $d$ -вредности и углове  $2\theta$  из базе података ЈЦПДС, број картица 03-0830,24-0508, 24-



0430, добијено је добро слагање када се упореде експериментални и израчунати дифрактограми калцинисаних и синтерованих узорака.

У табели 14. су представљене вредности за параметре и запремину јединичне ћелије калцинисаних и синтерованих узорака састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ .

Табела 14. Параметри и запремина јединичне ћелије калцинисаних и синтерованих узорака добијени коришћењем програма Powder Cell ([http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html))

Узорак		$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$		$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$	
Начини припреме узорка		калцинисан	синтерован	калцинисан	синтерован	калцинисан	синтерован	калцинисан	синтерован
Параметри јединичне ћелије (Å)	<i>a</i>	5,2839	5,2797	5,3216	5,2998	5,3200	5,2928	5,3175	5,3009
	<i>b</i>	7,4625	7,4646	7,4683	7,4765	7,4343	7,4817	7,4446	7,4607
	<i>c</i>	5,2967	5,3088	5,2904	5,3073	5,2637	5,3356	5,2755	5,2281
Запремина јединичне ћелије (Å <sup>3</sup> )	<i>V</i>	207,67	209,22	210,26	210,30	208,18	211,29	208,84	206,76

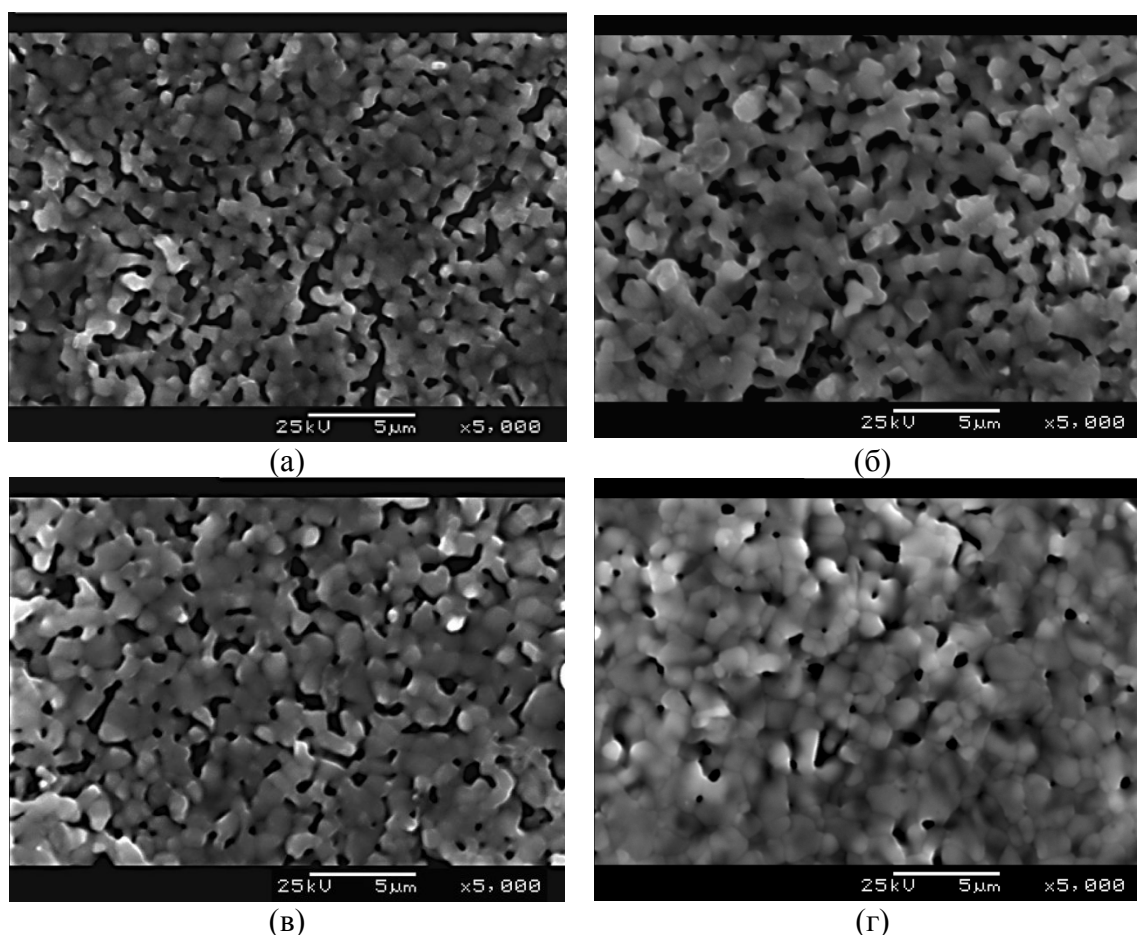
Поређењем параметара решетке калцинисаних и синтерованих узорака састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ , уочава се да се вредности за параметар *a* синтерованих узорака смањују у односу на вредности за параметар *a* калцинисаних узорака, док се са повећањем садржаја гадолинијума, вредности за параметре *b* и *c* повећавају. Вредности за запремину јединичне ћелије се повећавају са повећањем садржаја Gd, што се може приписати смањењу просечне валенце мангана у овим једињењима. Приметан је благи пораст запремине јединичних ћелија узорака након синтеровања. Одступање је константовано једино код једињења са 20% Gd, тачније параметар *c* синтерованог узорка је мањи од калцинисаног, а тиме је и запремина јединичне ћелије синтерованог узорка мања од калцинисаног.

Дакле, можемо да констатујемо да је дошло до деформација у перовскитској структури услед дефицита катјона у положајима А или В или анјона кисеоника што је честа појава када су у питању перовскити са мешаном валентношћу. Мале промене у величини параметара јединичне ћелије би поред присуства кисеоничних ваканција могле да буду и резултат наночестичне природе испитиваних прахова.

#### 4.8. Микроструктура синтерованих узорака

СЕМ анализа је рађена на узорцима који су синтеровани на температурама од 1300 °C и 1400 °C и временском задржавању од 15 min. Тада су формирана заобљена, полиедарска зрна агломерисаног праха.

На температури од 1300 °C поре су неправилне, издужене, каналасте, међусобно спојене, а понекад и изоловане. Елипсоидног су облика у границама зрна и сферне или полиедарске унутар зрна. Величине пора су 0,2-2  $\mu\text{m}$ , а зрна од 0,3 до 2  $\mu\text{m}$  (слика 42.).

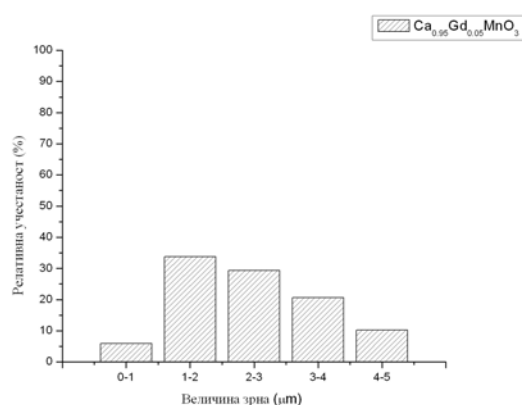
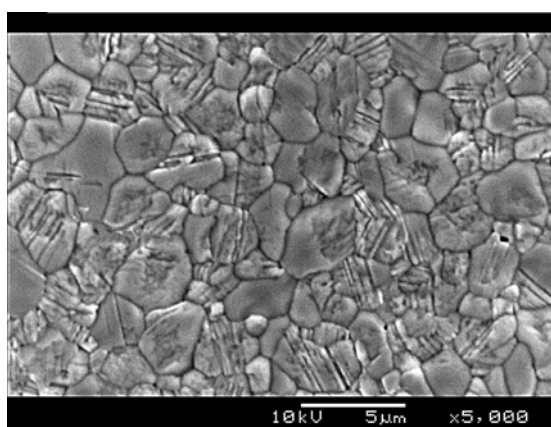


Слика 42. СЕМ фотографије  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) синтерованих прахова на температури од 1300 °C, идући редом од а) до г)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

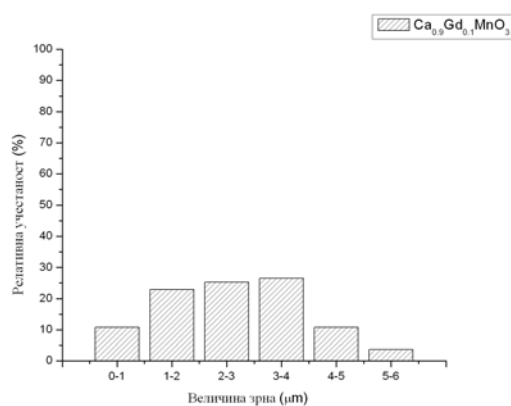
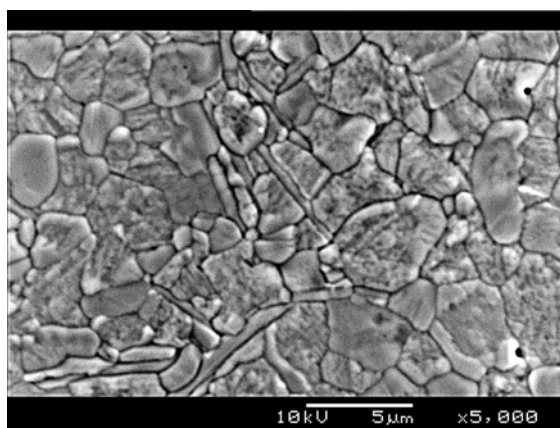
На температури од 1400 °C јасно се уочавају зрна синтерованих узорака која су већа од зрна насталих приликом синтеровања на температури од 1300 °C. Пораст зрна је израженији. Микрографије показују релативно густу

микроструктуру мале порозности (слика 43.), за разлику од микрографија добијених узорака на нижој температури синтеровања (слика 42.) код којих је порозност заступљенија. Уочава се нехомогена и широка расподела величине зрна са измереним вредностима у опсегу од 0,15 - 6,74  $\mu\text{m}$ . Хистограми конструисани на основу вредности величине зрна показују да су најзаступљенија зрна од 1-2  $\mu\text{m}$  и да се са повећањем удела гадолинијума, повећава број спорадично и насумично распоређених полиедарских, великих зрна, величине од 5 до преко 6  $\mu\text{m}$ . Поре су претежно полиедарског облика, ретко издужене, неправилне и слабо заступљене.

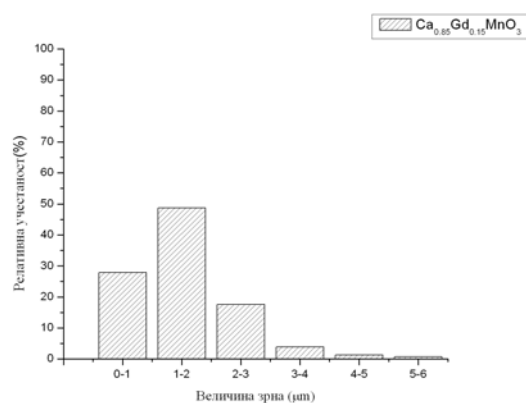
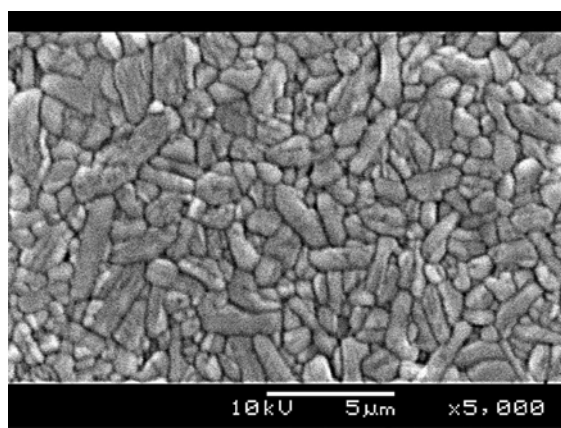
Подизањем температуре при истом времену синтеровања напредује и хомогеност микроструктуре упоредо са завршетком денсификације. Утицај допанта на величину честица готово да није уочен.



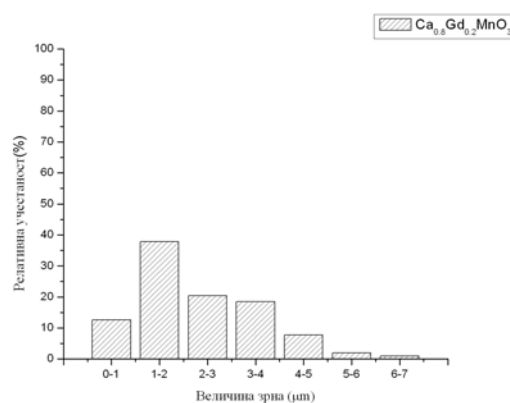
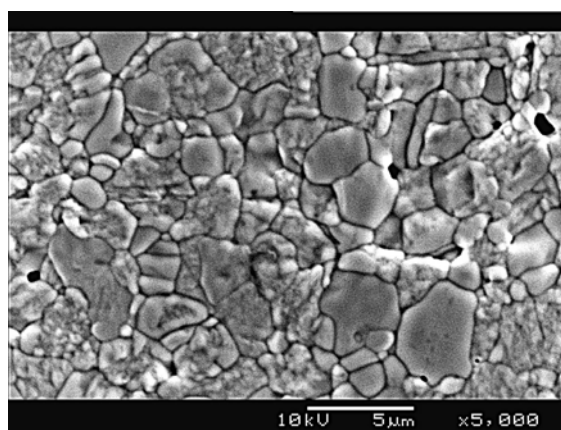
(a)



(б)



(В)



(Г)

Слика 43. СЕМ фотографије  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) синтерованих прахова на температури од  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  и расподела величина честица на њима, идући редом од а) до г)  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .

Међутим, оно што се посебно опажа на приказаним микрографијама је један од типова доменске конфигурације. Паралелне линије по зрнима представљају  $90^\circ$  доменске зидове, који раздвајају области које су различито поларисане. Изражене, уочљиве доменске структуре могу да се сагледају на слици број 43а. Овим микрографијама се доказује фeroелектрична природа испитиваних узорака.

Напрезања која се јављају у унутрашњости  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) зрна као последица процеса синтеровања су смањена присуством  $90^\circ$  домена. На границама неких зрна изостају домени. Образована је специфична

структура зрна састављена од језгра које чини фeroелектрична област са доменима и омотачем (граница зрна) који представља паралектричну област (Oh, et al., 1994). У појединим зрнима изостају домени указујући нам на могућност образовања других фаза током процеса синтеровања али је та могућност одбачена, јер рендгенском структурном анализом синтерованих узорака није потврђено присуство ни једне друге фазе осим испитиване.

Дабровски (Dabrowski et al., 2003) тврди да се услед структурног прелаза од ромбичне у тесералну симетрију код  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  система, директно образују кисеоничне ваканције. На основу ове хипотезе, Бохер (Bocher et al., 2009) предлаже механизам који се односи на структурне прелазе и термалну редуцију. С једне стране, границе домена нестају услед структурног прелаза у тесералну симетрију. С друге стране, на границама домена може да дође до одпуштања мале количине кисеоника. Дакле, појава кисеоничних ваканција на границама домена и образовање ромбичне структуре испитиваног система могу бити у међузависном положају.

Микроструктурном и морфолошком анализом је потврђен пораст величине честица након синтеровања, као последица тежње наночестичних прахова за формирањем агломерата (Ferkel & Hellmig, 1999.) и фeroелектрична природа испитиваних узорака.

#### 4.9. Механичка својства: Тврдоћа

Материјали треба да задовоље одговарајуће услове и својства како би били применљиви. У литератури није пронађен ни један, чак ни приближан, резултат везан за тврдоћу овога система, што нас је подстакло да исте и прикажемо.

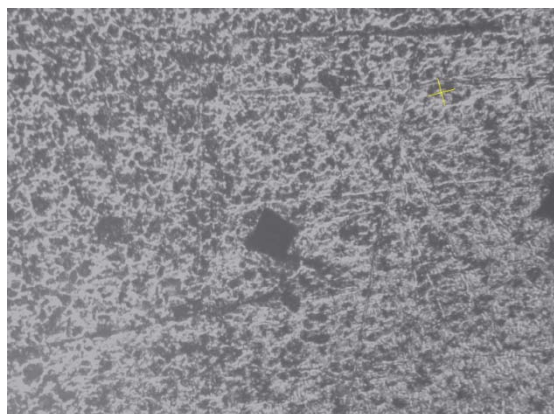
На основу промене површине отисака дијамантске пирамиде добијене су вредности тврдоће по Викерсу приказане у табели 15. Вредности тврдоће по Викерсу су у опсегу од 731,04 до 772,74 МПа. Показало се да највећу тврдоћу показује једињење допирано са 10% гадолинијума, док најнижу вредност има једињење допирано са 15% гадолинијума.

Резултати указују да тврдоћа система  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) није условљена количном допираног гадолинијума. Неправилан отисак дијамантске пирамиде указује на хетерогеност материјала и анизотропију средине. Такође, може бити узрок грешке при мерењу с обзиром да није установљена било каква зависност, без обзира на број мерења.

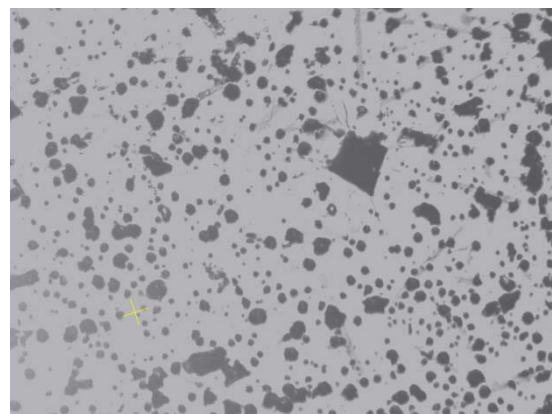
Табела 15. Тврдоћа по Викерсу синтерованих испресака на оптималним температурама (1400 °C/15min).

Састав	Тврдоћа по Викерсу ( $H_V$ [МПа])
$\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$	733,06
$\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$	772,74
$\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$	731,04
$\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$	763,04

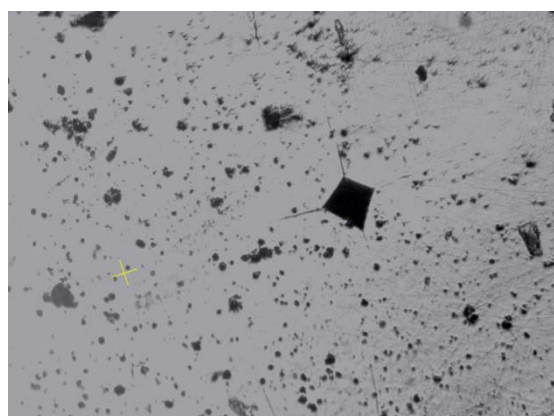
На слици 44. приказане су промене површина отисака дијамантске пирамиде на испресцима састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).



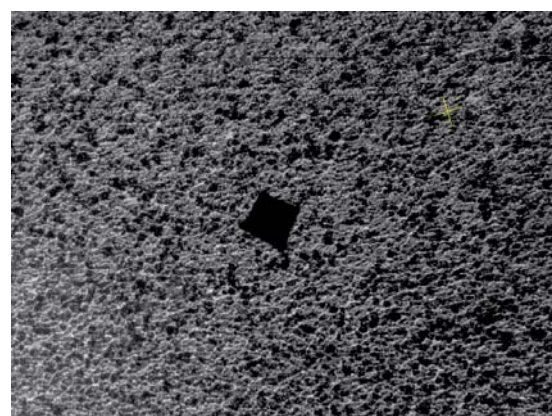
(a)  
 $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$



(б)  
 $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$



(в)  
 $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$



(г)  
 $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$

Слика 44. Промена површине отисака дијамантске пирамиде на испресцима састава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ )



## 5. ЗАКЉУЧАК

У овом раду су приказани оригинални резултати испитивања структурних, микроструктурних и магнетних својстава наночестичних узорака  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ ;  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$  и  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ . Детаљном анализом и карактеризацијом може следеће да се закључи:

1. Установљено је који су одговарајући прекурсори подесни за добијање чистих нано прахова манганита са перовскитском структуром, као и монофазних чврстих раствора са перовскитском структуром где је вариран катјонски и анјонски састав у оксинитриду. Испитан је различити однос прекурсора, који дају наночестичне прахове и имају мали губитак при реакцијама.
2. Утврђено је да помоћу модификоване глицин нитратне процедуре (MGNP), могу да се формирају наноструктурни чврсти раствори са номиналним смешама  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ , ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ).
3. Хемијском анализом је потврђен номинални састав са прецизношћу мерења за сва три елемента Ca, Gd и Mn мањом од 5%.
4. Методом рендгенске дифракције праха је утврђено да су у узорцима присутне перовскитске фазе хемијске формуле  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) и да су сви посматрани узорци монофазни, да имају ромбичну перовскитску структуру и да припадају *Pnma* (62) просторној групи.
5. Ритвелдовом методом је утврђено да се честице синтетисаних прахова  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) налазе у нанометарском опсегу са средњом величином од 24 до 35 nm.

6. Утацњавањем структуре Ритвелдовом методом је утврђено да са повећањем садржаја Gd долази до пораста параметра јединичне ћелије и то 209,03(3) за узорак  $\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{MnO}_3$ , 209,84(7) за узорак  $\text{Ca}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnO}_3$ , 210,81(6) за узорак  $\text{Ca}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{MnO}_3$  и 210,84(7) за узорак  $\text{Ca}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{MnO}_3$ .
7. У систему  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) је дошло до дисторзије структуре. Констатовали смо октаедарско нагињање. Октаедри допираних узорака су искривљени и ширење није подједнако у сва три правца што је резултат повећања Gd у структури.
8. Величине кристалита испитиваних чврстих раствора су нанодимензионе са просечном величином до 35 nm, што је показала микроструктурна анализа. Перовскит са најмањом количином гадолинијума показује минимално микронапрезање и минималну величину кристалита.
9. На основу резултата добијених диференцијално термијском анализом је закључено да се  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) узорци могу описати кроз три главна стадијума разлагања и да треба да се калцинишу у температурном распону од 900 °C до 960 °C 10 min.
10. Скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) је показано да сви калцинисани нанопрахови имају велику тежњу ка агломерацији, због својих димензија и велике специфичне површине.
11. Семиквантитативна хемијска анализа ЕДС методом је потврдила елементарни састав Ca, Gd, Mn и O и да прах нема других нечистоћа.
12. Утврђено је да се на ниским температурама магнетизација повећава са порастом концентрације Gd и достиже максимум за  $x=0,15$ , а затим се смањује за  $x=0,20$ , због образовања феромагнетних кластера у

антиферомагнетном  $\text{CaMnO}_3$  матриксу. Повећавањем концентрације гадолинијума, магнетна структура G типа се постепено мења у антиферомагнетну фазу C типа.

13. Одређене су оптималне температуре синтеровања и налазе се у опсегу од 1350 до 1450 °C. Присуство гадолинијума утиче на пораст температуре синтеровања за  $\text{CaMnO}_3$ .
14. Дилатометријском анализом су одређене три температуре на којима испитивани узорак показује значајне промене. На 990 °C долази до кристализације посматраног узорка, на 1360 °C започиње скупљање, а на 1410 °C узорак је синтерован и показује највећу густину.
15. Утврђено је да су узорци након синтеровања задржали исту запремину јединичне ћелије и исти систем у коме кристалишу.
16. Микроструктурном и морфолошком анализом је потврђен пораст величине честица након синтеровања, као последица тежње наночестичних прахова за формирањем агломерата и фeroелектрична природа испитиваних узорака.
17. Тврдоћа система  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) није условљена количином допираног гадолинијума.
18. Пресудан утицај на стварање перовскита система  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) и испољавање њихових специфичних својстава има концентрација допирајућег катјона-гадолинијума, редукција мангана и присуство ваканција.
19. Добијен је нанопрах који по својој структури (кристалиничност и монофазност) и величини честица, може бити конкурентан

материјалима који се традиционално добијају класичним поступцима у чврстој фази.

20. Има комерцијални значај као основа за нове технологије за магнетне материјале.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- 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  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ : double exchange versus superexchange*. J. Phys.: Condens. Matter 15, 249-258.
- Anderson, P. W., Hasegawa, H. (1955): *Considerations on Double Exchange*. Phys. Rev. Vol. 100, No. 2, 675-681.
- Bakken, E., Norby, T., Stolen, S. (2004): *Nonstoichiometry and reductive decomposition of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* . Solid State Ionics 176, 217-223.
- Birol, T., Benedek, N. A., Das, H., Wysocki, A. L., Mulder, A. T., Abbett, B. M., Smith, E. H., Ghosh, S., Fennie, C. J. (2012): *The magnetoelectric effect in transition metal oxides: Insights and the rational design of new materials from first principles*. Current Opinion in Solid State and Materials Science Vol. 16, No. 5, 227-242
- Bocher L., Aguirre M. H., Robert R., Logvinovich D., Bakardjieva S., Hejtmanek J., Weidenkaff A. (2009): *High-temperature stability, structure and thermoelectric properties of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  phases*, Acta Materialia 57, 5667-5680.
- Bose, E., Karmakar, S., Chaudhuri, B. K., Pal, S., Martin, C., Hébert, S., Maignan, A. (2007): *Correlation of structural, magnetic and transport properties with the tolerance factor in a low-doped  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , ( $0 \leq x \leq 0.125$ ) system: cross-over from Mott to Shklovskii-Efros variable range hopping conduction*, Journal Of Physics: Condensed Matter 19, 266218 (13pp).
- Bošković, S.B., Matović, B. Z., Vlajić, M. D., Krstić, V. D. (2007): *Modified glycine nitrate procedure (MGNP) for the synthesis of SOFC nanopowders*, Ceramics International, 33, 89-93.
- Bošković, S., Đurović, D., Dohčević-Mitrović, Z., Popović, Z., Zinkevich, M., Aldinger, F. (2005): *Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC)*, Journal of Power Sources, 145, 237-242.
- Briáttico, 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, No. 21, 14020-14023.
- Cao, G. (2004): *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London
- 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 [1-2], 6-12.

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

Cong, L., He, T., Ji, Y., Guan, P., Huang, Y., Su, W. (2003): *Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$  by glycine-nitrate combustion method*, Journal Of Alloys And Compounds, 348 [1-2], 325-331.

Cullity, B.D., Stock, S.R. (2001): *Elements of X-ray Diffraction*, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice-Hall Inc., pp.167–171.

Dagotto, E. (2002): *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds*, ed. by M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing and H.-J. Queisser in Springer series in solid-state sciences 136; Springer-Verlag, Berlin.

Dagotto, E., Burgy, J., Moreo, A. (2003): *Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: Lessons for the cuprates?* Solid State Commun., 126, 9-22.

Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A. (2001): *Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation*, Physics Reports 344, 1-153.

de Gennes, P.G. (1960): *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*. Phys. Rev. Vol. 118, No. 1, 141-154.

Dabrowski, B., Chmaissem, O., Mais, J., Kolesnik, S., Jorgensen, J.D., Short, S. (2003): *Tolerance factor rules for  $Sr_{1-x-y}Ca_xBa_yMnO_3$  perovskites*, Journal of Solid State Chemistry 170, 154–164.

Dynes, R.C. (1994): *The Order Parameter Of High Tc Superconductors; Experimental Probes*, Solid State Communications, Vol. 92, Nos I-2, pp. 53-62.

Ekambaram, S., Patil, KC (1995): *Rapid Synthesis And Properties Of  $FeVO_4$ ,  $AlVO_4$ ,  $YVO_4$ , And  $Eu^{3+}$ -Doped  $YVO_4$* , Journal Of Alloys And Compounds, 217 (1). 104-107.

Ekambaram, S., Patil, K. C., Maaza, M. (2005): *Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach*, Journal Of Alloys And Compounds, 393, 81–92.

Ettarh, C., Galwey, A.K. (1995): *Thermal analysis of anhydrous mixtures of calcium nitrate and selected metal oxides*, Thermochemica Acta, 261, 125-139.

Fan, X.J., Koinuma, H., Hasegawa, T. (2003): *Ferromagnetic correlation and metallic behaviour in slightly electron-doped antiferromagnetic  $CaMnO_3$* , Physica B 329, 723-724.

Fedors, R.F., Landel, R.F. (1979): *Effect of Surface Adsorption on the Packing of Particles*, Powder. Technology, Vol. 23, pp. 219-223.

- Ferkel H., Hellmig R.J. (1999): *Effects of nanopowders deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramics green body and their sintering behavior*, NanoStructured Materials, Vol. 11, No. 5, pp. 617–622.
- Glazer, A. M. (1975): *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*. Acta Cryst. A31, 756-762.
- Goldschmidt, V. M. (1926): *Die Gesetze der Krystallochemie*. Naturwissenschaften, 14, 477±485.
- Goodenough, J. B. (2004): *Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites*. Rep. Prog. Phys. 67, 1915-1993.
- Gotoh, K., Jodrey, W. S., Tory, E. M. (1978): *Variation in the Local Packing Density Near the Wall of a Randomly Packed Bed of Equal Spheres*, Powder Technology, 20, 257-260.
- Hagemuller, P. (ed.) (1992): *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Academic Press, New York, 7.
- Haertling, G. H. (1999): *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, Journal of the American Ceramic Society, Volume 82, Issue (4), pp. 797-818.
- Howard, C. J., Stokes, H. T. (1998): *Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites*. Acta Cryst. B54, 782-789.
- Hwang, C.C., Wu, T.Y. (2004): *Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants—influence of reactant composition*, Journal of Materials Science 39, 6111- 6115.
- Jain, S.R., Adiga, K.C., Pai V.R. (1981): *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidiser mixtures*, Combust Flame 40, 71–79.
- Jolivet, J.P., Henry, M., Livage, J. (2000): *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, Wiley, New York
- Jona, F., Shirane, G. (1993): *Ferroelectric crystal*, Dover Publications, INC., New York
- Jortner J., Rao C.N.R. (2002): *Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions*, Pure and Applied Chemistry, 74, 1491–1506.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Ullmann, D. R. (1976): *Introduction to Ceramics*. Second Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Kingsley, J.J., Patil, K.C. (1988): *A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials*, Mater Lett 6, 427–432.

- Kingsley, J.J., Suresh, K., Patil, K.C. (1990): *Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates*, J. Mat. Sci. 25, 1305-1312.
- Klabunde, K. J. (2001): *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York.
- Klabunde, K.J., Mohs, C. (1998): *Nanoparticles and Nanostructured Materials, In Chemistry of Advanced Materials. An Overview*; Interrante, L. V., Hampden-Smith, M.J., Eds.; Wiley – VCH: New York, 7, 271–327.
- Kostić-Pulek, A., Marinković, S., Tomanec, R., Logar, M. (1994): *The influence of magnesium chloride concentration in the liquid phase on the hydrothermal dehydration of gypsum*, Ceram.-Silik. 38, 173-177.
- Krishnamoorthy, C., Sethupathi, K., Sankaranarayanan, V., Nirmala, R., Malik, S.K. (2007): *Magnetic and magnetotransport properties of Ce doped nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub>*, Journal of Alloys and Compounds 438, 1–7.
- Kubo, K., Ohata, N. (1972): *A Quantum Theory of Double Exchange. I*. Journal of The Physical Society of Japan, Vol. 33, No.1, 21-32
- Leslie-Pelecky, D. L. and Rieke, R. D. (1996): *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*, Chem. Mater., 8 (8), 1770-1783.
- Li, K., Zhu, X.L., Liu, X.Q., Chen, X.M. (2012): *Relaxor ferroelectric characteristics of Ba<sub>3</sub>LaTi<sub>3</sub>Nb<sub>7</sub>O<sub>30</sub> tungsten bronze ceramics*, Applied Physics Letters, Vol. 100, Issue 1, p. 012902-012905.
- 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.
- Mahata, T., Das, G., Mishra, R.K., Sharma, B.P. (2005): *Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder*, Journal of Alloys and Compounds 391, 129–135.
- Marković, D., Kusigerski, V., Tadić, M., Blanuša, J., Antisari, V., Spasojević, V. (2008): *Magnetic properties of nanoparticle La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> prepared by glycine-nitrate method without additional heat treatment*, Scr. Mater. 59, 35-38.
- Matos, I., Serio S., Lopes, M.E., Nunes, M.R., Melo Jorge, M.E. (2011): *Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.4) powders*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 9617– 9626.
- Mayergoyz, I., Bertotti, G. (2005): *The science of hysteresis*, vol 3, Elsevier.



- 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.
- Merzhanov, A. G. (1992): *Combustion: New manifestation of an ancient process*. In: Chemistry of Advanced Materials / Ed. C.N.R. Rao. Blackwell Sci. Publ., 19-39.
- Merzhanov AG (ed.), (1999): *SHS Research and Development; Handbook*, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia
- 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.
- Mota, D. A., Barcelay, Y. R., Tavares, P. B., Chaves, M. R., Almeida, A., Oliveira, J., Ferreira, W. S., Moreira, J. A. (2013): *Competing exchanges and spin-phonon coupling in  $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$  ( $R=Y, Lu$ )*, Journal Of Physics: Condensed Matter 25, 235602 (7pp).
- Mydosh, J.A. (1993): *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London.
- Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Sreekanth Chakradhar, R. P., Ramesh, K. P., Shivakumara, C. (2005): *Synthesis, structural and transport properties of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ )*. Solis State Communications 136, 427-432.
- Nagaev, E.L. (2001): *Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors*. Physics Reports 346, 387-531.
- Nakajima T., Ueda Y. (2006): *Correlation between A-site cation randomness and colossal magnetoresistance effect in perovskite manganite*, Physica B 378-380, 520-521.
- Nersesyan, M.D., Merzhanov, A.G. (2002): *SHS of complex oxides*, in Borisov AA, De Luca L., Merzhanov, A.G. (eds.), Self-propagating High-temperature Synthesis of Materials, Taylor and Francis, New York, 176-187.
- Oh, K.Ci-Y., Uchino K., Cross, L.E. (1994): *Optical Study of Domains in  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, Volume 77, Issue (11), pp. 2809-2816.
- O Neil, H. (1967): *Hardness Measurement of Metals*, Chapman-Hall, London.
- Opel, M. (2012): *Spintronic oxides grown by laser-MBE*. J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 033001, (31pp).
- Overbeek, J.T.G. (1981): *Colloidal Dispersions*, Royal Society of Chemistry, London.

- Ozin, G.A., Arsenault, A.C. (2005): *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, London
- Patil, K.C., Aruna, S.T., Ekambaram, S. (1997): *Combustion synthesis*, Curr Opin Solid State Mater Sci 2: 158–165.
- Patil, K.C., Aruna, S.T., Mimani, T. (2002): *Combustion synthesis: An update*, Curr Opin Solid State Mater Sci 6: 507–512.
- Patil, K. C., Hegde, M. S., Rattan, T., Aruna, S.T. (2008): *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 42-61.
- Pavlovic, B. (1994): *Fizika predavanja-II deo*, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd.
- Pechini, M. P. (1967), U.S. Patent No. 3. 330. 697.
- Pena, M.A., Fierro, J. L. G. (2001): *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*. Chem. Rev. 101, 1981-2017.
- Peña, O., Bahout, M., Ghanimi, K., Duran, P., Gutierrez, D., Moure, C. (2002): *Spin reversal and ferrimagnetism in (Gd, Ca)MnO<sub>3</sub>*, J. Math. Chem. 12, 2480-2485.
- Pena, O., Antunes, A.B., Martinez, G., Gil, V., Moure, C. (2007): *Inter-network magnetic interactions in GdMe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> perovskites (Me ¼ transition metal)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 159–168.
- Philip, J., Kutty, T.R.N. (2000): *Preparation of manganite perovskites by a wet-chemical method involving a redox reaction and their characterisation*, Materials Chemistry and Physics, 63, 218-225.
- Rao, C. N. R. (1994): *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley Eastern Ltd., New Age International Ltd., New Delhi
- 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. (1998): *Transition Metal Oxides: Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Rao C. N. R., Muller, A., Cheetham, A.K., (eds.) (2004): *The Chemistry of Nanomaterial Synthesis, Properties and Applications*, 2 Vol, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Rao C.N.R., Thomas P.J., Kulkarni G.U., (2007): *Nanocrystals Synthesis, Properties and Applications*, Springer Series in Materials Science, 95, 1–25.

Rodríguez-Carvajal, J. (1993): *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B, 192, 55-69.

Rodríguez -Carvajal, J. (1998): *FullProf computer program*, <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.98/windows/winfp98.zip>.

Rodríguez-Carvajal J, (2001): *Recent Developments of the Program FULLPROF*, in *Commission on Powder Diffraction (IUCr)*, Newsletter, 26:12, (<http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>).

Rosić, M., Logar, M., Devečerski, A., Prekajski, M., Radosavljević-Mihajlović, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2011): *Synthesis, structural and magnetic properties of nanostructured  $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$  obtained by modified glycine nitrate procedure (MGNP)*, Ceramics International, 37, 4 1313–1319.

Rosić, M., Logar, M., Zagorac, J., Devečerski, A., Egelja, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2013): *Investigation of the structure and the magnetic behaviour of nanostructured  $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate procedure*, Ceramics International, 39, 2 1853–1861.

Sarner, S.F. (1966): *Propellant Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York

Schinzer, C., (2012): *Distortion of Perovskites*, Retrieved 17 May. [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web/mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru\\_chem/perov/di\\_gold.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web/mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html).

Schmid, G., Brune, H., Ernst, H., Grunwald, A., Grünwald, W., Hofmann, H., Krug, H., Janich, P., Mayor, M., Rathgeber, W., Simon, U., Vogel, V., Wyrwa, D. (2006): *Nanotechnology Assessment and Perspectives*, Wissenschaftsethik und Technikfolgenbeurteilung, Band 27, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 62-63.

Searle, C.W., Wang, S. T. (1970): *Studies of the ionic ferromagnet  $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$ . V. Electric transport and ferromagnetic properties*. Can. J. Phys. 48, 2023-2031.

Segal, D. (1989): *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge

Segal, D. (1997): *Chemical synthesis of ceramic material*, J Mater Chem, 7, 1297–1305.

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

Sherman D.M. (1984): *The electronic structures of manganese oxide minerals*, American Mineralogist, Vol. 69, 788-799.

Silveira, C., Lopes, M.E., Nunes, M.R., Melo Jorge, M.E. (2010): *Synthesis and electrical properties of nanocrystalline  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) powders prepared at low temperature using citrate gel method*, Solid State Ionics, 180, 1702–1709.

Spasojevic, V., Markovic, D., Kusigerski, V., Antic, B., Boskovic, S., Mitric, M., Vlajic, M., Krstic, V., Matovic, B. (2007): *Magnetic properties of nanosized mixed valent manganites  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.2$ )*, Journal of Alloys and Compounds 442, 197–199.

Sugimoto T. (2000): *Fine Particles, Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, Marcel Dekker, New York.

Sun, J. Z., Krusin-Elbaum, L., Gupta, A., Xiao, G., Duncombe, P. R., Parkin, S. S. P. (1998): *Magnetotransport in doped manganate perovskites*. IBM Journal of Research and Development, 89-102.

Tecilazić-Stevanović, M. (1973): *Osnovi tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

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

Töpfer, J., Pippardt, U., Voigt, I., Kriegel, R. (2004): *Structure, nonstoichiometry and magnetic properties of the perovskites  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$* , Solid State Sciences, 6, 647–654.

Troyanchuk, I.O., Kolesova, I.M., Szymczak, H., Nabialek, A. (1997): *Preparation, magnetic and transport properties of  $\text{A}_{0.66}\text{Ba}_{0.34}\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) perovskites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 176, 267-271.

Turns, S. R., (2000): *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York.

Vallet-Regi, M. (1995): *Preparative strategies for controlling structure and morphology of metal oxides*, in Rao, K.J. (ed.), Perspectives of Solid State Chemistry, Narosa, Publishing House, New Delhi, 37–65.

Varma, A. (2000): *Form from Fire*, Scientific American 282, 58-61.

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

Wang, Y., Sui, Y., Su W. (2008): *High temperature thermoelectric characteristics of  $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$  ( $R=\text{La, Pr, . . . , Yb}$ )*; Journal of Applied Physics 104, 093703-1- 093703-7.

Whiston C. (1987): *X-ray methods*. John Wiley & Sons, New York, pp. 81.

Yan, C.H., Xu, Z.G., Cheng, F.X., Wang, Z.M., Sun, L.D., Liao, C.S., Jia, J.T. (1999): *Nanophased  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared by combustion method*, Solid State Commun, 111, 287-291.

Yang, Y.J., Wen, T.L., Tu, H., Wang, D.Q., Yang, J. (2000): *Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process*, Solid State Ionics 135, 475–479.

Yen, W.M., Weber, M.J. (2004): *Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, Section 6, 333-345.

Young, R.A. (1996): *The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography*, Oxford, UK, vol. 5, 132–166.

Zener, C. (1951): *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Phys. Rev. 81, 440-444.

Zeng, Z. Greenblatt, M. Croft, M. (1999): *Large magnetoresistance in antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$* , Physical Review B, Vol.59, No 13, 8784-8788.

Ziegler G. (1978): *Structural and morphological investigation of ceramic powders and compacts*. Powder Metall. Int. 10, 70-73.

Zhou, Q., Kennedy, B. J. (2006): *Thermal expansion and structure of orthorhombic  $\text{CaMnO}_3$* , J. Phys. Chem. Solids, 67, 1595-1598.

<https://www.ntt-review.jp/archive/ntttechnical.php?contents=ntr200709sp1.html>

<http://www.hikari.uni-bonn.de/research/multiferroics/nonlinear-optical-properties-of-ferroelectric-structures>

[http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi\\_an.htm](http://fazil.rajabalee.free.fr/delphi_an.htm).

[http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\\_v/v\\_1/powder/e\\_cell.html](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html)

## 7. Прилог

## Прилог 1.

Фаза	hkl	2 $\theta$ (deg)	D (Å)	I (rel)
а	121	33,88	2,644	487,95
	202	48,60	1,872	139,41
	123	60,54	1,528	139,41
	242	71,32	1,321	53,07
	204	81,160	1,184	44,97
б	121	33,80	2,650	416,07
	202	48,52	1,875	141,84
	123	60,45	1,530	118,20
	242	71,33	1,321	53,58
	204	81,05	1,185	34,67
в	121	33,80	2,650	549,59
	202	48,62	1,871	180,88
	123	60,55	1,528	146,09
	242	71,14	1,324	69,57
	204	81,05	1,185	44,06
г	121	33,89	2,643	489,73
	202	48,62	1,871	169,44
	123	60,45	1,530	117,78
	242	71,23	1,323	61,99
	204	81,24	1,183	43,39
д	121	33,89	2,643	362,88
	202	48,62	1,871	123,77
	123	60,45	1,530	116,74
	242	71,04	1,326	46,42
	204	81,15	1,184	43,60
ђ	121	33,89	2,643	292,02
	202	48,62	1,871	82,93
	123	60,704	1,52441	16,10
	242	70,94	1,327	39,71
	204	81,53	1,180	33,87

Вредности за hkl, 2 $\theta$ , d и I су преузете из базе програмског пакета EVA, Bruker, AXS, Version 7.0.

## Прилог 2.

Кристалографски параметри за утачњено једињење $\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{MnO}_3$										
>Phase no.: 1 $\text{CaMnO}_3$ 474 reflections, N&T: 0 0.00 (The # of eff. reflections may be lower)										
! SPGR: P n m a; CELL: 5.28344 7.46557 5.29942 90.00000 90.00000 90.00000										
Code	h	k	l	Mult	D(A)	2 $\theta$	HW	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	io-ic
1	1	0	1	4	3.741592	23.761	0.318979	302.8	300.2	2.6
1	0	2	0	2	3.732783	23.818	0.319002	136.0	132.8	3.3
2	1	0	1	4	3.741592	23.820	0.319003	153.2	149.4	3.8
2	0	2	0	2	3.732783	23.877	0.319027	69.0	66.1	2.9
1	1	1	1	8	3.345001	26.627	0.320250	111.6	106.6	5.0
2	1	1	1	8	3.345001	26.693	0.320282	63.7	53.0	10.7
1	0	0	2	2	2.649709	33.800	0.324372	1242.2	1219.6	22.7
2	0	0	2	2	2.649709	33.885	0.324429	613.8	606.5	7.3
1	1	2	1	8	2.642585	33.894	0.324435	4468.2	4417.1	51.1
1	2	0	0	2	2.641719	33.905	0.324443	1331.4	1317.1	14.3
2	1	2	1	8	2.642585	33.979	0.324493	2208.4	2196.5	11.8
2	2	0	0	2	2.641719	33.991	0.324500	657.8	655.0	2.8
1	2	1	0	4	2.490402	36.034	0.325944	43.6	45.9	-2.3
2	2	1	0	4	2.490402	36.125	0.326011	19.7	22.8	-3.1
1	1	0	2	4	2.368538	37.957	0.327413	39.0	43.4	-4.5
1	2	0	1	4	2.364250	38.028	0.327469	47.1	53.2	-6.0
2	1	0	2	4	2.368538	38.053	0.327489	19.2	21.6	-2.4
2	2	0	1	4	2.364250	38.125	0.327546	23.9	26.4	-2.5
1	1	1	2	8	2.257640	39.899	0.329007	146.6	139.1	7.5
1	2	1	1	8	2.253926	39.967	0.329065	26.2	23.8	2.3
1	0	3	1	4	2.252532	39.993	0.329087	71.2	63.9	7.4
2	1	1	2	8	2.257640	40.000	0.329094	77.5	69.2	8.4
2	2	1	1	8	2.253926	40.069	0.329152	14.0	11.9	2.1
2	0	3	1	4	2.252532	40.095	0.329175	38.3	31.8	6.5
1	0	2	2	4	2.160683	41.771	0.330653	147.2	170.8	-23.6
1	2	2	0	4	2.156344	41.859	0.330733	149.2	167.2	-18.0
2	0	2	2	4	2.160683	41.878	0.330751	76.5	84.9	-8.4
2	2	2	0	4	2.156344	41.966	0.330831	78.0	83.1	-5.2
1	1	3	1	8	2.072075	43.646	0.332413	86.5	55.0	31.5
2	1	3	1	8	2.072075	43.759	0.332522	44.6	27.4	17.3
1	1	2	2	8	1.999909	45.307	0.334067	38.8	37.5	1.4
1	2	2	1	8	1.997326	45.369	0.334130	71.1	67.5	3.7
2	1	2	2	8	1.999909	45.424	0.334187	20.0	18.6	1.3
2	2	2	1	8	1.997326	45.486	0.334250	37.1	33.5	3.6
1	2	0	2	4	1.870796	48.628	0.337652	1727.5	1749.9	-22.4
1	0	4	0	2	1.866392	48.750	0.337791	1001.1	996.9	4.2
2	2	0	2	4	1.870796	48.755	0.337796	874.1	869.9	4.2
2	0	4	0	2	1.866392	48.878	0.337936	503.7	495.6	8.1

1	2	1	2	8	1.814687	50.234	0.339524	65.9	65.8	0.1
1	2	3	0	4	1.811389	50.332	0.339641	47.7	49.9	-2.1
2	2	1	2	8	1.814687	50.366	0.339681	30.9	32.7	-1.8
2	2	3	0	4	1.811389	50.464	0.339799	23.1	24.8	-1.7
1	0	1	3	4	1.719007	53.243	0.343286	4.7	4.7	0.0
1	1	3	2	8	1.715659	53.355	0.343432	32.1	32.2	-0.1
2	0	1	3	4	1.719007	53.384	0.343470	2.3	2.3	0.0
1	2	3	1	8	1.714027	53.410	0.343504	6.6	6.5	0.1
2	1	3	2	8	1.715659	53.496	0.343618	16.7	16.0	0.7
2	2	3	1	8	1.714027	53.551	0.343690	3.4	3.2	0.2
1	1	0	3	4	1.675316	54.746	0.345294	27.1	25.6	1.5
1	2	2	2	8	1.672501	54.846	0.345431	34.7	34.8	-0.2
1	3	0	1	4	1.671273	54.890	0.345491	70.5	72.3	-1.8
2	1	0	3	4	1.675316	54.891	0.345493	12.4	12.7	-0.3
1	1	4	1	8	1.670137	54.930	0.345546	54.1	56.3	-2.1
2	2	2	2	8	1.672501	54.992	0.345630	16.5	17.3	-0.8
2	3	0	1	4	1.671273	55.035	0.345691	34.1	36.0	-1.8
2	1	4	1	8	1.670137	55.076	0.345747	26.5	28.0	-1.4
1	1	1	3	8	1.634662	56.227	0.347360	18.5	17.8	0.7
1	3	1	1	8	1.630906	56.368	0.347562	109.7	108.1	1.6
2	1	1	3	8	1.634662	56.376	0.347574	9.0	8.8	0.1
2	3	1	1	8	1.630906	56.518	0.347777	53.1	53.7	-0.7
1	1	2	3	8	1.528436	60.526	0.353877	978.0	980.3	-2.2
1	0	4	2	4	1.525864	60.638	0.354059	476.5	481.4	-4.9
1	3	2	1	8	1.525364	60.660	0.354094	727.1	735.1	-8.0
2	1	2	3	8	1.528436	60.689	0.354141	481.5	487.2	-5.7
1	2	4	0	4	1.524334	60.706	0.354168	488.3	494.3	-6.0
2	0	4	2	4	1.525864	60.802	0.354324	234.9	239.3	-4.4
2	3	2	1	8	1.525364	60.824	0.354360	357.9	365.4	-7.5
2	2	4	0	4	1.524334	60.870	0.354434	239.0	245.7	-6.7
1	2	3	2	8	1.495366	62.010	0.356316	12.4	12.0	0.4
2	2	3	2	8	1.495366	62.178	0.356599	6.3	6.0	0.4
1	2	0	3	4	1.468426	63.277	0.358479	13.4	7.1	6.3
1	3	0	2	4	1.466722	63.360	0.358622	3.9	2.0	1.9
1	1	4	2	8	1.465953	63.397	0.358686	6.1	3.2	3.0
1	2	4	1	8	1.464935	63.446	0.358772	6.6	3.4	3.2
2	2	0	3	4	1.468426	63.450	0.358780	6.9	3.5	3.3
2	3	0	2	4	1.466722	63.533	0.358924	2.0	1.0	1.0
2	1	4	2	8	1.465953	63.570	0.358989	3.1	1.6	1.5
2	2	4	1	8	1.464935	63.619	0.359075	3.3	1.7	1.6
1	2	1	3	8	1.440819	64.635	0.360881	0.7	0.4	0.3
1	0	3	3	4	1.440455	64.654	0.360914	0.9	0.5	0.4
1	3	1	2	8	1.439209	64.716	0.361027	20.2	12.6	7.6
2	2	1	3	8	1.440819	64.813	0.361202	0.3	0.2	0.1
1	0	5	1	4	1.437159	64.820	0.361215	8.0	5.5	2.6
2	0	3	3	4	1.440455	64.831	0.361235	0.4	0.3	0.1
2	3	1	2	8	1.439209	64.894	0.361349	8.9	6.3	2.6
2	0	5	1	4	1.437159	64.998	0.361538	3.6	2.7	0.9



1	1	3	3	8	1.389731	67.320	0.365900	0.6	0.9	-0.2
1	3	3	1	8	1.387421	67.447	0.366147	30.0	47.7	-17.7
1	1	5	1	8	1.386771	67.483	0.366216	1.8	3.0	-1.2
2	1	3	3	8	1.389731	67.507	0.366263	0.3	0.4	-0.2
2	3	3	1	8	1.387421	67.635	0.366512	11.5	23.7	-12.3
2	1	5	1	8	1.386771	67.671	0.366582	0.7	1.5	-0.8
1	2	2	3	8	1.366494	68.623	0.368469	0.3	0.3	-0.1
1	3	2	2	8	1.365120	68.702	0.368627	0.8	0.7	0.1
2	2	2	3	8	1.366494	68.814	0.368854	0.2	0.2	0.1
2	3	2	2	8	1.365120	68.893	0.369014	0.6	0.4	0.3
1	0	0	4	2	1.324855	71.099	0.373608	182.7	172.6	10.1
2	0	0	4	2	1.324855	71.300	0.374039	87.5	85.8	1.7
1	2	4	2	8	1.321293	71.320	0.374083	771.9	759.8	12.1
1	4	0	0	2	1.320860	71.347	0.374141	161.7	159.9	1.8
2	2	4	2	8	1.321293	71.521	0.374519	369.7	377.9	-8.2
2	4	0	0	2	1.320860	71.548	0.374578	77.3	79.5	-2.2
1	4	1	0	4	1.300659	72.630	0.376959	24.3	26.5	-2.3
1	2	5	0	4	1.299856	72.682	0.377076	1.8	2.1	-0.3
2	4	1	0	4	1.300659	72.836	0.377421	10.7	13.2	-2.5
2	2	5	0	4	1.299856	72.888	0.377539	0.9	1.1	-0.2
1	1	0	4	4	1.285069	73.655	0.379281	3.9	4.9	-1.0
2	1	0	4	4	1.285069	73.865	0.379765	2.0	2.4	-0.5
1	4	0	1	4	1.281649	73.884	0.379809	6.3	7.7	-1.3
2	4	0	1	4	1.281649	74.095	0.380298	2.8	3.8	-1.0
1	1	1	4	8	1.266444	74.922	0.382241	20.7	24.4	-3.7
1	2	3	3	8	1.264666	75.046	0.382535	2.7	3.0	-0.3
1	3	3	2	8	1.263577	75.122	0.382716	11.1	12.0	-0.9
2	1	1	4	8	1.266444	75.137	0.382754	11.3	12.1	-0.8
1	4	1	1	8	1.263170	75.150	0.382784	0.1	0.1	0.0
1	1	5	2	8	1.263086	75.156	0.382798	10.9	11.6	-0.6
1	2	5	1	8	1.262434	75.201	0.382907	5.9	6.0	-0.1
2	2	3	3	8	1.264666	75.261	0.383050	1.5	1.5	0.0
2	3	3	2	8	1.263577	75.337	0.383233	6.2	6.0	0.3
2	4	1	1	8	1.263170	75.366	0.383301	0.1	0.0	0.0
2	1	5	2	8	1.263086	75.372	0.383316	6.1	5.8	0.3
2	2	5	1	8	1.262434	75.417	0.383426	3.2	3.0	0.2
1	0	2	4	4	1.248546	76.186	0.385295	7.8	7.2	0.6
1	3	0	3	4	1.247197	76.283	0.385534	4.9	4.6	0.3
1	1	4	3	8	1.246725	76.318	0.385618	15.0	14.3	0.7
2	0	2	4	4	1.248546	76.406	0.385837	3.6	3.6	0.1
1	4	2	0	4	1.245201	76.428	0.385890	5.7	5.6	0.1
1	3	4	1	8	1.245056	76.438	0.385916	39.2	38.9	0.3
1	0	6	0	2	1.244261	76.496	0.386059	0.4	0.4	0.0
2	3	0	3	4	1.247197	76.504	0.386078	2.3	2.3	0.0
2	1	4	3	8	1.246725	76.538	0.386163	7.0	7.1	-0.1
2	4	2	0	4	1.245201	76.649	0.386438	2.7	2.8	-0.1
2	3	4	1	8	1.245056	76.659	0.386464	19.0	19.4	-0.4
2	0	6	0	2	1.244261	76.717	0.386609	0.2	0.2	0.0

1	3	1	3	8	1.230149	77.536	0.388671	30.6	25.8	4.8
2	3	1	3	8	1.230149	77.761	0.389247	15.2	12.8	2.4
1	1	2	4	8	1.215080	78.682	0.391635	6.4	3.7	2.8
1	4	2	1	8	1.212188	78.906	0.392226	6.8	3.5	3.4
2	1	2	4	8	1.215080	78.912	0.392241	3.6	1.8	1.8
2	4	2	1	8	1.212188	79.137	0.392838	3.2	1.7	1.5
1	2	0	4	4	1.184269	81.148	0.398327	154.6	153.3	1.3
1	3	2	3	8	1.182916	81.260	0.398643	245.5	248.4	-2.9
1	4	0	2	4	1.182125	81.326	0.398828	153.2	155.8	-2.6
2	2	0	4	4	1.184269	81.388	0.399004	75.0	76.4	-1.4
1	1	6	1	8	1.180687	81.446	0.399167	288.0	293.3	-5.3
2	3	2	3	8	1.182916	81.501	0.399323	121.5	123.6	-2.1
2	4	0	2	4	1.182125	81.567	0.399510	76.4	77.6	-1.1
2	1	6	1	8	1.180687	81.687	0.399852	144.2	146.0	-1.8
1	2	1	4	8	1.169644	82.380	0.401843	9.8	8.9	0.9
1	4	1	2	8	1.167578	82.558	0.402359	31.3	26.8	4.5
1	2	5	2	8	1.166997	82.608	0.402505	18.7	15.7	3.0
2	2	1	4	8	1.169644	82.626	0.402557	5.3	4.4	0.9
1	4	3	0	4	1.166699	82.634	0.402580	10.9	9.1	1.9
2	4	1	2	8	1.167578	82.804	0.403079	17.8	13.3	4.4
2	2	5	2	8	1.166997	82.854	0.403227	10.6	7.8	2.8
2	4	3	0	4	1.166699	82.880	0.403303	6.2	4.5	1.6
1	2	4	3	8	1.154057	83.742	0.405863	3.8	2.6	1.2
1	3	4	2	8	1.153229	83.816	0.406085	1.0	0.7	0.3
2	2	4	3	8	1.154057	83.993	0.406623	2.1	1.3	0.8
2	3	4	2	8	1.153229	84.067	0.406847	0.6	0.3	0.2
1	1	3	4	8	1.141813	84.848	0.409240	13.7	18.7	-5.0
1	0	5	3	4	1.140330	84.984	0.409663	1.2	1.5	-0.3
1	4	3	1	8	1.139412	85.069	0.409927	0.4	0.6	-0.2
2	1	3	4	8	1.141813	85.104	0.410038	6.5	9.3	-2.8
2	0	5	3	4	1.140330	85.241	0.410466	0.4	0.7	-0.3
2	4	3	1	8	1.139412	85.326	0.410732	0.1	0.3	-0.2
1	2	2	4	8	1.128820	86.059	0.413056	3.1	2.6	0.5
1	4	2	2	8	1.126963	86.236	0.413622	3.9	4.6	-0.7
1	0	6	2	4	1.126266	86.302	0.413836	0.5	0.7	-0.1
2	2	2	4	8	1.128820	86.321	0.413898	1.1	1.3	-0.2
1	2	6	0	4	1.125650	86.361	0.414026	0.6	0.7	-0.1
2	4	2	2	8	1.126963	86.498	0.414471	2.2	2.3	-0.1
2	0	6	2	4	1.126266	86.565	0.414687	0.3	0.3	0.0
2	2	6	0	4	1.125650	86.624	0.414879	0.3	0.3	0.0
1	3	3	3	8	1.115000	87.392	0.417403	21.4	23.4	-2.0
1	1	5	3	8	1.114663	87.425	0.417513	6.1	6.7	-0.6
1	3	5	1	8	1.113470	87.543	0.417904	20.4	23.9	-3.5
2	3	3	3	8	1.115000	87.661	0.418297	8.9	11.6	-2.8
2	1	5	3	8	1.114663	87.694	0.418408	2.5	3.3	-0.8
2	3	5	1	8	1.113470	87.812	0.418804	8.8	11.9	-3.1
1	1	6	2	8	1.101517	88.740	0.421962	0.3	0.3	-0.1
1	2	6	1	8	1.101085	88.784	0.422113	0.5	0.7	-0.2

2	1	6	2	8	1.101517	89.015	0.422911	0.1	0.2	-0.1
2	2	6	1	8	1.101085	89.059	0.423065	0.2	0.4	-0.2
1	0	4	4	4	1.080341	90.959	0.429842	172.4	150.0	22.4
1	4	4	0	4	1.078172	91.193	0.430704	149.7	140.1	9.6
2	0	4	4	4	1.080341	91.244	0.430892	78.4	74.8	3.6
2	4	4	0	4	1.078172	91.480	0.431765	66.8	69.9	-3.1
1	2	3	4	8	1.069353	92.162	0.434325	7.1	8.8	-1.7
1	4	3	2	8	1.067774	92.338	0.434994	23.3	30.5	-7.2
2	2	3	4	8	1.069353	92.454	0.435434	3.2	4.4	-1.2
2	4	3	2	8	1.067774	92.631	0.436111	11.6	15.2	-3.6
1	3	0	4	4	1.058730	93.363	0.438949	0.1	0.1	0.0
1	1	4	4	8	1.058441	93.396	0.439079	2.0	1.8	0.2
1	4	0	3	4	1.057835	93.466	0.439352	0.0	0.0	0.0
1	4	4	1	8	1.056527	93.617	0.439945	3.8	3.0	0.8
2	3	0	4	4	1.058730	93.661	0.440120	0.0	0.0	0.0
2	1	4	4	8	1.058441	93.694	0.440252	1.1	0.9	0.3
2	4	0	3	4	1.057835	93.764	0.440529	0.0	0.0	0.0
2	4	4	1	8	1.056527	93.916	0.441130	1.3	1.5	-0.2
1	0	1	5	4	1.049361	94.453	0.443285	0.2	0.3	-0.1
1	3	1	4	8	1.048241	94.586	0.443821	9.4	11.2	-1.8
1	4	1	3	8	1.047373	94.689	0.444239	0.3	0.4	-0.1
1	2	5	3	8	1.046953	94.739	0.444442	0.2	0.3	-0.1
2	0	1	5	4	1.049361	94.757	0.444516	0.1	0.2	0.0
1	3	5	2	8	1.046335	94.812	0.444742	1.6	2.0	-0.3
2	3	1	4	8	1.048241	94.890	0.445059	4.7	5.6	-0.8
1	0	7	1	4	1.045546	94.906	0.445126	1.4	1.6	-0.2
2	4	1	3	8	1.047373	94.994	0.445483	0.2	0.2	0.0
2	2	5	3	8	1.046953	95.044	0.445689	0.1	0.2	0.0
2	3	5	2	8	1.046335	95.118	0.445993	1.0	1.0	0.0
2	0	7	1	4	1.045546	95.212	0.446383	0.8	0.8	0.0
1	1	0	5	4	1.039181	95.674	0.448300	0.9	0.7	0.2
1	3	4	3	8	1.036977	95.943	0.449429	10.2	7.8	2.5
2	1	0	5	4	1.039181	95.984	0.449602	0.5	0.4	0.1
1	5	0	1	4	1.036288	96.028	0.449786	19.7	15.5	4.1
1	2	6	2	8	1.036038	96.059	0.449916	3.3	2.7	0.7
2	3	4	3	8	1.036977	96.255	0.450748	4.4	3.9	0.5
2	5	0	1	4	1.036288	96.340	0.451110	8.8	7.8	1.0
2	2	6	2	8	1.036038	96.371	0.451241	1.5	1.3	0.2
1	1	1	5	8	1.029257	96.901	0.453521	1.2	1.0	0.2
2	1	1	5	8	1.029257	97.218	0.454899	0.6	0.5	0.1
1	5	1	1	8	1.026446	97.256	0.455064	44.0	38.3	5.6
1	1	7	1	8	1.025656	97.356	0.455503	3.4	3.2	0.2
2	5	1	1	8	1.026446	97.575	0.456465	18.3	19.2	-0.8
2	1	7	1	8	1.025656	97.676	0.456910	1.4	1.6	-0.2
1	3	2	4	8	1.018553	98.269	0.459561	1.8	1.9	-0.1
1	4	2	3	8	1.017756	98.373	0.460029	5.1	5.3	-0.2
2	3	2	4	8	1.018553	98.594	0.461030	0.9	1.0	-0.1
2	4	2	3	8	1.017756	98.698	0.461505	2.3	2.7	-0.4

1	1	2	5	8	1.001110	100.605	0.470442	219.8	218.0	1.8
1	2	4	4	8	0.999955	100.764	0.471213	194.1	193.8	0.3
1	1	6	3	8	0.998897	100.911	0.471925	204.9	205.5	-0.6
2	1	2	5	8	1.001110	100.943	0.472081	108.7	109.0	-0.3
1	4	4	2	8	0.998663	100.944	0.472084	190.6	191.1	-0.5
1	5	2	1	8	0.998523	100.963	0.472179	110.0	110.2	-0.3
1	3	6	1	8	0.998038	101.031	0.472508	161.1	161.3	-0.2
2	2	4	4	8	0.999955	101.104	0.472865	97.0	97.0	0.0
2	1	6	3	8	0.998897	101.251	0.473589	102.8	102.8	0.0
2	4	4	2	8	0.998663	101.284	0.473749	95.6	95.6	-0.1
2	5	2	1	8	0.998523	101.304	0.473846	55.1	55.2	0.0
2	3	6	1	8	0.998038	101.372	0.474180	80.5	80.7	-0.2
1	4	5	0	4	0.989310	102.266	0.478648	15.0	14.0	0.9
1	2	7	0	4	0.988956	102.317	0.478906	5.2	4.8	0.4
2	4	5	0	4	0.989310	102.614	0.480422	8.4	7.0	1.4
2	2	7	0	4	0.988956	102.666	0.480684	2.8	2.4	0.5
1	2	0	5	4	0.983666	103.085	0.482848	0.2	0.2	0.0
1	5	0	2	4	0.981518	103.402	0.484497	0.0	0.0	0.0
2	2	0	5	4	0.983666	103.439	0.484693	0.1	0.1	0.0
2	5	0	2	4	0.981518	103.757	0.486371	0.0	0.0	0.0
1	2	1	5	8	0.975237	104.341	0.489487	0.2	0.3	0.0
1	0	3	5	4	0.975124	104.358	0.489579	0.1	0.1	0.0
1	3	3	4	8	0.974226	104.494	0.490316	5.4	5.6	-0.3
1	1	5	4	8	0.974000	104.528	0.490501	7.8	8.0	-0.2
1	4	3	3	8	0.973528	104.600	0.490891	0.1	0.1	0.0
1	5	1	2	8	0.973143	104.659	0.491210	2.5	2.5	0.0
2	2	1	5	8	0.975237	104.703	0.491448	0.1	0.1	0.0
2	0	3	5	4	0.975124	104.720	0.491542	0.1	0.1	0.0
1	4	5	1	8	0.972509	104.756	0.491738	0.0	0.0	0.0
1	1	7	2	8	0.972470	104.762	0.491770	2.7	2.7	0.0
1	2	7	1	8	0.972173	104.807	0.492018	0.7	0.8	0.0
2	3	3	4	8	0.974226	104.857	0.492291	2.6	2.8	-0.2
2	1	5	4	8	0.974000	104.892	0.492480	3.6	4.0	-0.4
2	4	3	3	8	0.973528	104.964	0.492877	0.0	0.1	0.0
2	5	1	2	8	0.973143	105.023	0.493201	1.1	1.2	-0.1
2	4	5	1	8	0.972509	105.120	0.493738	0.0	0.0	0.0
2	1	7	2	8	0.972470	105.126	0.493771	1.2	1.4	-0.2
2	2	7	1	8	0.972173	105.172	0.494024	0.3	0.4	-0.1
1	1	3	5	8	0.958929	106.887	0.503756	4.3	3.1	1.3
1	3	5	3	8	0.957197	107.167	0.505395	12.4	10.2	2.3
1	5	3	1	8	0.956654	107.255	0.505914	39.9	33.4	6.6
2	1	3	5	8	0.958929	107.266	0.505977	1.8	1.5	0.3
2	3	5	3	8	0.957197	107.548	0.507647	4.6	5.1	-0.5
2	5	3	1	8	0.956654	107.637	0.508176	14.0	16.7	-2.7
1	2	2	5	8	0.951194	108.153	0.511280	1.4	1.3	0.0
1	2	6	3	8	0.949295	108.470	0.513211	0.1	0.1	0.0
1	5	2	2	8	0.949250	108.478	0.513257	0.2	0.1	0.0
2	2	2	5	8	0.951194	108.541	0.513646	0.8	0.7	0.1

1	3	6	2	8	0.948834	108.548	0.513685	0.0	0.0	0.0
2	2	6	3	8	0.949295	108.861	0.515615	0.1	0.1	0.0
2	5	2	2	8	0.949250	108.868	0.515661	0.1	0.1	0.0
2	3	6	2	8	0.948834	108.939	0.516098	0.0	0.0	0.0
1	4	0	4	4	0.935398	110.869	0.528467	84.2	80.9	3.3
1	0	8	0	2	0.933196	111.263	0.531083	62.6	63.8	-1.1
2	4	0	4	4	0.935398	111.277	0.531181	39.7	40.6	-0.9
2	0	8	0	2	0.933196	111.674	0.533853	28.8	32.0	-3.2
1	4	1	4	8	0.928141	112.180	0.537318	16.4	19.5	-3.1
1	2	5	4	8	0.927849	112.234	0.537689	3.6	4.1	-0.5
1	4	5	2	8	0.926817	112.424	0.539007	11.1	11.6	-0.5
1	2	7	2	8	0.926526	112.478	0.539381	2.8	2.9	-0.1
2	4	1	4	8	0.928141	112.599	0.540222	10.4	9.8	0.6
2	2	5	4	8	0.927849	112.653	0.540601	2.3	2.1	0.2
2	4	5	2	8	0.926817	112.845	0.541948	7.3	5.8	1.5
2	2	7	2	8	0.926526	112.899	0.542330	1.8	1.4	0.4
1	3	4	4	8	0.920884	113.536	0.546875	0.0	0.0	0.0
1	4	4	3	8	0.920295	113.648	0.547684	0.4	0.3	0.1
2	3	4	4	8	0.920884	113.965	0.549992	0.0	0.0	0.0
2	4	4	3	8	0.920295	114.078	0.550819	0.2	0.1	0.0
1	2	3	5	8	0.914792	114.710	0.555506	0.1	0.5	-0.5
1	5	3	2	8	0.913063	115.049	0.558067	0.5	1.2	-0.7
1	0	7	3	4	0.913010	115.060	0.558146	0.1	0.3	-0.2
2	2	3	5	8	0.914792	115.149	0.558823	0.2	0.3	-0.1
2	5	3	2	8	0.913063	115.491	0.561444	0.7	0.6	0.1
2	0	7	3	4	0.913010	115.502	0.561525	0.2	0.1	0.0
1	3	0	5	4	0.908115	116.037	0.565686	6.5	5.0	1.5
1	1	4	5	8	0.907933	116.074	0.565975	2.4	1.8	0.6
1	4	2	4	8	0.907343	116.193	0.566914	17.1	12.8	4.2
1	0	6	4	4	0.906980	116.267	0.567498	2.6	2.0	0.7
1	5	0	3	4	0.906825	116.298	0.567746	20.6	15.4	5.2
1	5	4	1	8	0.906001	116.466	0.569079	34.3	27.0	7.3
2	3	0	5	4	0.908115	116.487	0.569247	3.2	2.5	0.7
2	1	4	5	8	0.907933	116.525	0.569543	1.2	0.9	0.2
1	4	6	0	4	0.905695	116.529	0.569578	3.1	2.5	0.6
1	1	8	1	8	0.905458	116.577	0.569965	10.0	8.2	1.7
2	4	2	4	8	0.907343	116.645	0.570506	7.6	6.5	1.2
2	0	6	4	4	0.906980	116.720	0.571104	1.1	1.0	0.1
2	5	0	3	4	0.906825	116.751	0.571358	8.8	7.8	1.1
2	5	4	1	8	0.906001	116.921	0.572724	15.1	13.6	1.5
2	4	6	0	4	0.905695	116.984	0.573236	1.4	1.3	0.1
2	1	8	1	8	0.905458	117.033	0.573632	4.5	4.1	0.4
1	3	1	5	8	0.901470	117.403	0.576655	10.5	11.2	-0.7
1	5	1	3	8	0.900209	117.667	0.578841	24.4	28.6	-4.2
1	1	7	3	8	0.899676	117.780	0.579774	0.2	0.3	-0.1
2	3	1	5	8	0.901470	117.865	0.580491	3.8	5.6	-1.8
1	3	7	1	8	0.899048	117.912	0.580883	8.2	12.8	-4.6
2	5	1	3	8	0.900209	118.133	0.582733	7.2	14.4	-7.2

2	1	7	3	8	0.899676	118.246	0.583691	0.1	0.2	-0.1
2	3	7	1	8	0.899048	118.380	0.584828	2.2	6.4	-4.2
1	1	6	4	8	0.893904	119.017	0.590309	0.0	0.1	0.0
1	4	6	1	8	0.892751	119.269	0.592511	0.0	0.0	0.0
2	1	6	4	8	0.893904	119.495	0.594504	0.0	0.0	0.0
2	4	6	1	8	0.892751	119.749	0.596766	0.0	0.0	0.0
1	0	0	6	2	0.883236	121.410	0.612056	43.0	41.8	1.1
1	3	2	5	8	0.882378	121.609	0.613951	212.1	204.8	7.3
1	5	2	3	8	0.881195	121.885	0.616602	146.1	138.3	7.8
2	0	0	6	2	0.883236	121.911	0.616861	22.3	21.1	1.2
1	3	6	3	8	0.880862	121.963	0.617357	164.1	155.0	9.0
1	6	0	0	2	0.880573	122.030	0.618014	38.9	36.8	2.1
2	3	2	5	8	0.882378	122.112	0.618812	108.9	103.3	5.6
1	0	8	2	4	0.880203	122.118	0.618861	121.6	115.3	6.2
1	2	8	0	4	0.879908	122.187	0.619537	120.6	114.8	5.8
2	5	2	3	8	0.881195	122.391	0.621541	71.9	69.7	2.2
2	3	6	3	8	0.880862	122.470	0.622319	79.7	78.2	1.5
2	6	0	0	2	0.880573	122.539	0.622995	18.7	18.6	0.1
2	0	8	2	4	0.880203	122.627	0.623868	57.5	58.2	-0.6
2	2	8	0	4	0.879908	122.697	0.624564	56.5	57.9	-1.4
1	4	3	4	8	0.875585	123.220	0.629822	13.6	16.5	-2.9
1	6	1	0	4	0.874511	123.481	0.632485	10.4	13.5	-3.2
2	4	3	4	8	0.875585	123.741	0.635162	5.9	8.3	-2.4
2	6	1	0	4	0.874511	124.005	0.637909	4.7	6.8	-2.1
1	1	0	6	4	0.871148	124.310	0.641113	0.2	0.2	-0.1
1	2	4	5	8	0.870204	124.545	0.643618	0.4	0.6	-0.1
2	1	0	6	4	0.871148	124.843	0.646811	0.1	0.1	0.0
1	5	4	2	8	0.868715	124.920	0.647648	0.1	0.1	0.0
1	6	0	1	4	0.868663	124.933	0.647791	0.1	0.1	0.0
1	1	8	2	8	0.868236	125.041	0.648965	0.0	0.0	0.0
2	2	4	5	8	0.870204	125.081	0.649398	0.2	0.3	-0.1
1	2	8	1	8	0.868025	125.095	0.649550	0.0	0.0	0.0
2	5	4	2	8	0.868715	125.460	0.653560	0.0	0.1	0.0
2	6	0	1	4	0.868663	125.474	0.653709	0.0	0.1	0.0
2	1	8	2	8	0.868236	125.583	0.654921	0.0	0.0	0.0
2	2	8	1	8	0.868025	125.637	0.655526	0.0	0.0	0.0
1	1	1	6	8	0.865277	125.800	0.657340	9.0	11.8	-2.7
1	0	5	5	4	0.864273	126.060	0.660276	0.4	0.5	-0.1
1	3	5	4	8	0.863647	126.224	0.662132	8.2	10.7	-2.4
2	1	1	6	8	0.865277	126.350	0.663578	4.1	6.0	-1.9
1	4	5	3	8	0.863161	126.351	0.663588	0.3	0.4	-0.1
1	2	7	3	8	0.862926	126.413	0.664296	0.5	0.7	-0.2
1	6	1	1	8	0.862841	126.435	0.664552	0.1	0.1	0.0
1	3	7	2	8	0.862580	126.504	0.665344	2.5	4.0	-1.6
2	0	5	5	4	0.864273	126.614	0.666614	0.1	0.2	-0.1
2	3	5	4	8	0.863647	126.780	0.668535	2.9	5.4	-2.5
2	4	5	3	8	0.863161	126.909	0.670041	0.1	0.2	-0.1
2	2	7	3	8	0.862926	126.971	0.670774	0.2	0.4	-0.2

2	6	1	1	8	0.862841	126.994	0.671039	0.0	0.0	0.0
2	3	7	2	8	0.862580	127.063	0.671859	1.2	2.0	-0.9
1	0	2	6	4	0.859504	127.324	0.674945	2.4	4.1	-1.7
1	2	6	4	8	0.857829	127.777	0.680395	2.7	4.1	-1.4
2	0	2	6	4	0.859504	127.893	0.681801	1.5	2.1	-0.6
1	6	2	0	4	0.857049	127.991	0.682994	7.4	10.0	-2.6
1	4	6	2	8	0.857013	128.000	0.683111	4.5	6.0	-1.5
2	2	6	4	8	0.857829	128.352	0.687450	2.0	2.1	-0.1
2	6	2	0	4	0.857049	128.569	0.690145	5.1	5.0	0.0
2	4	6	2	8	0.857013	128.578	0.690268	3.1	3.0	0.0
1	3	3	5	8	0.853088	129.092	0.696774	9.4	9.2	0.2
1	1	5	5	8	0.852937	129.135	0.697321	0.2	0.2	0.0
1	5	3	3	8	0.852018	129.395	0.700677	29.8	30.2	-0.4
1	5	5	1	8	0.851335	129.590	0.703214	31.4	33.9	-2.6
2	3	3	5	8	0.853088	129.685	0.704449	4.3	4.7	-0.4
2	1	5	5	8	0.852937	129.728	0.705017	0.1	0.1	0.0
2	5	3	3	8	0.852018	129.992	0.708503	13.6	15.3	-1.7
2	5	5	1	8	0.851335	130.189	0.711140	14.7	17.2	-2.5
1	1	2	6	8	0.848351	130.453	0.714697	1.6	1.8	-0.2
2	1	2	6	8	0.848351	131.065	0.723086	1.0	0.9	0.1
1	6	2	1	8	0.846056	131.132	0.724018	2.5	2.3	0.2
2	6	2	1	8	0.846056	131.752	0.732794	1.2	1.2	0.0
1	2	0	6	4	0.837658	133.725	0.762309	93.4	89.6	3.8
1	4	4	4	8	0.836250	134.178	0.769470	193.6	178.0	15.6
1	6	0	2	4	0.835637	134.378	0.772669	77.3	70.7	6.6
2	2	0	6	4	0.837658	134.386	0.772792	49.5	45.3	4.2
1	2	8	2	8	0.835069	134.564	0.775672	271.6	249.4	22.2
2	4	4	4	8	0.836250	134.846	0.780295	97.4	90.0	7.4
2	6	0	2	4	0.835637	135.049	0.783648	38.2	35.8	2.5
2	2	8	2	8	0.835069	135.238	0.786796	133.1	126.1	7.1
1	2	1	6	8	0.832434	135.438	0.790154	6.5	6.2	0.3
1	6	1	2	8	0.830451	136.111	0.801713	32.3	34.9	-2.6
2	2	1	6	8	0.832434	136.127	0.802002	2.9	3.1	-0.2
1	6	3	0	4	0.830134	136.219	0.803614	17.2	18.9	-1.7
1	4	7	0	4	0.829786	136.339	0.805722	5.5	6.0	-0.6
2	6	1	2	8	0.830451	136.812	0.814159	14.9	17.6	-2.7
2	6	3	0	4	0.830134	136.922	0.816160	7.8	9.5	-1.7
2	4	7	0	4	0.829786	137.044	0.818379	2.4	3.0	-0.6
1	4	0	5	4	0.826654	137.436	0.825591	1.6	2.2	-0.6
1	5	0	4	4	0.826106	137.631	0.829245	0.3	0.5	-0.1
2	4	0	5	4	0.826654	138.162	0.839332	0.8	1.1	-0.2
2	5	0	4	4	0.826106	138.361	0.843190	0.2	0.2	-0.1
1	1	3	6	8	0.822223	139.050	0.856840	6.3	9.9	-3.6
1	4	1	5	8	0.821632	139.272	0.861325	0.1	0.1	0.0
1	2	5	5	8	0.821429	139.348	0.862880	0.1	0.2	-0.1
1	5	1	4	8	0.821094	139.474	0.865476	2.7	3.7	-1.1
1	1	7	4	8	0.820690	139.628	0.868642	6.2	8.1	-1.9
2	1	3	6	8	0.822223	139.808	0.872402	3.1	3.8	-0.7

1	5	5	2	8	0.820177	139.823	0.872715	1.7	2.1	-0.4
1	6	3	1	8	0.820133	139.840	0.873069	0.1	0.1	0.0
1	4	7	1	8	0.819797	139.969	0.875774	0.1	0.2	0.0

Кристалографски параметри за утачњено једињење  $\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnO}_3$ 

>Phase no.: 1 CaMnO<sub>3</sub> 462 reflections, N&T: 0 0.00 (The # of eff. reflections may be lower)

! SPGR: P n m a; CELL: 5.30367 7.47487 5.29301 90.00000 90.00000 90.00000

Code	h	k	l	Mult	D(A)	2 $\theta$	HW	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	io-ic
1	1	0	1	4	3.746486	23.729	0.393091	114.9	111.6	3.3
1	0	2	0	2	3.737439	23.788	0.393221	85.3	83.3	2.0
2	1	0	1	4	3.746486	23.788	0.393222	56.9	55.6	1.4
2	0	2	0	2	3.737439	23.847	0.393353	42.4	41.5	0.9
1	1	1	1	8	3.349336	26.592	0.399897	87.0	89.7	-2.7
2	1	1	1	8	3.349336	26.658	0.400065	44.8	44.6	0.2
1	2	0	0	2	2.651831	33.772	0.420738	1250.3	1240.0	10.3
1	0	0	2	2	2.646507	33.842	0.420967	1038.6	1031.2	7.3
1	1	2	1	8	2.645961	33.849	0.420991	4459.7	4428.6	31.0
2	2	0	0	2	2.651831	33.857	0.421017	620.8	616.6	4.2
2	0	0	2	2	2.646507	33.928	0.421248	515.6	512.8	2.8
2	1	2	1	8	2.645961	33.935	0.421272	2213.9	2202.2	11.7
1	2	1	0	4	2.499217	35.903	0.427953	22.7	24.5	-1.8
2	2	1	0	4	2.499217	35.993	0.428271	11.0	12.2	-1.2
1	2	0	1	4	2.370915	37.917	0.435212	57.3	53.7	3.6
1	1	0	2	4	2.368058	37.965	0.435388	36.0	35.5	0.5
2	2	0	1	4	2.370915	38.014	0.435569	26.1	26.7	-0.6
2	1	0	2	4	2.368058	38.061	0.435746	16.7	17.6	-0.9
1	2	1	1	8	2.259957	39.856	0.442594	16.9	17.4	-0.5
1	1	1	2	8	2.257482	39.901	0.442772	120.2	123.2	-3.0
2	2	1	1	8	2.259957	39.958	0.442992	8.5	8.7	-0.2
1	0	3	1	4	2.254339	39.959	0.443000	47.8	48.7	-0.9
2	1	1	2	8	2.257482	40.003	0.443171	60.4	61.2	-0.8
2	0	3	1	4	2.254339	40.061	0.443400	24.0	24.2	-0.2
1	2	2	0	4	2.162736	41.729	0.450102	167.1	163.6	3.5
1	0	2	2	4	2.159845	41.788	0.450342	163.7	161.3	2.4
2	2	2	0	4	2.162736	41.836	0.450541	82.2	81.4	0.8
2	0	2	2	4	2.159845	41.895	0.450783	80.5	80.2	0.3
1	1	3	1	8	2.074698	43.588	0.457918	46.4	40.9	5.5
2	1	3	1	8	2.074698	43.700	0.458401	21.3	20.3	1.0
1	2	2	1	8	2.002057	45.256	0.465238	83.7	74.3	9.3
1	1	2	2	8	2.000335	45.297	0.465423	28.7	25.3	3.4
2	2	2	1	8	2.002057	45.373	0.465763	42.8	37.0	5.9
2	1	2	2	8	2.000335	45.414	0.465948	14.8	12.6	2.2
1	2	0	2	4	1.873243	48.561	0.480627	1488.8	1503.8	-15.1



1	0	4	0	2	1.868719	48.686	0.481233	879.0	877.3	1.7
2	2	0	2	4	1.873243	48.687	0.481239	749.1	747.5	1.5
2	0	4	0	2	1.868719	48.813	0.481849	441.7	436.1	5.5
1	2	1	2	8	1.817053	50.164	0.488520	51.6	48.4	3.3
1	2	3	0	4	1.815842	50.200	0.488699	38.3	36.1	2.2
2	2	1	2	8	1.817053	50.296	0.489178	25.3	24.0	1.3
2	2	3	0	4	1.815842	50.331	0.489359	18.9	17.9	0.9
1	2	3	1	8	1.717579	53.291	0.504724	2.8	5.0	-2.2
1	0	1	3	4	1.717153	53.305	0.504801	0.8	1.4	-0.6
1	1	3	2	8	1.716492	53.327	0.504920	15.4	25.2	-9.8
2	2	3	1	8	1.717579	53.432	0.505480	2.0	2.5	-0.5
2	0	1	3	4	1.717153	53.446	0.505557	0.6	0.7	-0.1
2	1	3	2	8	1.716492	53.468	0.505676	10.8	12.5	-1.8
1	3	0	1	4	1.676828	54.693	0.512345	31.7	24.1	7.6
1	2	2	2	8	1.674668	54.769	0.512767	23.9	18.6	5.3
1	1	0	3	4	1.674134	54.788	0.512872	5.3	4.2	1.2
2	3	0	1	4	1.676828	54.838	0.513147	15.1	12.0	3.2
1	1	4	1	8	1.672240	54.855	0.513244	13.5	10.8	2.8
2	2	2	2	8	1.674668	54.914	0.513571	11.3	9.2	2.1
2	1	0	3	4	1.674134	54.933	0.513677	2.5	2.1	0.4
2	1	4	1	8	1.672240	55.001	0.514051	6.2	5.4	0.9
1	3	1	1	8	1.636165	56.170	0.520623	73.4	85.7	-12.3
1	1	1	3	8	1.633662	56.264	0.521157	10.5	12.1	-1.6
2	3	1	1	8	1.636165	56.320	0.521476	37.5	42.6	-5.1
2	1	1	3	8	1.633662	56.414	0.522013	5.5	6.0	-0.5
1	3	2	1	8	1.529903	60.461	0.546115	797.3	797.8	-0.5
1	1	2	3	8	1.527857	60.551	0.546670	988.5	992.4	-3.9
1	2	4	0	4	1.527541	60.565	0.546756	431.9	433.8	-1.9
1	0	4	2	4	1.526522	60.609	0.547033	402.4	404.6	-2.2
2	3	2	1	8	1.529903	60.625	0.547130	394.3	396.6	-2.3
2	1	2	3	8	1.527857	60.715	0.547689	489.5	493.3	-3.8
2	2	4	0	4	1.527541	60.728	0.547775	213.9	215.6	-1.8
2	0	4	2	4	1.526522	60.773	0.548054	199.2	201.1	-1.9
1	2	3	2	8	1.497288	61.921	0.555297	8.9	8.4	0.6
2	2	3	2	8	1.497288	62.090	0.556372	4.4	4.2	0.3
1	3	0	2	4	1.470061	63.199	0.563550	1.2	0.9	0.4
1	2	0	3	4	1.468925	63.253	0.563907	10.4	7.4	3.0
1	2	4	1	8	1.467645	63.315	0.564310	5.8	4.0	1.8
1	1	4	2	8	1.466967	63.348	0.564525	4.1	2.8	1.3
2	3	0	2	4	1.470061	63.372	0.564681	0.7	0.4	0.2
2	2	0	3	4	1.468925	63.426	0.565040	5.5	3.7	1.8
2	2	4	1	8	1.467645	63.488	0.565446	3.1	2.0	1.1
2	1	4	2	8	1.466967	63.521	0.565662	2.2	1.4	0.8
1	3	1	2	8	1.442430	64.554	0.572534	10.3	8.8	1.5
1	2	1	3	8	1.441357	64.608	0.572896	0.6	0.5	0.1
1	0	3	3	4	1.439897	64.682	0.573391	2.1	1.9	0.2
2	3	1	2	8	1.442430	64.732	0.573726	4.8	4.4	0.5
1	0	5	1	4	1.438691	64.743	0.573800	5.5	4.9	0.6

2	2	1	3	8	1.441357	64.786	0.574091	0.3	0.2	0.0
2	0	3	3	4	1.439897	64.859	0.574589	1.1	0.9	0.2
2	0	5	1	4	1.438691	64.920	0.575001	2.9	2.4	0.5
1	3	3	1	8	1.391135	67.243	0.591072	30.3	38.8	-8.5
1	1	3	3	8	1.389596	67.328	0.591670	0.6	0.8	-0.2
1	1	5	1	8	1.388512	67.387	0.592092	1.8	2.5	-0.7
2	3	3	1	8	1.391135	67.430	0.592395	13.7	19.3	-5.5
2	1	3	3	8	1.389596	67.515	0.592997	0.3	0.4	-0.1
2	1	5	1	8	1.388512	67.574	0.593422	0.8	1.2	-0.4
1	3	2	2	8	1.368039	68.535	0.600322	0.4	0.6	-0.2
1	2	2	3	8	1.367124	68.587	0.600702	0.4	0.6	-0.2
2	3	2	2	8	1.368039	68.726	0.601712	0.3	0.3	0.0
2	2	2	3	8	1.367124	68.778	0.602094	0.3	0.3	0.0
1	4	0	0	2	1.325916	71.034	0.618893	144.1	138.2	5.9
1	0	0	4	2	1.323254	71.198	0.620148	156.1	152.1	3.9
1	2	4	2	8	1.322981	71.215	0.620277	674.8	659.0	15.9
2	4	0	0	2	1.325916	71.234	0.620420	70.2	68.7	1.5
2	0	0	4	2	1.323254	71.399	0.621685	75.8	75.7	0.2
2	2	4	2	8	1.322981	71.416	0.621815	327.7	327.7	0.0
1	4	1	0	4	1.305536	72.316	0.628771	19.9	21.4	-1.4
2	4	1	0	4	1.305536	72.521	0.630374	9.9	10.6	-0.8
1	2	5	0	4	1.302287	72.525	0.630406	1.3	1.4	-0.1
2	2	5	0	4	1.302287	72.730	0.632021	0.6	0.7	-0.1
1	4	0	1	4	1.286175	73.581	0.638768	4.0	7.3	-3.3
1	1	0	4	4	1.283896	73.733	0.639986	2.1	3.6	-1.6
2	4	0	1	4	1.286175	73.791	0.640449	2.1	3.6	-1.5
2	1	0	4	4	1.283896	73.944	0.641677	1.3	1.8	-0.5
1	4	1	1	8	1.267548	74.846	0.649003	0.0	0.0	0.0
1	3	3	2	8	1.266118	74.945	0.649816	8.4	7.8	0.7
1	2	3	3	8	1.265392	74.995	0.650230	0.4	0.3	0.0
1	1	1	4	8	1.265366	74.997	0.650244	14.7	14.0	0.8
1	2	5	1	8	1.264574	75.052	0.650697	3.1	3.0	0.1
2	4	1	1	8	1.267548	75.061	0.650766	0.0	0.0	0.0
1	1	5	2	8	1.264140	75.082	0.650946	7.7	7.6	0.1
2	3	3	2	8	1.266118	75.160	0.651585	3.9	3.9	0.0
2	2	3	3	8	1.265392	75.211	0.652003	0.2	0.2	0.0
2	1	1	4	8	1.265366	75.212	0.652017	6.9	6.9	-0.1
2	2	5	1	8	1.264574	75.268	0.652474	1.5	1.5	0.0
2	1	5	2	8	1.264140	75.298	0.652725	3.7	3.8	-0.1
1	4	2	0	4	1.249609	76.110	0.659490	1.6	1.2	0.4
1	3	0	3	4	1.248829	76.166	0.659960	0.2	0.1	0.0
1	3	4	1	8	1.248042	76.223	0.660437	11.7	8.4	3.3
1	0	2	4	4	1.247379	76.270	0.660839	4.8	3.3	1.4
1	1	4	3	8	1.246930	76.303	0.661112	1.8	1.3	0.6
2	4	2	0	4	1.249609	76.330	0.661339	0.9	0.6	0.3
1	0	6	0	2	1.245813	76.383	0.661793	0.1	0.1	0.0
2	3	0	3	4	1.248829	76.386	0.661813	0.1	0.1	0.0
2	3	4	1	8	1.248042	76.443	0.662293	6.5	4.2	2.3

2	0	2	4	4	1.247379	76.491	0.662699	2.6	1.6	0.9
2	1	4	3	8	1.246930	76.523	0.662974	1.0	0.6	0.4
2	0	6	0	2	1.245813	76.604	0.663661	0.0	0.0	0.0
1	3	1	3	8	1.231756	77.416	0.670598	21.2	19.9	1.3
2	3	1	3	8	1.231756	77.641	0.672540	9.7	9.9	-0.2
1	4	2	1	8	1.216175	78.597	0.680895	4.4	3.4	0.9
1	1	2	4	8	1.214248	78.746	0.682210	3.4	2.8	0.6
2	4	2	1	8	1.216175	78.827	0.682925	2.0	1.7	0.3
2	1	2	4	8	1.214248	78.977	0.684251	1.6	1.4	0.2
1	4	0	2	4	1.185458	81.049	0.703047	143.0	146.0	-3.0
1	3	2	3	8	1.184456	81.132	0.703814	259.6	264.9	-5.3
1	2	0	4	4	1.184029	81.167	0.704142	135.0	137.7	-2.6
2	4	0	2	4	1.185458	81.289	0.705273	71.6	72.7	-1.1
1	1	6	1	8	1.182167	81.322	0.705580	304.0	308.1	-4.1
2	3	2	3	8	1.184456	81.372	0.706048	130.5	131.9	-1.4
2	2	0	4	4	1.184029	81.408	0.706378	68.0	68.5	-0.6
2	1	6	1	8	1.182167	81.563	0.707829	154.0	153.4	0.6
1	4	1	2	8	1.170825	82.279	0.714572	26.3	23.2	3.1
1	4	3	0	4	1.170501	82.307	0.714835	8.9	7.8	1.1
1	2	1	4	8	1.169449	82.397	0.715692	8.7	7.4	1.3
1	2	5	2	8	1.168480	82.480	0.716483	16.0	13.2	2.8
2	4	1	2	8	1.170825	82.524	0.716904	14.3	11.6	2.7
2	4	3	0	4	1.170501	82.552	0.717170	4.8	3.9	0.9
2	2	1	4	8	1.169449	82.643	0.718034	4.7	3.7	1.0
2	2	5	2	8	1.168480	82.726	0.718833	8.5	6.6	2.0
1	3	4	2	8	1.155401	83.622	0.727490	0.5	0.4	0.1
1	2	4	3	8	1.154849	83.671	0.727968	3.1	2.6	0.5
2	3	4	2	8	1.155401	83.873	0.729944	0.2	0.2	0.0
2	2	4	3	8	1.154849	83.923	0.730426	1.5	1.3	0.2
1	4	3	1	8	1.142889	84.749	0.738604	0.1	0.0	0.0
1	1	3	4	8	1.141289	84.896	0.740068	11.6	10.6	1.0
1	0	5	3	4	1.140582	84.961	0.740719	0.3	0.2	0.0
2	4	3	1	8	1.142889	85.005	0.741165	0.0	0.0	0.0
2	1	3	4	8	1.141289	85.153	0.742644	5.8	5.3	0.5
2	0	5	3	4	1.140582	85.218	0.743300	0.1	0.1	0.0
1	4	2	2	8	1.129978	85.950	0.750724	0.7	1.0	-0.3
1	2	2	4	8	1.128741	86.067	0.751922	0.1	0.1	0.0
1	2	6	0	4	1.127580	86.177	0.753053	0.8	1.1	-0.3
2	4	2	2	8	1.129978	86.211	0.753405	0.4	0.5	-0.1
1	0	6	2	4	1.127170	86.216	0.753454	1.0	1.3	-0.3
2	2	2	4	8	1.128741	86.329	0.754615	0.1	0.1	0.0
2	2	6	0	4	1.127580	86.440	0.755757	0.5	0.6	0.0
2	0	6	2	4	1.127170	86.479	0.756162	0.6	0.6	0.0
1	3	3	3	8	1.116445	87.251	0.764205	16.1	17.3	-1.2
1	3	5	1	8	1.115883	87.306	0.764784	17.0	18.6	-1.6
1	1	5	3	8	1.115088	87.384	0.765604	4.2	4.7	-0.5
2	3	3	3	8	1.116445	87.518	0.767023	7.1	8.6	-1.6
2	3	5	1	8	1.115883	87.574	0.767608	7.2	9.2	-2.0

2	1	5	3	8	1.115088	87.652	0.768437	1.7	2.4	-0.7
1	2	6	1	8	1.102833	88.606	0.778648	0.6	0.8	-0.2
1	1	6	2	8	1.102545	88.636	0.778964	0.2	0.3	-0.1
2	2	6	1	8	1.102833	88.880	0.781618	0.3	0.4	-0.1
2	1	6	2	8	1.102545	88.910	0.781937	0.1	0.1	-0.1
1	4	4	0	4	1.081368	90.848	0.803454	131.4	121.1	10.4
1	0	4	4	4	1.079923	91.004	0.805222	145.2	135.0	10.2
2	4	4	0	4	1.081368	91.133	0.806693	64.5	60.4	4.1
2	0	4	4	4	1.079923	91.289	0.808481	70.5	67.4	3.2
1	4	3	2	8	1.070475	92.038	0.817112	23.5	26.7	-3.2
1	2	3	4	8	1.069422	92.155	0.818473	6.5	7.6	-1.1
2	4	3	2	8	1.070475	92.329	0.820507	11.0	13.3	-2.4
2	2	3	4	8	1.069422	92.446	0.821883	3.1	3.8	-0.7
1	4	0	3	4	1.059964	93.222	0.831057	0.0	0.0	0.0
1	4	4	1	8	1.059483	93.277	0.831715	2.2	2.9	-0.8
1	3	0	4	4	1.059368	93.290	0.831873	0.0	0.0	0.0
1	1	4	4	8	1.058208	93.423	0.833466	1.1	1.5	-0.4
2	4	0	3	4	1.059964	93.519	0.834614	0.0	0.0	0.0
2	4	4	1	8	1.059483	93.574	0.835279	1.1	1.5	-0.3
2	3	0	4	4	1.059368	93.587	0.835439	0.0	0.0	0.0
2	1	4	4	8	1.058208	93.721	0.837051	0.6	0.7	-0.2
1	4	1	3	8	1.049465	94.441	0.845810	0.2	0.2	0.0
1	3	1	4	8	1.048887	94.509	0.846649	5.6	6.1	-0.4
1	3	5	2	8	1.048188	94.592	0.847665	0.9	0.9	0.0
1	0	1	5	4	1.048144	94.597	0.847729	1.7	1.8	-0.1
1	2	5	3	8	1.047776	94.641	0.848267	1.7	1.7	-0.1
2	4	1	3	8	1.049465	94.745	0.849544	0.1	0.1	0.0
1	0	7	1	4	1.046750	94.763	0.849769	0.9	0.8	0.0
2	3	1	4	8	1.048887	94.813	0.850392	3.2	3.0	0.2
2	3	5	2	8	1.048188	94.896	0.851422	0.5	0.5	0.1
2	0	1	5	4	1.048144	94.902	0.851486	1.0	0.9	0.1
2	2	5	3	8	1.047776	94.946	0.852030	1.0	0.9	0.1
2	0	7	1	4	1.046750	95.068	0.853551	0.5	0.4	0.1
1	5	0	1	4	1.040053	95.568	0.859800	3.5	2.9	0.6
1	3	4	3	8	1.038314	95.780	0.862469	0.3	0.2	0.1
1	1	0	5	4	1.038126	95.803	0.862760	0.3	0.3	0.1
2	5	0	1	4	1.040053	95.877	0.863706	1.8	1.5	0.4
1	2	6	2	8	1.037349	95.898	0.863962	0.5	0.4	0.1
2	3	4	3	8	1.038314	96.090	0.866408	0.2	0.1	0.0
2	1	0	5	4	1.038126	96.113	0.866703	0.2	0.1	0.0
2	2	6	2	8	1.037349	96.209	0.867920	0.2	0.2	0.0
1	5	1	1	8	1.030130	96.792	0.875406	33.5	32.6	0.9
1	1	1	5	8	1.028256	97.027	0.878457	0.8	0.8	0.0
2	5	1	1	8	1.030130	97.108	0.879510	16.5	16.3	0.2
1	1	7	1	8	1.026940	97.193	0.880621	2.4	2.4	0.0
2	1	1	5	8	1.028256	97.345	0.882600	0.4	0.4	0.0
2	1	7	1	8	1.026940	97.512	0.884793	1.2	1.2	0.0
1	4	2	3	8	1.019747	98.114	0.892767	4.4	4.6	-0.2

1	3	2	4	8	1.019216	98.183	0.893685	1.4	1.4	-0.1
2	4	2	3	8	1.019747	98.438	0.897099	2.1	2.3	-0.2
2	3	2	4	8	1.019216	98.507	0.898029	0.7	0.7	-0.1
1	5	2	1	8	1.001980	100.485	0.925257	136.8	135.2	1.6
1	4	4	2	8	1.001028	100.616	0.927107	175.9	174.2	1.7
1	1	2	5	8	1.000256	100.723	0.928617	202.8	201.2	1.6
1	2	4	4	8	1.000168	100.735	0.928790	177.5	176.2	1.4
1	3	6	1	8	1.000020	100.755	0.929079	180.0	178.7	1.4
2	5	2	1	8	1.001980	100.823	0.930035	68.1	67.6	0.5
1	1	6	3	8	0.999448	100.835	0.930205	209.2	207.8	1.4
2	4	4	2	8	1.001028	100.954	0.931912	87.6	87.1	0.5
2	1	2	5	8	1.000256	101.062	0.933443	101.0	100.7	0.3
2	2	4	4	8	1.000168	101.074	0.933619	88.4	88.1	0.2
2	3	6	1	8	1.000020	101.095	0.933912	89.6	89.4	0.2
2	1	6	3	8	0.999448	101.174	0.935054	103.8	104.0	-0.1
1	4	5	0	4	0.991974	101.885	0.945320	12.1	12.5	-0.3
1	2	7	0	4	0.990546	102.088	0.948298	4.1	4.2	-0.1
2	4	5	0	4	0.991974	102.231	0.950389	6.2	6.2	0.0
2	2	7	0	4	0.990546	102.436	0.953410	2.1	2.1	0.0
1	5	0	2	4	0.984592	102.950	0.961046	0.1	0.1	0.0
1	2	0	5	4	0.983160	103.159	0.964194	0.1	0.1	0.0
2	5	0	2	4	0.984592	103.302	0.966349	0.1	0.0	0.0
2	2	0	5	4	0.983160	103.514	0.969544	0.0	0.0	0.0
1	5	1	2	8	0.976160	104.201	0.980069	1.2	1.2	0.0
1	4	3	3	8	0.975374	104.320	0.981904	0.4	0.4	0.0
1	4	5	1	8	0.974999	104.377	0.982783	0.1	0.1	0.0
1	3	3	4	8	0.974909	104.391	0.982994	2.7	2.7	0.0
1	2	1	5	8	0.974765	104.412	0.983333	2.5	2.6	0.0
1	0	3	5	4	0.974313	104.481	0.984399	1.1	1.2	0.0
1	1	5	4	8	0.974005	104.528	0.985125	3.9	4.0	-0.1
2	5	1	2	8	0.976160	104.562	0.985665	0.6	0.6	0.0
1	2	7	1	8	0.973643	104.583	0.985982	1.0	1.1	0.0
1	1	7	2	8	0.973445	104.613	0.986452	1.3	1.3	-0.1
2	4	3	3	8	0.975374	104.682	0.987529	0.2	0.2	0.0
2	4	5	1	8	0.974999	104.739	0.988422	0.0	0.0	0.0
2	3	3	4	8	0.974909	104.753	0.988636	1.3	1.4	-0.1
2	2	1	5	8	0.974765	104.775	0.988981	1.2	1.3	-0.1
2	0	3	5	4	0.974313	104.844	0.990063	0.5	0.6	0.0
2	1	5	4	8	0.974005	104.891	0.990801	1.9	2.0	-0.1
2	2	7	1	8	0.973643	104.946	0.991671	0.5	0.5	0.0
2	1	7	2	8	0.973445	104.977	0.992149	0.6	0.7	0.0
1	5	3	1	8	0.959792	106.748	1.020671	30.7	28.1	2.6
1	3	5	3	8	0.958425	106.969	1.024308	8.8	8.7	0.2
1	1	3	5	8	0.958277	106.992	1.024705	2.3	2.3	0.0
2	5	3	1	8	0.959792	107.126	1.026928	13.5	14.1	-0.6
2	3	5	3	8	0.958425	107.348	1.030626	3.8	4.3	-0.6
2	1	3	5	8	0.958277	107.372	1.031030	1.0	1.1	-0.2
1	5	2	2	8	0.952108	108.002	1.041654	0.1	0.1	0.0

1	2	2	5	8	0.950813	108.217	1.045325	0.9	1.1	-0.2
1	3	6	2	8	0.950426	108.281	1.046430	0.0	0.0	0.0
1	2	6	3	8	0.950118	108.333	1.047309	0.0	0.0	0.0
2	5	2	2	8	0.952108	108.389	1.048271	0.0	0.1	0.0
2	2	2	5	8	0.950813	108.605	1.052006	0.5	0.5	-0.1
2	3	6	2	8	0.950426	108.670	1.053131	0.0	0.0	0.0
2	2	6	3	8	0.950118	108.722	1.054026	0.0	0.0	0.0
1	4	0	4	4	0.936621	110.652	1.088389	76.8	76.2	0.6
1	0	8	0	2	0.934360	111.054	1.095775	57.2	54.0	3.3
2	4	0	4	4	0.936621	111.059	1.095857	40.6	38.2	2.4
2	0	8	0	2	0.934360	111.464	1.103384	29.3	27.1	2.2
1	4	1	4	8	0.929354	111.958	1.112692	18.9	17.8	1.1
1	4	5	2	8	0.928868	112.047	1.114380	11.8	11.1	0.7
1	2	5	4	8	0.928180	112.173	1.116779	3.7	3.5	0.3
1	2	7	2	8	0.927695	112.262	1.118479	2.7	2.4	0.2
2	4	1	4	8	0.929354	112.375	1.120631	9.9	8.9	1.0
2	4	5	2	8	0.928868	112.464	1.122351	6.3	5.6	0.7
2	2	5	4	8	0.928180	112.592	1.124798	2.0	1.7	0.3
2	2	7	2	8	0.927695	112.681	1.126532	1.5	1.2	0.3
1	4	4	3	8	0.921976	113.329	1.139170	0.1	0.1	0.0
1	3	4	4	8	0.921583	113.403	1.140633	0.1	0.1	0.0
2	4	4	3	8	0.921976	113.756	1.147642	0.1	0.1	0.0
2	3	4	4	8	0.921583	113.831	1.149135	0.1	0.0	0.0
1	5	3	2	8	0.915691	114.534	1.163326	0.6	0.5	0.1
1	2	3	5	8	0.914539	114.759	1.167928	3.9	3.3	0.6
1	0	7	3	4	0.913548	114.954	1.171930	1.4	1.2	0.2
2	5	3	2	8	0.915691	114.972	1.172306	0.3	0.2	0.0
2	2	3	5	8	0.914539	115.199	1.177007	2.1	1.7	0.4
2	0	7	3	4	0.913548	115.395	1.181095	0.8	0.6	0.2
1	5	0	3	4	0.909086	115.841	1.190492	4.5	3.5	0.9
1	5	4	1	8	0.908783	115.902	1.191788	5.2	4.2	1.1
1	4	2	4	8	0.908527	115.954	1.192883	3.1	2.5	0.6
1	3	0	5	4	0.908227	116.014	1.194171	1.1	0.9	0.2
1	4	6	0	4	0.907921	116.076	1.195489	0.5	0.4	0.1
1	1	4	5	8	0.907496	116.162	1.197329	0.4	0.4	0.1
1	0	6	4	4	0.907065	116.250	1.199203	0.2	0.1	0.0
2	5	0	3	4	0.909086	116.290	1.200066	2.2	1.8	0.4
1	1	8	1	8	0.906591	116.346	1.201275	0.1	0.1	0.0
2	5	4	1	8	0.908783	116.352	1.201391	2.5	2.1	0.4
2	4	2	4	8	0.908527	116.404	1.202512	1.5	1.3	0.2
2	3	0	5	4	0.908227	116.465	1.203829	0.5	0.5	0.1
2	4	6	0	4	0.907921	116.527	1.205176	0.2	0.2	0.0
2	1	4	5	8	0.907496	116.614	1.207058	0.2	0.2	0.0
2	0	6	4	4	0.907065	116.702	1.208974	0.1	0.1	0.0
2	1	8	1	8	0.906591	116.799	1.211092	0.1	0.1	0.0
1	5	1	3	8	0.902437	117.201	1.219908	22.1	24.3	-2.2
1	3	1	5	8	0.901596	117.376	1.223788	8.0	9.2	-1.2
1	3	7	1	8	0.900708	117.562	1.227925	8.6	10.4	-1.7

1	1	7	3	8	0.900290	117.650	1.229889	0.3	0.3	-0.1
2	5	1	3	8	0.902437	117.662	1.230156	10.0	12.2	-2.2
2	3	1	5	8	0.901596	117.839	1.234127	3.7	4.6	-0.9
2	3	7	1	8	0.900708	118.026	1.238361	4.1	5.2	-1.2
2	1	7	3	8	0.900290	118.115	1.240372	0.1	0.2	0.0
1	4	6	1	8	0.894852	118.811	1.256341	0.0	0.1	0.0
1	1	6	4	8	0.894083	118.978	1.260221	0.0	0.1	0.0
2	4	6	1	8	0.894852	119.287	1.267466	0.0	0.0	0.0
2	1	6	4	8	0.894083	119.455	1.271442	0.0	0.0	0.0
1	6	0	0	2	0.883944	121.246	1.315087	33.3	33.3	0.0
1	5	2	3	8	0.883331	121.388	1.318642	148.3	145.9	2.4
1	3	2	5	8	0.882542	121.571	1.323257	193.0	186.6	6.4
1	0	0	6	2	0.882169	121.657	1.325459	41.7	40.1	1.6
1	3	6	3	8	0.881987	121.700	1.326537	162.5	155.7	6.8
2	6	0	0	2	0.883944	121.747	1.327731	17.5	16.7	0.8
1	2	8	0	4	0.881257	121.870	1.330887	96.7	91.8	4.8
2	5	2	3	8	0.883331	121.889	1.331382	77.2	73.3	3.9
1	0	8	2	4	0.881061	121.916	1.332062	98.2	93.2	5.0
2	3	2	5	8	0.882542	122.074	1.336123	99.2	93.8	5.4
2	0	0	6	2	0.882169	122.162	1.338385	21.3	20.2	1.2
2	3	6	3	8	0.881987	122.204	1.339493	82.8	78.2	4.5
2	2	8	0	4	0.881257	122.377	1.343963	48.7	46.1	2.6
2	0	8	2	4	0.881061	122.423	1.345170	49.4	46.8	2.5
1	6	1	0	4	0.877827	122.681	1.351920	14.7	14.0	0.7
1	4	3	4	8	0.876724	122.945	1.358903	15.2	14.6	0.6
2	6	1	0	4	0.877827	123.196	1.365586	7.3	7.0	0.3
2	4	3	4	8	0.876724	123.463	1.372768	7.7	7.3	0.4
1	6	0	1	4	0.871869	124.130	1.390985	0.1	0.1	0.0
1	5	4	2	8	0.871081	124.326	1.396418	0.3	0.2	0.0
1	1	0	6	4	0.870213	124.543	1.402465	0.2	0.1	0.0
1	2	4	5	8	0.870089	124.574	1.403342	0.3	0.3	0.0
2	6	0	1	4	0.871869	124.662	1.405793	0.0	0.0	0.0
1	2	8	1	8	0.869291	124.775	1.408987	0.0	0.0	0.0
1	1	8	2	8	0.869150	124.810	1.409992	0.0	0.0	0.0
2	5	4	2	8	0.871081	124.860	1.411390	0.1	0.1	0.0
2	1	0	6	4	0.870213	125.079	1.417621	0.1	0.1	0.0
2	2	4	5	8	0.870089	125.110	1.418525	0.2	0.1	0.0
2	2	8	1	8	0.869291	125.313	1.424343	0.0	0.0	0.0
2	1	8	2	8	0.869150	125.349	1.425379	0.0	0.0	0.0
1	6	1	1	8	0.865998	125.614	1.433031	0.0	0.0	0.0
1	4	5	3	8	0.864678	125.955	1.443031	0.4	0.3	0.1
1	1	1	6	8	0.864376	126.034	1.445347	8.2	6.6	1.6
1	3	5	4	8	0.864354	126.039	1.445514	6.3	5.1	1.2
1	3	7	2	8	0.863962	126.141	1.448534	2.3	1.8	0.4
1	0	5	5	4	0.863938	126.148	1.448723	2.6	2.1	0.5
2	6	1	1	8	0.865998	126.162	1.449140	0.0	0.0	0.0
1	2	7	3	8	0.863732	126.202	1.450323	0.2	0.1	0.0
2	4	5	3	8	0.864678	126.508	1.459460	0.2	0.1	0.0

2	1	1	6	8	0.864376	126.587	1.461851	3.8	3.2	0.6
2	3	5	4	8	0.864354	126.593	1.462024	3.0	2.5	0.5
2	3	7	2	8	0.863962	126.696	1.465142	1.1	0.9	0.2
2	0	5	5	4	0.863938	126.703	1.465337	1.2	1.0	0.2
2	2	7	3	8	0.863732	126.757	1.466989	0.1	0.1	0.0
1	6	2	0	4	0.860212	127.133	1.478470	4.1	3.3	0.8
1	4	6	2	8	0.858790	127.517	1.490324	0.9	0.7	0.2
1	0	2	6	4	0.858576	127.574	1.492126	0.1	0.1	0.0
1	2	6	4	8	0.858246	127.664	1.494930	0.1	0.1	0.0
2	6	2	0	4	0.860212	127.700	1.496071	2.0	1.6	0.4
2	4	6	2	8	0.858790	128.088	1.508328	0.4	0.3	0.1
2	0	2	6	4	0.858576	128.147	1.510193	0.1	0.0	0.0
2	2	6	4	8	0.858246	128.238	1.513094	0.1	0.1	0.0
1	5	3	3	8	0.854018	128.831	1.532285	19.9	14.9	5.0
1	5	5	1	8	0.853766	128.901	1.534598	20.7	15.6	5.1

Кристалографски параметри за утачњено једињење  $\text{Ca}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{MnO}_3$ 

>Phase no.: 1  $\text{CaMnO}_3$  504 reflections, N&T: 0 0.00 (The # of eff. reflections may be lower)

! SPGR: P n m a; CELL: 5.31541 7.47956 5.30257 90.00000 90.00000 90.00000

Code	h	k	l	Mult	D(A)	2 $\theta$	HW	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	io-ic
1	1	0	1	4	3.754013	23.681	0.343571	84.1	88.5	-4.4
2	1	0	1	4	3.754013	23.740	0.343725	43.4	44.1	-0.7
1	0	2	0	2	3.739782	23.772	0.343811	75.5	75.2	0.3
2	0	2	0	2	3.739782	23.832	0.343967	38.8	37.4	1.3
1	1	1	1	8	3.355134	26.545	0.351587	146.3	129.1	17.2
2	1	1	1	8	3.355134	26.611	0.351784	76.0	64.2	11.8
1	2	0	0	2	2.657702	33.695	0.375964	1256.1	1237.7	18.4
1	0	0	2	2	2.651285	33.779	0.376287	1146.9	1137.5	9.4
2	2	0	0	2	2.657702	33.780	0.376290	620.5	615.5	5.0
1	1	2	1	8	2.649442	33.804	0.376380	4788.1	4758.4	29.7
2	0	0	2	2	2.651285	33.865	0.376614	566.3	565.7	0.7
2	1	2	1	8	2.649442	33.889	0.376708	2364.8	2366.3	-1.6
1	2	1	0	4	2.504306	35.827	0.384404	71.4	66.3	5.1
2	2	1	0	4	2.504306	35.918	0.384774	36.4	33.0	3.4
1	2	0	1	4	2.375970	37.834	0.392829	31.5	38.2	-6.6
1	1	0	2	4	2.372526	37.891	0.393075	30.4	36.7	-6.3
2	2	0	1	4	2.375970	37.930	0.393244	15.8	19.0	-3.2
2	1	0	2	4	2.372526	37.987	0.393492	15.1	18.2	-3.1
1	2	1	1	8	2.264463	39.773	0.401413	10.2	9.1	1.1
1	1	1	2	8	2.261482	39.828	0.401661	138.9	124.4	14.5
2	2	1	1	8	2.264463	39.875	0.401873	5.0	4.5	0.5
1	0	3	1	4	2.256234	39.924	0.402100	24.8	22.5	2.3



2	1	1	2	8	2.261482	39.930	0.402123	68.0	61.9	6.2
2	0	3	1	4	2.256234	40.026	0.402564	12.1	11.2	0.9
1	2	2	0	4	2.166373	41.656	0.410155	191.3	197.4	-6.1
1	0	2	2	4	2.162894	41.726	0.410488	183.4	190.9	-7.5
2	2	2	0	4	2.166373	41.762	0.410662	93.8	98.1	-4.3
2	0	2	2	4	2.162894	41.833	0.410997	89.7	94.9	-5.2
1	1	3	1	8	2.076877	43.540	0.419309	69.5	47.9	21.5
2	1	3	1	8	2.076877	43.652	0.419866	33.8	23.8	9.9
1	2	2	1	8	2.005459	45.175	0.427575	53.4	58.3	-4.9
1	1	2	2	8	2.003387	45.224	0.427829	35.5	36.4	-1.0
2	2	2	1	8	2.005459	45.291	0.428177	30.7	29.0	1.7
2	1	2	2	8	2.003387	45.341	0.428432	20.6	18.1	2.5
1	2	0	2	4	1.877007	48.457	0.445092	1546.4	1587.5	-41.1
2	2	0	2	4	1.877007	48.583	0.445790	786.7	789.1	-2.4
1	0	4	0	2	1.869891	48.653	0.446178	952.5	943.3	9.2
2	0	4	0	2	1.869891	48.780	0.446882	483.6	468.9	14.7
1	2	1	2	8	1.820556	50.061	0.454100	75.3	71.8	3.6
1	2	3	0	4	1.818330	50.127	0.454474	46.2	44.7	1.6
2	2	1	2	8	1.820556	50.192	0.454848	36.3	35.7	0.6
2	2	3	0	4	1.818330	50.258	0.455224	22.0	22.2	-0.2
1	0	1	3	4	1.720146	53.205	0.472616	0.2	0.3	-0.1
1	2	3	1	8	1.720011	53.210	0.472643	2.7	3.5	-0.8
1	1	3	2	8	1.718704	53.253	0.472908	21.8	28.6	-6.8
2	0	1	3	4	1.720146	53.346	0.473470	0.1	0.1	0.0
2	2	3	1	8	1.720011	53.350	0.473497	1.3	1.8	-0.5
2	1	3	2	8	1.718704	53.394	0.473764	10.2	14.2	-4.1
1	3	0	1	4	1.680471	54.564	0.480976	24.6	22.0	2.6
1	2	2	2	8	1.677567	54.666	0.481615	19.4	16.1	3.3
1	1	0	3	4	1.677225	54.679	0.481690	2.5	2.0	0.4
2	3	0	1	4	1.680471	54.709	0.481879	13.6	10.9	2.7
1	1	4	1	8	1.673748	54.802	0.482460	5.6	4.2	1.4
2	2	2	2	8	1.677567	54.811	0.482522	10.8	8.0	2.8
2	1	0	3	4	1.677225	54.824	0.482597	1.4	1.0	0.4
2	1	4	1	8	1.673748	54.947	0.483372	3.0	2.1	0.9
1	3	1	1	8	1.639598	56.042	0.490319	123.6	119.3	4.4
1	1	1	3	8	1.636582	56.155	0.491040	16.4	16.1	0.3
2	3	1	1	8	1.639598	56.192	0.491277	60.0	59.3	0.7
2	1	1	3	8	1.636582	56.304	0.492002	7.9	8.0	-0.1
1	3	2	1	8	1.532831	60.334	0.518941	825.7	823.5	2.2
1	1	2	3	8	1.530365	60.441	0.519686	1037.1	1040.7	-3.6
1	2	4	0	4	1.529302	60.488	0.520009	428.9	430.9	-2.1
2	3	2	1	8	1.532831	60.497	0.520073	407.2	409.3	-2.1
1	0	4	2	4	1.528076	60.541	0.520382	424.4	427.0	-2.7
2	1	2	3	8	1.530365	60.605	0.520823	513.1	517.3	-4.2
2	2	4	0	4	1.529302	60.651	0.521148	212.0	214.2	-2.2
2	0	4	2	4	1.528076	60.705	0.521523	209.3	212.3	-2.9
1	2	3	2	8	1.499548	61.818	0.529371	21.7	23.1	-1.3
2	2	3	2	8	1.499548	61.986	0.530569	11.2	11.5	-0.2

1	3	0	2	4	1.473130	63.052	0.538261	3.7	2.7	1.1
1	2	0	3	4	1.471761	63.118	0.538738	8.9	6.1	2.9
2	3	0	2	4	1.473130	63.224	0.539517	2.1	1.3	0.7
1	2	4	1	8	1.469411	63.230	0.539560	5.4	3.4	1.9
1	1	4	2	8	1.468595	63.269	0.539846	5.2	3.3	1.9
2	2	0	3	4	1.471761	63.290	0.539996	4.8	3.0	1.8
2	2	4	1	8	1.469411	63.403	0.540823	2.7	1.7	1.0
2	1	4	2	8	1.468595	63.442	0.541112	2.6	1.6	0.9
1	3	1	2	8	1.445363	64.408	0.548252	13.3	9.6	3.6
1	2	1	3	8	1.444070	64.472	0.548735	2.0	1.5	0.5
1	0	3	3	4	1.441929	64.579	0.549538	3.1	2.3	0.8
2	3	1	2	8	1.445363	64.584	0.549573	6.4	4.8	1.6
2	2	1	3	8	1.444070	64.649	0.550059	1.0	0.7	0.2
1	0	5	1	4	1.439718	64.691	0.550371	3.9	3.1	0.9
2	0	3	3	4	1.441929	64.757	0.550867	1.5	1.2	0.3
2	0	5	1	4	1.439718	64.868	0.551705	1.9	1.5	0.4
1	3	3	1	8	1.393486	67.115	0.568947	49.5	57.1	-7.6
1	1	3	3	8	1.391633	67.216	0.569741	2.2	3.0	-0.7
2	3	3	1	8	1.393486	67.301	0.570407	19.4	28.4	-9.1
1	1	5	1	8	1.389646	67.325	0.570596	3.2	4.9	-1.6
2	1	3	3	8	1.391633	67.402	0.571206	0.9	1.5	-0.6
2	1	5	1	8	1.389646	67.512	0.572067	1.3	2.4	-1.2
1	3	2	2	8	1.370627	68.387	0.579024	0.1	0.3	-0.2
1	2	2	3	8	1.369524	68.450	0.579526	0.1	0.1	-0.1
2	3	2	2	8	1.370627	68.578	0.580553	0.1	0.2	0.0
2	2	2	3	8	1.369524	68.641	0.581059	0.0	0.1	0.0
1	4	0	0	2	1.328851	70.853	0.599214	152.4	143.7	8.7
1	0	0	4	2	1.325643	71.050	0.600869	167.4	162.6	4.8
2	4	0	0	2	1.328851	71.053	0.600887	73.5	71.4	2.1
1	2	4	2	8	1.324721	71.107	0.601347	722.0	707.6	14.4
2	0	0	4	2	1.325643	71.251	0.602555	80.7	80.9	-0.2
2	2	4	2	8	1.324721	71.308	0.603036	347.9	351.9	-4.0
1	4	1	0	4	1.308363	72.135	0.610064	27.3	34.4	-7.1
2	4	1	0	4	1.308363	72.339	0.611817	12.6	17.1	-4.5
1	2	5	0	4	1.303601	72.440	0.612684	4.2	5.7	-1.5
2	2	5	0	4	1.303601	72.645	0.614457	2.1	2.8	-0.7
1	4	0	1	4	1.288991	73.394	0.620971	3.6	6.2	-2.6
1	1	0	4	4	1.286245	73.577	0.622572	2.5	4.6	-2.1
2	4	0	1	4	1.288991	73.603	0.622806	1.7	3.1	-1.4
2	1	0	4	4	1.286245	73.786	0.624419	1.3	2.3	-1.0
1	4	1	1	8	1.270266	74.658	0.632171	0.0	0.0	0.0
1	3	3	2	8	1.268283	74.795	0.633398	4.9	6.9	-2.0
1	1	1	4	8	1.267637	74.840	0.633799	12.6	17.7	-5.2
1	2	3	3	8	1.267409	74.855	0.633941	0.2	0.3	-0.1
2	4	1	1	8	1.270266	74.872	0.634092	0.0	0.0	0.0
1	2	5	1	8	1.265907	74.959	0.634878	0.8	1.2	-0.3
1	1	5	2	8	1.265385	74.996	0.635204	5.3	7.4	-2.0
2	3	3	2	8	1.268283	75.009	0.635329	2.5	3.4	-0.9

2	1	1	4	8	1.267637	75.054	0.635733	6.5	8.8	-2.3
2	2	3	3	8	1.267409	75.070	0.635876	0.1	0.2	0.0
2	2	5	1	8	1.265907	75.175	0.636820	0.5	0.6	-0.1
2	1	5	2	8	1.265385	75.211	0.637149	2.9	3.7	-0.8
1	4	2	0	4	1.252153	75.928	0.643679	3.0	2.8	0.3
1	3	0	3	4	1.251338	75.986	0.644214	0.1	0.1	0.0
1	3	4	1	8	1.249892	76.090	0.645165	8.1	6.4	1.7
1	0	2	4	4	1.249467	76.120	0.645445	1.4	1.1	0.3
2	4	2	0	4	1.252153	76.147	0.645691	1.9	1.4	0.5
1	1	4	3	8	1.248554	76.186	0.646050	0.3	0.2	0.1
2	3	0	3	4	1.251338	76.205	0.646230	0.0	0.0	0.0
2	3	4	1	8	1.249892	76.309	0.647189	4.8	3.2	1.7
1	0	6	0	2	1.246594	76.327	0.647353	0.0	0.0	0.0
2	0	2	4	4	1.249467	76.340	0.647471	0.8	0.5	0.3
2	1	4	3	8	1.248554	76.406	0.648081	0.1	0.1	0.1
2	0	6	0	2	1.246594	76.548	0.649395	0.0	0.0	0.0
1	3	1	3	8	1.234185	77.235	0.655813	43.5	32.4	11.2
2	3	1	3	8	1.234185	77.459	0.657923	19.6	16.1	3.5
1	4	2	1	8	1.218637	78.408	0.666946	3.1	2.6	0.5
1	1	2	4	8	1.216315	78.587	0.668662	3.0	2.5	0.5
2	4	2	1	8	1.218637	78.637	0.669147	1.6	1.3	0.3
2	1	2	4	8	1.216315	78.816	0.670878	1.6	1.2	0.3
1	4	0	2	4	1.187985	80.841	0.690827	140.9	137.9	3.0
1	3	2	3	8	1.186671	80.949	0.691914	277.5	275.1	2.4
1	2	0	4	4	1.186263	80.983	0.692252	151.4	150.5	0.9
2	4	0	2	4	1.187985	81.080	0.693232	68.7	68.6	0.1
2	3	2	3	8	1.186671	81.189	0.694329	137.0	137.0	0.0
2	2	0	4	4	1.186263	81.222	0.694670	75.0	74.9	0.0
1	1	6	1	8	1.183071	81.247	0.694919	340.3	340.0	0.3
2	1	6	1	8	1.183071	81.488	0.697361	169.9	169.3	0.6
1	4	1	2	8	1.173278	82.070	0.703310	42.3	41.5	0.8
1	4	3	0	4	1.172682	82.121	0.703832	18.1	17.7	0.4
1	2	1	4	8	1.171619	82.211	0.704764	12.7	12.3	0.3
2	4	1	2	8	1.173278	82.314	0.705826	21.5	20.7	0.8
1	2	5	2	8	1.169840	82.363	0.706333	17.5	16.8	0.7
2	4	3	0	4	1.172682	82.365	0.706352	9.2	8.8	0.4
2	2	1	4	8	1.171619	82.456	0.707293	6.4	6.1	0.3
2	2	5	2	8	1.169840	82.609	0.708877	8.9	8.4	0.6
1	3	4	2	8	1.157167	83.466	0.717847	1.4	1.4	0.1
1	2	4	3	8	1.156503	83.525	0.718467	2.7	2.7	0.0
2	3	4	2	8	1.157167	83.716	0.720495	0.6	0.7	0.0
2	2	4	3	8	1.156503	83.775	0.721121	1.2	1.3	-0.1
1	4	3	1	8	1.145015	84.555	0.729463	0.0	0.0	0.0
1	1	3	4	8	1.143089	84.731	0.731360	16.8	12.3	4.5
2	4	3	1	8	1.145015	84.811	0.732220	0.0	0.0	0.0
1	0	5	3	4	1.141859	84.844	0.732579	0.2	0.1	0.1
2	1	3	4	8	1.143089	84.987	0.734135	9.3	6.1	3.2
2	0	5	3	4	1.141859	85.100	0.735365	0.1	0.1	0.0

1	4	2	2	8	1.132232	85.737	0.742346	0.8	0.6	0.2
1	2	2	4	8	1.130741	85.878	0.743895	0.4	0.3	0.1
2	4	2	2	8	1.132232	85.998	0.745226	0.4	0.3	0.1
1	2	6	0	4	1.128610	86.079	0.746127	3.0	2.5	0.5
1	0	6	2	4	1.128117	86.126	0.746646	3.9	3.3	0.6
2	2	2	4	8	1.130741	86.139	0.746790	0.2	0.2	0.0
2	2	6	0	4	1.128610	86.341	0.749044	1.3	1.3	0.1
2	0	6	2	4	1.128117	86.388	0.749569	1.7	1.6	0.0
1	3	3	3	8	1.118378	87.062	0.757143	23.6	26.8	-3.2
1	3	5	1	8	1.117346	87.163	0.758283	24.4	27.7	-3.3
1	1	5	3	8	1.116390	87.256	0.759343	4.8	5.5	-0.6
2	3	3	3	8	1.118378	87.329	0.760169	11.8	13.3	-1.5
2	3	5	1	8	1.117346	87.430	0.761320	12.0	13.8	-1.8
2	1	5	3	8	1.116390	87.524	0.762391	2.3	2.7	-0.5
1	2	6	1	8	1.103883	88.500	0.773651	0.3	1.1	-0.8
1	1	6	2	8	1.103537	88.535	0.774059	0.2	0.7	-0.5
2	2	6	1	8	1.103883	88.774	0.776845	0.3	0.5	-0.2
2	1	6	2	8	1.103537	88.809	0.777257	0.2	0.4	-0.1
1	4	4	0	4	1.083187	90.653	0.799272	136.5	124.0	12.5
1	0	4	4	4	1.081447	90.840	0.801546	159.5	148.0	11.5
2	4	4	0	4	1.083187	90.937	0.802737	66.1	61.9	4.2
2	0	4	4	4	1.081447	91.124	0.805036	77.0	73.8	3.2
1	4	3	2	8	1.072459	91.818	0.813619	35.3	38.7	-3.4
1	2	3	4	8	1.071192	91.958	0.815367	9.4	10.7	-1.2
2	4	3	2	8	1.072459	92.108	0.817242	16.3	19.3	-3.0
2	2	3	4	8	1.071192	92.249	0.819008	4.3	5.3	-1.1
1	4	0	3	4	1.062155	92.972	0.828167	0.1	0.1	0.0
1	3	0	4	4	1.061436	93.054	0.829211	0.0	0.1	0.0
1	4	4	1	8	1.061270	93.072	0.829453	2.1	3.0	-1.0
1	1	4	4	8	1.059736	93.248	0.831698	1.8	2.3	-0.6
2	4	0	3	4	1.062155	93.268	0.831954	0.0	0.0	0.0
2	3	0	4	4	1.061436	93.350	0.833010	0.0	0.0	0.0
2	4	4	1	8	1.061270	93.369	0.833255	1.2	1.5	-0.3
2	1	4	4	8	1.059736	93.545	0.835526	1.0	1.2	-0.2
1	4	1	3	8	1.051604	94.190	0.843912	0.5	0.5	0.0
1	3	1	4	8	1.050907	94.271	0.844985	6.8	6.8	0.0
1	0	1	5	4	1.050012	94.377	0.846368	3.2	3.1	0.2
1	3	5	2	8	1.049623	94.423	0.846972	1.4	1.3	0.1
1	2	5	3	8	1.049127	94.481	0.847743	2.6	2.4	0.2
2	4	1	3	8	1.051604	94.492	0.847882	0.3	0.2	0.0
2	3	1	4	8	1.050907	94.574	0.848968	3.9	3.4	0.5
1	0	7	1	4	1.047455	94.679	0.850358	0.3	0.3	0.1
2	0	1	5	4	1.050012	94.680	0.850367	1.8	1.5	0.3
2	3	5	2	8	1.049623	94.726	0.850979	0.8	0.7	0.2
2	2	5	3	8	1.049127	94.785	0.851758	1.5	1.2	0.3
2	0	7	1	4	1.047455	94.984	0.854405	0.2	0.1	0.1
1	5	0	1	4	1.042340	95.291	0.858512	5.4	3.8	1.6
1	1	0	5	4	1.040016	95.572	0.862295	0.7	0.5	0.2

1	3	4	3	8	1.039957	95.580	0.862392	0.1	0.1	0.0
2	5	0	1	4	1.042340	95.599	0.862657	2.5	1.9	0.6
1	2	6	2	8	1.038439	95.764	0.864892	0.1	0.1	0.0
2	1	0	5	4	1.040016	95.882	0.866486	0.3	0.3	0.1
2	3	4	3	8	1.039957	95.889	0.866585	0.0	0.0	0.0
2	2	6	2	8	1.038439	96.075	0.869115	0.1	0.0	0.0
1	5	1	1	8	1.032363	96.513	0.875118	46.9	47.8	-0.9
1	1	1	5	8	1.030106	96.795	0.879012	1.5	1.7	-0.2
2	5	1	1	8	1.032363	96.828	0.879468	21.1	23.9	-2.8
1	1	7	1	8	1.027691	97.099	0.883235	2.9	3.3	-0.4
2	1	1	5	8	1.030106	97.111	0.883410	0.7	0.9	-0.1
2	1	7	1	8	1.027691	97.417	0.887687	1.3	1.6	-0.3
1	4	2	3	8	1.021745	97.856	0.893898	3.6	4.9	-1.3
1	3	2	4	8	1.021105	97.939	0.895069	2.4	3.3	-0.9
2	4	2	3	8	1.021745	98.179	0.898488	1.8	2.4	-0.6
2	3	2	4	8	1.021105	98.262	0.899674	1.3	1.7	-0.4
1	5	2	1	8	1.004069	100.199	0.928026	132.1	127.2	5.0
1	4	4	2	8	1.002730	100.382	0.930774	171.5	167.0	4.5
1	1	2	5	8	1.001992	100.483	0.932297	219.6	215.2	4.4
1	2	4	4	8	1.001693	100.524	0.932916	194.3	190.9	3.4
2	5	2	1	8	1.004069	100.535	0.933072	64.7	63.6	1.1
1	3	6	1	8	1.001196	100.593	0.933949	192.8	190.1	2.7
1	1	6	3	8	1.000508	100.688	0.935384	228.9	226.8	2.1
2	4	4	2	8	1.002730	100.719	0.935858	84.2	83.5	0.6
2	1	2	5	8	1.001992	100.821	0.937402	107.9	107.6	0.3
2	2	4	4	8	1.001693	100.862	0.938030	95.6	95.5	0.1
2	3	6	1	8	1.001196	100.931	0.939077	94.8	95.1	-0.3
2	1	6	3	8	1.000508	101.027	0.940532	112.6	113.5	-0.9
1	4	5	0	4	0.993476	101.671	0.950440	16.4	17.7	-1.4
1	2	7	0	4	0.991386	101.968	0.955055	5.1	5.6	-0.5
2	4	5	0	4	0.993476	102.016	0.955802	8.0	8.9	-0.9
2	2	7	0	4	0.991386	102.315	0.960483	2.5	2.8	-0.3
1	5	0	2	4	0.986716	102.640	0.965613	0.2	0.2	0.0
1	2	0	5	4	0.984990	102.891	0.969603	0.3	0.3	0.0
2	5	0	2	4	0.986716	102.991	0.971195	0.1	0.1	0.0
2	2	0	5	4	0.984990	103.244	0.975245	0.2	0.2	0.0
1	5	1	2	8	0.978241	103.889	0.985692	1.1	1.0	0.1
1	4	3	3	8	0.977174	104.049	0.988308	0.9	0.8	0.1
1	3	3	4	8	0.976614	104.133	0.989689	4.5	4.0	0.5
1	2	1	5	8	0.976559	104.141	0.989825	5.0	4.5	0.5
1	4	5	1	8	0.976485	104.153	0.990008	0.2	0.2	0.0
1	0	3	5	4	0.975896	104.241	0.991469	2.8	2.5	0.3
2	5	1	2	8	0.978241	104.248	0.991576	0.6	0.5	0.1
1	1	5	4	8	0.975289	104.333	0.992979	6.5	5.8	0.8
2	4	3	3	8	0.977174	104.409	0.994232	0.5	0.4	0.1
1	2	7	1	8	0.974500	104.453	0.994954	1.1	1.0	0.1
1	1	7	2	8	0.974262	104.489	0.995553	1.9	1.7	0.3
2	3	3	4	8	0.976614	104.494	0.995634	2.3	2.0	0.3

2	2	1	5	8	0.976559	104.502	0.995773	2.6	2.3	0.3
2	4	5	1	8	0.976485	104.513	0.995959	0.1	0.1	0.0
2	0	3	5	4	0.975896	104.603	0.997442	1.4	1.2	0.2
2	1	5	4	8	0.975289	104.695	0.998976	3.3	2.9	0.4
2	2	7	1	8	0.974500	104.815	1.000981	0.6	0.5	0.1
2	1	7	2	8	0.974262	104.851	1.001589	1.0	0.8	0.1
1	5	3	1	8	0.961678	106.447	1.028778	40.9	42.6	-1.7
1	1	3	5	8	0.959853	106.739	1.033875	2.8	2.9	-0.1
1	3	5	3	8	0.959806	106.746	1.034006	14.6	15.2	-0.6
2	5	3	1	8	0.961678	106.823	1.035346	20.4	21.3	-1.0
2	1	3	5	8	0.959853	107.117	1.040527	1.3	1.4	-0.1
2	3	5	3	8	0.959806	107.124	1.040661	7.0	7.6	-0.6
1	5	2	2	8	0.954067	107.678	1.050532	0.7	0.7	0.0
1	2	2	5	8	0.952507	107.936	1.055162	1.3	1.5	-0.2
2	5	2	2	8	0.954067	108.063	1.057465	0.3	0.3	0.0
1	3	6	2	8	0.951601	108.086	1.057876	0.1	0.1	0.0
1	2	6	3	8	0.951232	108.147	1.058989	0.1	0.1	0.0
2	2	2	5	8	0.952507	108.322	1.062174	0.7	0.7	-0.1
2	3	6	2	8	0.951601	108.473	1.064935	0.0	0.0	0.0
2	2	6	3	8	0.951232	108.535	1.066068	0.0	0.1	0.0
1	4	0	4	4	0.938503	110.321	1.099588	80.2	77.6	2.6
2	4	0	4	4	0.938503	110.725	1.107393	40.9	39.0	1.9
1	0	8	0	2	0.934946	110.950	1.111779	63.8	61.3	2.5
2	0	8	0	2	0.934946	111.358	1.119812	30.9	30.8	0.2
1	4	1	4	8	0.931201	111.622	1.125046	27.2	27.4	-0.2
1	4	5	2	8	0.930308	111.784	1.128283	23.0	23.2	-0.2
1	2	5	4	8	0.929480	111.935	1.131304	6.9	6.9	0.0
2	4	1	4	8	0.931201	112.036	1.133332	13.8	13.8	0.0
1	2	7	2	8	0.928591	112.098	1.134576	6.3	6.2	0.1
2	4	5	2	8	0.930308	112.200	1.136631	11.9	11.7	0.2
2	2	5	4	8	0.929480	112.352	1.139711	3.5	3.5	0.1
2	2	7	2	8	0.928591	112.515	1.143047	3.2	3.1	0.0
1	4	4	3	8	0.923558	113.031	1.153641	0.4	0.4	0.0
1	3	4	4	8	0.923085	113.120	1.155479	0.3	0.3	0.0
2	4	4	3	8	0.923558	113.456	1.162490	0.2	0.2	0.0
2	3	4	4	8	0.923085	113.546	1.164366	0.2	0.2	0.0
1	5	3	2	8	0.917477	114.188	1.177974	0.5	0.5	0.0
1	2	3	5	8	0.916089	114.457	1.183742	5.1	5.2	-0.1
2	5	3	2	8	0.917477	114.623	1.187324	0.3	0.3	0.0
1	0	7	3	4	0.914409	114.785	1.190834	1.5	1.6	0.0
2	2	3	5	8	0.916089	114.894	1.193213	2.6	2.6	0.0
2	0	7	3	4	0.914409	115.224	1.200455	0.8	0.8	0.1
1	5	0	3	4	0.911000	115.458	1.205620	5.1	4.4	0.7
1	5	4	1	8	0.910442	115.569	1.208093	6.0	5.0	1.0
1	4	2	4	8	0.910278	115.602	1.208823	2.9	2.4	0.5
1	3	0	5	4	0.909964	115.665	1.210220	0.6	0.5	0.1
1	4	6	0	4	0.909165	115.825	1.213806	0.7	0.5	0.1
1	1	4	5	8	0.908893	115.880	1.215035	1.2	1.0	0.2

2	5	0	3	4	0.911000	115.903	1.215560	2.7	2.2	0.5
2	5	4	1	8	0.910442	116.016	1.218087	3.1	2.5	0.6
1	0	6	4	4	0.908135	116.033	1.218470	0.1	0.1	0.0
2	4	2	4	8	0.910278	116.049	1.218833	1.5	1.2	0.3
2	3	0	5	4	0.909964	116.112	1.220261	0.3	0.2	0.1
1	1	8	1	8	0.907232	116.216	1.222604	0.6	0.5	0.1
2	4	6	0	4	0.909165	116.274	1.223926	0.3	0.3	0.1
2	1	4	5	8	0.908893	116.329	1.225182	0.6	0.5	0.1
2	0	6	4	4	0.908135	116.483	1.228693	0.0	0.0	0.0
2	1	8	1	8	0.907232	116.668	1.232920	0.3	0.2	0.0
1	5	1	3	8	0.904317	116.812	1.236235	42.7	39.1	3.6
1	3	1	5	8	0.903304	117.021	1.241078	16.3	15.8	0.4
2	5	1	3	8	0.904317	117.269	1.246860	18.8	19.7	-0.9
1	3	7	1	8	0.901674	117.360	1.248987	16.1	17.3	-1.3
1	1	7	3	8	0.901172	117.465	1.251455	1.0	1.1	-0.1
2	3	1	5	8	0.903304	117.480	1.251814	7.1	8.0	-0.9
2	3	7	1	8	0.901674	117.822	1.259905	7.2	8.7	-1.5
2	1	7	3	8	0.901172	117.928	1.262432	0.4	0.5	-0.1
1	4	6	1	8	0.896089	118.544	1.277251	0.1	0.1	0.0
1	1	6	4	8	0.895165	118.743	1.282111	0.1	0.1	0.0
2	4	6	1	8	0.896089	119.017	1.288841	0.0	0.0	0.0
2	1	6	4	8	0.895165	119.219	1.293820	0.0	0.0	0.0
1	6	0	0	2	0.885901	120.798	1.334010	27.6	27.6	0.0
1	5	2	3	8	0.885117	120.977	1.338685	140.9	139.6	1.2
1	3	2	5	8	0.884167	121.195	1.344421	194.8	191.9	2.9
1	0	0	6	2	0.883762	121.288	1.346891	47.4	46.6	0.8
2	6	0	0	2	0.885901	121.294	1.347036	14.2	13.9	0.2
1	3	6	3	8	0.883147	121.430	1.350658	169.4	165.6	3.8
2	5	2	3	8	0.885117	121.474	1.351835	72.1	70.4	1.7
2	3	2	5	8	0.884167	121.695	1.357722	99.8	96.7	3.0
1	2	8	0	4	0.881964	121.705	1.358006	100.3	97.3	3.1
1	0	8	2	4	0.881728	121.760	1.359481	105.5	102.2	3.3
2	0	0	6	2	0.883762	121.789	1.360259	24.2	23.5	0.8
2	3	6	3	8	0.883147	121.932	1.364128	86.1	83.5	2.6
2	2	8	0	4	0.881964	122.210	1.371674	49.8	49.0	0.8
1	6	1	0	4	0.879751	122.224	1.372055	24.6	24.2	0.4
2	0	8	2	4	0.881728	122.265	1.373188	52.2	51.5	0.6
1	4	3	4	8	0.878335	122.560	1.381275	25.8	26.2	-0.4
2	6	1	0	4	0.879751	122.734	1.386109	11.8	12.2	-0.4
2	4	3	4	8	0.878335	123.074	1.395586	12.2	13.2	-1.0
1	6	0	1	4	0.873790	123.657	1.412138	0.1	0.1	0.0
1	5	4	2	8	0.872670	123.932	1.420060	0.5	0.6	-0.1
1	1	0	6	4	0.871794	124.149	1.426342	0.0	0.1	0.0
2	6	0	1	4	0.873790	124.183	1.427334	0.0	0.0	0.0
1	2	4	5	8	0.871475	124.228	1.428651	0.7	0.8	-0.1
2	5	4	2	8	0.872670	124.461	1.435489	0.2	0.3	0.0
1	2	8	1	8	0.870011	124.594	1.439389	0.0	0.0	0.0
1	1	8	2	8	0.869842	124.636	1.440647	0.0	0.0	0.0

2	1	0	6	4	0.871794	124.680	1.441958	0.0	0.0	0.0
2	2	4	5	8	0.871475	124.760	1.444336	0.3	0.4	-0.1
1	6	1	1	8	0.867888	125.130	1.455396	0.0	0.0	0.0
2	2	8	1	8	0.870011	125.130	1.455398	0.0	0.0	0.0
2	1	8	2	8	0.869842	125.173	1.456694	0.0	0.0	0.0
1	4	5	3	8	0.866047	125.601	1.469696	0.5	0.6	-0.1
1	1	1	6	8	0.865932	125.631	1.470607	8.6	11.0	-2.5
2	6	1	1	8	0.867888	125.673	1.471895	0.0	0.0	0.0
1	3	5	4	8	0.865658	125.701	1.472777	4.5	5.8	-1.3
1	0	5	5	4	0.865157	125.831	1.476761	2.7	3.5	-0.8
1	3	7	2	8	0.864940	125.887	1.478506	1.5	1.9	-0.4
1	2	7	3	8	0.864662	125.959	1.480736	0.6	0.8	-0.2
2	4	5	3	8	0.866047	126.149	1.486642	0.2	0.3	-0.1
2	1	1	6	8	0.865932	126.179	1.487583	4.2	5.6	-1.4
2	3	5	4	8	0.865658	126.251	1.489822	2.2	2.9	-0.8
2	0	5	5	4	0.865157	126.382	1.493932	1.3	1.7	-0.5
2	3	7	2	8	0.864940	126.439	1.495733	0.7	1.0	-0.3
2	2	7	3	8	0.864662	126.512	1.498034	0.3	0.4	-0.1
1	6	2	0	4	0.862044	126.646	1.502278	3.9	5.3	-1.3
1	0	2	6	4	0.860073	127.171	1.519118	0.1	0.1	0.0
1	4	6	2	8	0.860006	127.189	1.519703	0.3	0.4	-0.1
2	6	2	0	4	0.862044	127.207	1.520276	2.1	2.7	-0.6
1	2	6	4	8	0.859352	127.365	1.525419	0.4	0.5	-0.1
2	0	2	6	4	0.860073	127.738	1.537676	0.0	0.0	0.0
2	4	6	2	8	0.860006	127.756	1.538281	0.2	0.2	-0.1
2	2	6	4	8	0.859352	127.935	1.544190	0.2	0.3	-0.1
1	5	3	3	8	0.855668	128.371	1.558842	30.1	41.5	-11.4
1	5	5	1	8	0.855205	128.500	1.563192	32.0	44.3	-12.2
1	3	3	5	8	0.854809	128.610	1.566942	11.0	15.2	-4.2
1	1	5	5	8	0.853920	128.858	1.575460	0.8	1.1	-0.3
2	5	3	3	8	0.855668	128.954	1.578770	15.3	21.0	-5.7
2	5	5	1	8	0.855205	129.084	1.583274	16.3	22.4	-6.1
2	3	3	5	8	0.854809	129.196	1.587158	5.6	7.7	-2.1
2	1	5	5	8	0.853920	129.447	1.595981	0.4	0.5	-0.2
1	6	2	1	8	0.850874	129.722	1.605721	1.3	1.9	-0.5
1	1	2	6	8	0.849030	130.255	1.624876	1.5	2.0	-0.4
2	6	2	1	8	0.850874	130.323	1.627354	0.7	0.9	-0.2
2	1	2	6	8	0.849030	130.864	1.647234	0.9	1.0	-0.1
1	6	0	2	4	0.840236	132.909	1.726462	61.6	54.8	6.9
1	4	4	4	8	0.838784	133.366	1.745093	186.7	165.2	21.5
1	2	0	6	4	0.838612	133.421	1.747329	107.7	95.3	12.4
2	6	0	2	4	0.840236	133.557	1.752952	31.1	27.6	3.5
1	2	8	2	8	0.836874	133.977	1.770510	253.3	228.5	24.8
2	4	4	4	8	0.838784	134.021	1.772394	91.9	83.2	8.8
2	2	0	6	4	0.838612	134.076	1.774728	52.9	48.0	4.9
1	6	1	2	8	0.834984	134.591	1.796778	58.5	55.4	3.1
2	2	8	2	8	0.836874	134.641	1.798945	120.8	114.9	5.9
1	6	3	0	4	0.834769	134.662	1.799838	30.7	29.2	1.5



1	2	1	6	8	0.833390	135.118	1.819824	8.1	8.1	0.0
2	6	1	2	8	0.834984	135.266	1.826420	27.4	27.8	-0.4
2	6	3	0	4	0.834769	135.338	1.829623	14.3	14.7	-0.3
1	4	7	0	4	0.832704	135.347	1.830029	12.7	13.0	-0.3
2	2	1	6	8	0.833390	135.802	1.850553	3.7	4.0	-0.3
2	4	7	0	4	0.832704	136.035	1.861249	5.7	6.5	-0.8
1	5	0	4	4	0.829343	136.492	1.882509	1.3	1.6	-0.3
1	4	0	5	4	0.828903	136.645	1.889711	1.9	2.4	-0.5
2	5	0	4	4	0.829343	137.200	1.916336	0.6	0.8	-0.2
2	4	0	5	4	0.828903	137.356	1.923908	0.9	1.2	-0.2
1	6	3	1	8	0.824613	138.170	1.964459	0.0	0.0	0.0
1	5	1	4	8	0.824291	138.287	1.970419	1.5	1.9	-0.4
1	4	1	5	8	0.823859	138.445	1.978508	2.3	3.0	-0.6
1	5	5	2	8	0.823671	138.514	1.982062	0.7	0.9	-0.2
1	1	3	6	8	0.822935	138.786	1.996152	6.8	9.1	-2.3
1	2	5	5	8	0.822666	138.885	2.001361	3.2	4.3	-1.1
1	4	7	1	8	0.822622	138.902	2.002223	0.0	0.0	0.0
2	6	3	1	8	0.824613	138.910	2.002659	0.0	0.0	0.0
2	5	1	4	8	0.824291	139.030	2.008951	0.6	0.9	-0.2
1	1	7	4	8	0.821907	139.169	2.016321	3.8	5.2	-1.4
2	4	1	5	8	0.823859	139.191	2.017495	1.0	1.3	-0.4
2	5	5	2	8	0.823671	139.261	2.021251	0.3	0.4	-0.1
1	0	9	1	4	0.821040	139.495	2.033808	0.3	0.4	-0.1
2	1	3	6	8	0.822935	139.538	2.036144	2.8	3.9	-1.1
2	2	5	5	8	0.822666	139.640	2.041653	1.3	1.8	-0.5
2	4	7	1	8	0.822622	139.656	2.042565	0.0	0.0	0.0
2	1	7	4	8	0.821907	139.929	2.057484	1.5	2.1	-0.6
1	6	2	2	8	0.819799	139.968	2.059628	4.4	6.1	-1.7

Кристалографски параметри за утачњено једињење  $\text{Ca}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{MnO}_3$ 

>Phase no.: 1  $\text{CaMnO}_3$  504 reflections, N&T: 0 0.00 (The # of eff. reflections may be lower)

! SPGR: P n m a; CELL: 5.31806 7.47828 5.30151 90.00000 90.00000 90.00000

Code	h	k	l	Mult	D(A)	2 $\theta$	HW	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	io-ic
1	1	0	1	4	3.754570	23.677	0.321029	120.4	128.6	-8.2
2	1	0	1	4	3.754570	23.736	0.321173	64.3	64.0	0.3
1	0	2	0	2	3.739139	23.777	0.321273	52.0	48.8	3.2
2	0	2	0	2	3.739139	23.836	0.321418	28.4	24.3	4.1
1	1	1	1	8	3.355415	26.543	0.328622	129.3	105.1	24.2
2	1	1	1	8	3.355415	26.609	0.328811	68.3	52.3	16.0
1	2	0	0	2	2.659031	33.678	0.352319	1416.3	1401.5	14.9
2	2	0	0	2	2.659031	33.763	0.352641	702.4	696.9	5.5
1	0	0	2	2	2.650752	33.786	0.352730	1325.6	1316.4	9.2
1	1	2	1	8	2.649409	33.804	0.352797	4271.8	4245.0	26.8

2	0	0	2	2	2.650752	33.872	0.353054	657.2	654.6	2.5
2	1	2	1	8	2.649409	33.889	0.353121	2117.3	2110.9	6.3
1	2	1	0	4	2.505369	35.811	0.360684	68.5	65.4	3.1
2	2	1	0	4	2.505369	35.902	0.361052	34.2	32.5	1.7
1	2	0	1	4	2.376823	37.820	0.369082	37.3	45.4	-8.1
1	1	0	2	4	2.372380	37.893	0.369399	28.0	34.0	-6.0
2	2	0	1	4	2.376823	37.916	0.369496	18.8	22.6	-3.8
2	1	0	2	4	2.372380	37.989	0.369815	14.7	16.9	-2.2
1	2	1	1	8	2.265166	39.760	0.377672	9.5	8.6	1.0
1	1	1	2	8	2.261319	39.831	0.377992	126.1	114.4	11.8
2	2	1	1	8	2.265166	39.862	0.378133	4.7	4.3	0.4
1	0	3	1	4	2.255834	39.932	0.378453	25.8	23.5	2.3
2	1	1	2	8	2.261319	39.932	0.378456	62.5	56.9	5.6
2	0	3	1	4	2.255834	40.034	0.378919	12.7	11.7	1.1
1	2	2	0	4	2.166967	41.644	0.386449	180.5	182.9	-2.4
1	0	2	2	4	2.162480	41.734	0.386882	189.0	197.1	-8.2
2	2	2	0	4	2.166967	41.750	0.386959	86.5	90.9	-4.4
2	0	2	2	4	2.162480	41.841	0.387394	88.9	98.0	-9.1
1	1	3	1	8	2.076724	43.544	0.395740	75.8	47.3	28.5
2	1	3	1	8	2.076724	43.656	0.396301	37.7	23.5	14.1
1	2	2	1	8	2.005872	45.165	0.404012	43.6	52.6	-9.0
1	1	2	2	8	2.003200	45.228	0.404343	28.8	32.8	-4.0
2	2	2	1	8	2.005872	45.282	0.404620	24.0	26.2	-2.1
2	1	2	2	8	2.003200	45.345	0.404953	15.7	16.3	-0.6
1	2	0	2	4	1.877285	48.449	0.421740	1547.1	1577.7	-30.6
2	2	0	2	4	1.877285	48.576	0.422447	782.2	784.3	-2.1
1	0	4	0	2	1.869570	48.662	0.422934	936.1	927.7	8.4
2	0	4	0	2	1.869570	48.789	0.423648	471.3	461.1	10.2
1	2	1	2	8	1.820791	50.054	0.430873	78.8	73.1	5.7
1	2	3	0	4	1.818589	50.119	0.431249	51.1	48.6	2.5
2	2	1	2	8	1.820791	50.185	0.431632	37.4	36.3	1.1
2	2	3	0	4	1.818589	50.250	0.432010	24.4	24.1	0.3
1	2	3	1	8	1.720194	53.204	0.449700	0.8	1.7	-1.0
1	0	1	3	4	1.719803	53.217	0.449780	0.5	1.0	-0.5
1	1	3	2	8	1.718508	53.260	0.450047	14.8	29.7	-14.9
2	2	3	1	8	1.720194	53.344	0.450567	0.5	0.9	-0.4
2	0	1	3	4	1.719803	53.357	0.450648	0.3	0.5	-0.2
2	1	3	2	8	1.718508	53.401	0.450917	9.3	14.8	-5.5
1	3	0	1	4	1.681193	54.539	0.458045	37.2	31.3	5.9
1	2	2	2	8	1.677708	54.662	0.458824	0.1	0.1	0.0
2	3	0	1	4	1.681193	54.683	0.458962	19.6	15.6	4.0
1	1	0	3	4	1.677004	54.686	0.458981	7.7	6.1	1.6
2	2	2	2	8	1.677708	54.806	0.459745	0.1	0.1	0.0
1	1	4	1	8	1.673567	54.808	0.459755	13.9	10.3	3.6
2	1	0	3	4	1.677004	54.831	0.459904	4.1	3.0	1.1
2	1	4	1	8	1.673567	54.954	0.460682	7.3	5.1	2.2
1	3	1	1	8	1.640255	56.018	0.467547	126.5	118.7	7.8
1	1	1	3	8	1.636364	56.163	0.468493	16.4	17.0	-0.6

2	3	1	1	8	1.640255	56.167	0.468520	56.8	59.0	-2.1
2	1	1	3	8	1.636364	56.313	0.469472	7.6	8.4	-0.8
1	3	2	1	8	1.533334	60.312	0.496681	754.5	748.1	6.4
1	1	2	3	8	1.530154	60.450	0.497659	953.2	957.8	-4.7
2	3	2	1	8	1.533334	60.475	0.497833	369.4	371.8	-2.4
1	2	4	0	4	1.529379	60.484	0.497899	523.2	527.0	-3.7
1	0	4	2	4	1.527799	60.553	0.498388	517.0	522.7	-5.8
2	1	2	3	8	1.530154	60.614	0.498818	469.4	476.1	-6.7
2	2	4	0	4	1.529379	60.648	0.499059	257.8	261.9	-4.1
2	0	4	2	4	1.527799	60.717	0.499551	254.5	259.8	-5.3
1	2	3	2	8	1.499597	61.816	0.507441	23.5	24.0	-0.5
2	2	3	2	8	1.499597	61.984	0.508661	12.2	11.9	0.3
1	3	0	2	4	1.473547	63.032	0.516365	2.4	1.6	0.8
1	2	0	3	4	1.471781	63.117	0.516991	6.4	4.2	2.2
2	3	0	2	4	1.473547	63.204	0.517642	1.2	0.8	0.4
1	2	4	1	8	1.469456	63.228	0.517819	3.6	2.3	1.3
1	1	4	2	8	1.468404	63.279	0.518195	2.9	1.8	1.1
2	2	0	3	4	1.471781	63.289	0.518272	3.3	2.1	1.2
2	2	4	1	8	1.469456	63.401	0.519106	1.9	1.1	0.7
2	1	4	2	8	1.468404	63.451	0.519485	1.5	0.9	0.6
1	3	1	2	8	1.445748	64.388	0.526544	16.8	12.6	4.2
1	2	1	3	8	1.444080	64.472	0.527178	0.3	0.2	0.1
2	3	1	2	8	1.445748	64.565	0.527889	7.3	6.2	1.1
1	0	3	3	4	1.441653	64.593	0.528105	0.5	0.4	0.1
2	2	1	3	8	1.444080	64.649	0.528527	0.1	0.1	0.0
1	0	5	1	4	1.439468	64.703	0.528945	1.7	1.6	0.1
2	0	3	3	4	1.441653	64.771	0.529460	0.2	0.2	0.0
2	0	5	1	4	1.439468	64.881	0.530305	0.7	0.8	-0.1
1	3	3	1	8	1.393823	67.096	0.547629	52.0	61.3	-9.3
1	1	3	3	8	1.391433	67.227	0.548672	2.9	3.6	-0.7
2	3	3	1	8	1.393823	67.282	0.549116	23.8	30.5	-6.6
1	1	5	1	8	1.389468	67.335	0.549534	4.1	5.3	-1.2
2	1	3	3	8	1.391433	67.413	0.550165	1.3	1.8	-0.5
2	1	5	1	8	1.389468	67.522	0.551034	1.8	2.6	-0.8
1	3	2	2	8	1.370932	68.370	0.557902	0.0	0.0	0.0
1	2	2	3	8	1.369509	68.451	0.558562	0.0	0.0	0.0
2	3	2	2	8	1.370932	68.560	0.559460	0.0	0.0	0.0
2	2	2	3	8	1.369509	68.642	0.560125	0.0	0.0	0.0
1	4	0	0	2	1.329515	70.812	0.578269	158.4	150.9	7.6
2	4	0	0	2	1.329515	71.012	0.579972	76.7	75.0	1.7
1	0	0	4	2	1.325376	71.067	0.580444	171.6	168.9	2.7
1	2	4	2	8	1.324705	71.108	0.580799	749.7	741.0	8.7
2	0	0	4	2	1.325376	71.267	0.582162	84.0	84.0	0.0
2	2	4	2	8	1.324705	71.309	0.582520	367.6	368.5	-0.9
1	4	1	0	4	1.308990	72.095	0.589323	30.8	36.9	-6.1
2	4	1	0	4	1.308990	72.299	0.591107	14.3	18.4	-4.1
1	2	5	0	4	1.303587	72.441	0.592349	4.8	6.5	-1.6
2	2	5	0	4	1.303587	72.646	0.594156	2.4	3.2	-0.8

1	4	0	1	4	1.289582	73.355	0.600436	3.7	3.7	0.1
2	4	0	1	4	1.289582	73.564	0.602303	1.9	1.8	0.1
1	1	0	4	4	1.286039	73.590	0.602539	2.7	2.6	0.1
2	1	0	4	4	1.286039	73.800	0.604422	1.3	1.3	0.0
1	4	1	1	8	1.270825	74.620	0.611845	0.0	0.1	0.0
1	3	3	2	8	1.268493	74.780	0.613313	8.6	9.9	-1.3
2	4	1	1	8	1.270825	74.834	0.613800	0.0	0.0	0.0
1	1	1	4	8	1.267434	74.854	0.613983	24.5	27.5	-3.0
1	2	3	3	8	1.267365	74.858	0.614026	0.3	0.3	0.0
1	2	5	1	8	1.265880	74.961	0.614971	0.9	1.0	-0.1
2	3	3	2	8	1.268493	74.995	0.615279	4.5	4.9	-0.4
1	1	5	2	8	1.265207	75.008	0.615400	9.5	10.3	-0.8
2	1	1	4	8	1.267434	75.068	0.615954	12.8	13.7	-0.9
2	2	3	3	8	1.267365	75.073	0.615998	0.1	0.2	0.0
2	2	5	1	8	1.265880	75.177	0.616950	0.5	0.5	0.0
2	1	5	2	8	1.265207	75.223	0.617382	4.8	5.1	-0.3
1	4	2	0	4	1.252684	75.890	0.623566	0.2	0.2	0.0
1	3	0	3	4	1.251523	75.973	0.624340	0.2	0.2	0.0
1	3	4	1	8	1.250093	76.075	0.625299	11.1	8.6	2.5
2	4	2	0	4	1.252684	76.109	0.625612	0.1	0.1	0.0
1	0	2	4	4	1.249220	76.138	0.625886	0.5	0.4	0.1
2	3	0	3	4	1.251523	76.192	0.626393	0.1	0.1	0.0
1	1	4	3	8	1.248368	76.199	0.626461	0.4	0.3	0.1
2	3	4	1	8	1.250093	76.295	0.627359	5.9	4.3	1.7
1	0	6	0	2	1.246380	76.342	0.627809	2.3	1.6	0.7
2	0	2	4	4	1.249220	76.358	0.627951	0.3	0.2	0.1
2	1	4	3	8	1.248368	76.419	0.628531	0.2	0.2	0.1
2	0	6	0	2	1.246380	76.563	0.629889	1.1	0.8	0.3
1	3	1	3	8	1.234357	77.223	0.636159	40.3	37.7	2.6
2	3	1	3	8	1.234357	77.447	0.638307	19.7	18.8	0.9
1	4	2	1	8	1.219114	78.371	0.647263	1.0	0.9	0.2
2	4	2	1	8	1.219114	78.600	0.649502	0.5	0.4	0.1
1	1	2	4	8	1.216119	78.602	0.649516	1.1	0.9	0.1
2	1	2	4	8	1.216119	78.831	0.651774	0.5	0.5	0.0
1	4	0	2	4	1.188411	80.806	0.671584	178.7	174.1	4.5
1	3	2	3	8	1.186809	80.938	0.672932	272.7	270.6	2.1
1	2	0	4	4	1.186190	80.989	0.673454	184.1	183.4	0.7
2	4	0	2	4	1.188411	81.045	0.674030	86.8	86.7	0.1
2	3	2	3	8	1.186809	81.177	0.675390	134.2	134.7	-0.5
2	2	0	4	4	1.186190	81.228	0.675917	90.9	91.3	-0.4
1	1	6	1	8	1.182905	81.261	0.676250	320.6	322.3	-1.7
2	1	6	1	8	1.182905	81.502	0.678738	159.5	160.5	-1.0
1	4	1	2	8	1.173684	82.035	0.684292	46.5	46.9	-0.4
1	4	3	0	4	1.173093	82.086	0.684817	20.7	20.9	-0.2
1	2	1	4	8	1.171544	82.218	0.686200	13.8	13.8	0.0
2	4	1	2	8	1.173684	82.280	0.686850	23.5	23.3	0.2
2	4	3	0	4	1.173093	82.330	0.687380	10.6	10.4	0.2
1	2	5	2	8	1.169785	82.368	0.687781	18.0	17.6	0.4

2	2	1	4	8	1.171544	82.463	0.688776	7.1	6.9	0.3
2	2	5	2	8	1.169785	82.614	0.690371	9.2	8.8	0.5
1	3	4	2	8	1.157293	83.455	0.699333	0.7	0.7	0.0
1	2	4	3	8	1.156436	83.531	0.700147	1.8	1.8	0.0
2	3	4	2	8	1.157293	83.705	0.702028	0.4	0.4	0.0
2	2	4	3	8	1.156436	83.781	0.702849	0.9	0.9	0.0
1	4	3	1	8	1.145388	84.522	0.710907	0.1	0.1	0.0
1	1	3	4	8	1.142903	84.748	0.713396	25.5	20.1	5.4
2	4	3	1	8	1.145388	84.777	0.713710	0.0	0.0	0.0
1	0	5	3	4	1.141648	84.863	0.714662	0.1	0.1	0.0
2	1	3	4	8	1.142903	85.004	0.716222	14.4	10.0	4.4
2	0	5	3	4	1.141648	85.120	0.717501	0.1	0.0	0.0
1	4	2	2	8	1.132583	85.704	0.724021	0.6	0.5	0.2
1	2	2	4	8	1.130660	85.885	0.726054	3.0	2.1	0.9
2	4	2	2	8	1.132583	85.965	0.726949	0.3	0.2	0.1
1	2	6	0	4	1.128552	86.085	0.728301	8.4	5.9	2.5
1	0	6	2	4	1.127917	86.145	0.728983	9.7	6.9	2.8
2	2	2	4	8	1.130660	86.147	0.729001	1.5	1.0	0.4
2	2	6	0	4	1.128552	86.347	0.731270	4.1	2.9	1.1
2	0	6	2	4	1.127917	86.407	0.731959	4.7	3.4	1.3
1	3	3	3	8	1.118472	87.053	0.739345	35.3	30.6	4.7
1	3	5	1	8	1.117450	87.152	0.740492	34.8	31.7	3.1
1	1	5	3	8	1.116218	87.273	0.741884	5.7	5.5	0.2
2	3	3	3	8	1.118472	87.320	0.742424	15.3	15.2	0.0
2	3	5	1	8	1.117450	87.420	0.743582	15.1	15.8	-0.7
2	1	5	3	8	1.116218	87.541	0.744987	2.5	2.7	-0.2
1	2	6	1	8	1.103819	88.507	0.756324	0.3	0.5	-0.2
1	1	6	2	8	1.103373	88.552	0.756859	0.2	0.3	-0.1
2	2	6	1	8	1.103819	88.780	0.759574	0.2	0.3	-0.1
2	1	6	2	8	1.103373	88.825	0.760115	0.1	0.2	-0.1
1	4	4	0	4	1.083484	90.621	0.781921	140.2	140.7	-0.4
1	0	4	4	4	1.081240	90.862	0.784904	157.4	160.9	-3.5
2	4	4	0	4	1.083484	90.905	0.785441	68.4	70.2	-1.7
2	0	4	4	4	1.081240	91.147	0.788456	75.7	80.3	-4.6
1	4	3	2	8	1.072739	91.787	0.796517	34.3	42.7	-8.4
1	2	3	4	8	1.071104	91.968	0.798808	9.2	11.8	-2.6
2	4	3	2	8	1.072739	92.077	0.800197	16.7	21.3	-4.6
2	2	3	4	8	1.071104	92.259	0.802514	4.9	5.9	-1.0
1	4	0	3	4	1.062417	92.942	0.811317	0.4	0.4	0.0
1	4	4	1	8	1.061541	93.042	0.812609	1.5	1.5	0.0
1	3	0	4	4	1.061489	93.047	0.812686	0.2	0.2	0.0
2	4	0	3	4	1.062417	93.238	0.815163	0.2	0.2	0.0
1	1	4	4	8	1.059562	93.268	0.815553	1.1	1.0	0.1
2	4	4	1	8	1.061541	93.338	0.816471	0.8	0.7	0.0
2	3	0	4	4	1.061489	93.344	0.816548	0.1	0.1	0.0
2	1	4	4	8	1.059562	93.565	0.819449	0.5	0.5	0.0
1	4	1	3	8	1.051855	94.160	0.827323	0.1	0.1	0.0
1	3	1	4	8	1.050955	94.266	0.828729	15.1	12.6	2.5

1	0	1	5	4	1.049801	94.402	0.830543	1.2	1.0	0.2
1	3	5	2	8	1.049684	94.415	0.830727	3.6	2.9	0.7
2	4	1	3	8	1.051855	94.462	0.831355	0.1	0.0	0.0
1	2	5	3	8	1.049045	94.491	0.831737	0.5	0.4	0.1
2	3	1	4	8	1.050955	94.568	0.832778	8.5	6.3	2.2
1	0	7	1	4	1.047273	94.701	0.834557	0.3	0.2	0.1
2	0	1	5	4	1.049801	94.705	0.834613	0.7	0.5	0.2
2	3	5	2	8	1.049684	94.719	0.834799	2.1	1.5	0.7
2	2	5	3	8	1.049045	94.794	0.835822	0.3	0.2	0.1
2	0	7	1	4	1.047273	95.006	0.838675	0.1	0.1	0.1
1	5	0	1	4	1.042832	95.232	0.841749	7.8	5.0	2.8
2	5	0	1	4	1.042832	95.539	0.845953	3.5	2.5	1.0
1	3	4	3	8	1.040008	95.573	0.846417	0.0	0.0	0.0
1	1	0	5	4	1.039835	95.594	0.846705	1.9	1.4	0.5
1	2	6	2	8	1.038362	95.774	0.849173	5.1	3.8	1.2
2	3	4	3	8	1.040008	95.883	0.850678	0.0	0.0	0.0
2	1	0	5	4	1.039835	95.904	0.850970	0.9	0.7	0.2
2	2	6	2	8	1.038362	96.084	0.853467	2.4	1.9	0.5
1	5	1	1	8	1.032838	96.454	0.858613	66.7	59.3	7.4
2	5	1	1	8	1.032838	96.768	0.863024	30.9	29.6	1.3
1	1	1	5	8	1.029926	96.817	0.863714	2.4	2.3	0.1
1	1	7	1	8	1.027539	97.118	0.867962	3.7	3.7	0.0
2	1	1	5	8	1.029926	97.134	0.868189	1.2	1.2	0.0
2	1	7	1	8	1.027539	97.436	0.872491	1.8	1.8	-0.1
1	4	2	3	8	1.021965	97.828	0.878120	3.1	3.4	-0.3
1	3	2	4	8	1.021139	97.934	0.879654	1.7	1.8	-0.2
2	4	2	3	8	1.021965	98.150	0.882779	1.4	1.7	-0.3
2	3	2	4	8	1.021139	98.257	0.884333	0.8	0.9	-0.2
1	5	2	1	8	1.004497	100.140	0.912322	124.2	120.7	3.5
1	4	4	2	8	1.002936	100.354	0.915568	218.0	214.8	3.2
2	5	2	1	8	1.004497	100.476	0.917437	60.9	60.4	0.6
1	1	2	5	8	1.001818	100.507	0.917915	241.3	239.4	2.0
1	2	4	4	8	1.001600	100.537	0.918374	237.4	235.7	1.8
1	3	6	1	8	1.001238	100.587	0.919139	183.8	182.6	1.2
2	4	4	2	8	1.002936	100.691	0.920728	108.1	107.5	0.6
1	1	6	3	8	1.000351	100.710	0.921019	231.2	229.9	1.3
2	1	2	5	8	1.001818	100.845	0.923108	120.4	119.7	0.6
2	2	4	4	8	1.001600	100.875	0.923572	118.5	117.9	0.6
2	3	6	1	8	1.001238	100.925	0.924348	91.7	91.4	0.4
2	1	6	3	8	1.000351	101.049	0.926255	115.2	115.0	0.2
1	4	5	0	4	0.993678	101.643	0.935532	19.4	19.7	-0.3
1	2	7	0	4	0.991308	101.980	0.940845	6.2	6.1	0.1
2	4	5	0	4	0.993678	101.988	0.940972	10.0	9.9	0.1
2	2	7	0	4	0.991308	102.326	0.946362	3.2	3.1	0.2
1	5	0	2	4	0.987113	102.583	0.950468	0.3	0.3	0.0
1	2	0	5	4	0.984887	102.906	0.955691	0.6	0.6	0.1
2	5	0	2	4	0.987113	102.933	0.956125	0.2	0.2	0.0
2	2	0	5	4	0.984887	103.259	0.961425	0.3	0.3	0.0

1	5	1	2	8	0.978625	103.831	0.970836	2.9	2.4	0.5
1	4	3	3	8	0.977352	104.022	0.974000	0.1	0.1	0.0
1	4	5	1	8	0.976670	104.125	0.975706	0.0	0.0	0.0
1	3	3	4	8	0.976630	104.131	0.975807	10.9	9.1	1.8
1	2	1	5	8	0.976455	104.157	0.976246	1.8	1.6	0.3
2	5	1	2	8	0.978625	104.190	0.976798	1.4	1.2	0.2
1	0	3	5	4	0.975704	104.270	0.978140	1.1	1.0	0.2
1	1	5	4	8	0.975128	104.357	0.979598	13.2	11.5	1.6
2	4	3	3	8	0.977352	104.382	0.980010	0.0	0.0	0.0
1	2	7	1	8	0.974420	104.465	0.981400	0.2	0.2	0.0
2	4	5	1	8	0.976670	104.485	0.981743	0.0	0.0	0.0
2	3	3	4	8	0.976630	104.491	0.981845	5.1	4.6	0.6
1	1	7	2	8	0.974113	104.511	0.982184	3.9	3.5	0.4
2	2	1	5	8	0.976455	104.518	0.982291	0.9	0.8	0.1
2	0	3	5	4	0.975704	104.632	0.984213	0.6	0.5	0.1
2	1	5	4	8	0.975128	104.719	0.985694	6.4	5.8	0.6
2	2	7	1	8	0.974420	104.827	0.987525	0.1	0.1	0.0
2	1	7	2	8	0.974113	104.874	0.988320	1.9	1.7	0.2
1	5	3	1	8	0.962040	106.389	1.014522	50.4	54.8	-4.4
1	3	5	3	8	0.959821	106.744	1.020804	19.5	21.3	-1.8
2	5	3	1	8	0.962040	106.764	1.021174	25.2	27.5	-2.3
1	1	3	5	8	0.959686	106.765	1.021192	2.9	3.1	-0.3
2	3	5	3	8	0.959821	107.122	1.027559	9.6	10.7	-1.0
2	1	3	5	8	0.959686	107.144	1.027954	1.4	1.6	-0.2
1	5	2	2	8	0.954415	107.621	1.036586	0.4	0.5	-0.1
1	2	2	5	8	0.952402	107.953	1.042643	1.2	1.3	-0.2
2	5	2	2	8	0.954415	108.005	1.043606	0.2	0.2	0.0
1	3	6	2	8	0.951618	108.083	1.045030	0.1	0.2	0.0
1	2	6	3	8	0.951142	108.162	1.046488	0.3	0.3	0.0
2	2	2	5	8	0.952402	108.340	1.049767	0.6	0.7	-0.1
2	3	6	2	8	0.951618	108.470	1.052195	0.1	0.1	0.0
2	2	6	3	8	0.951142	108.550	1.053678	0.2	0.1	0.0
1	4	0	4	4	0.938642	110.296	1.086945	97.8	89.0	8.8
2	4	0	4	4	0.938642	110.700	1.094857	47.5	44.7	2.8
1	0	8	0	2	0.934785	110.978	1.100361	74.9	73.4	1.4
2	0	8	0	2	0.934785	111.387	1.108523	34.5	36.9	-2.4
1	4	1	4	8	0.931335	111.598	1.112768	31.3	34.4	-3.0
1	4	5	2	8	0.930450	111.758	1.116014	28.5	31.6	-3.1
1	2	5	4	8	0.929383	111.953	1.119967	8.4	9.4	-1.0
2	4	1	4	8	0.931335	112.012	1.121166	15.4	17.3	-1.9
1	2	7	2	8	0.928504	112.114	1.123252	7.7	8.7	-1.0
2	4	5	2	8	0.930450	112.173	1.124475	14.0	15.8	-1.9
2	2	5	4	8	0.929383	112.369	1.128504	4.1	4.7	-0.6
2	2	7	2	8	0.928504	112.532	1.131853	3.8	4.4	-0.6
1	4	4	3	8	0.923691	113.006	1.141745	0.9	1.1	-0.2
1	3	4	4	8	0.923081	113.121	1.144149	0.6	0.7	-0.1
2	4	4	3	8	0.923691	113.431	1.150713	0.4	0.6	-0.1
2	3	4	4	8	0.923081	113.546	1.153165	0.3	0.4	-0.1

1	5	3	2	8	0.917775	114.131	1.165712	1.7	1.8	-0.1
1	2	3	5	8	0.915984	114.477	1.173252	1.9	1.9	0.0
2	5	3	2	8	0.917775	114.565	1.175170	0.9	0.9	0.0
1	0	7	3	4	0.914245	114.817	1.180714	0.4	0.4	0.0
2	2	3	5	8	0.915984	114.914	1.182868	1.0	0.9	0.0
2	0	7	3	4	0.914245	115.257	1.190488	0.2	0.2	0.0
1	5	0	3	4	0.911286	115.401	1.193723	3.2	2.8	0.3
1	5	4	1	8	0.910733	115.511	1.196199	6.4	5.6	0.8
1	4	2	4	8	0.910396	115.579	1.197718	0.1	0.1	0.0
1	3	0	5	4	0.909950	115.668	1.199734	0.1	0.1	0.0
1	4	6	0	4	0.909294	115.799	1.202713	1.0	0.8	0.2
2	5	0	3	4	0.911286	115.846	1.203778	1.7	1.4	0.3
1	1	4	5	8	0.908735	115.912	1.205275	5.2	4.4	0.8
2	5	4	1	8	0.910733	115.957	1.206308	3.4	2.8	0.5
2	4	2	4	8	0.910396	116.025	1.207860	0.1	0.1	0.0
1	0	6	4	4	0.907967	116.067	1.208814	3.1	2.6	0.5
2	3	0	5	4	0.909950	116.115	1.209920	0.1	0.0	0.0
1	1	8	1	8	0.907093	116.244	1.212877	1.3	1.1	0.2
2	4	6	0	4	0.909294	116.248	1.212965	0.5	0.4	0.1
2	1	4	5	8	0.908735	116.361	1.215583	2.6	2.2	0.4
2	0	6	4	4	0.907967	116.518	1.219201	1.5	1.3	0.2
2	1	8	1	8	0.907093	116.696	1.223354	0.6	0.6	0.1
1	5	1	3	8	0.904594	116.755	1.224720	60.4	53.1	7.4
1	3	1	5	8	0.903287	117.025	1.231047	22.6	21.1	1.5
2	5	1	3	8	0.904594	117.212	1.235465	27.5	26.7	0.7
1	3	7	1	8	0.901675	117.360	1.238981	24.2	24.2	0.0
2	3	1	5	8	0.903287	117.484	1.241937	10.5	10.6	-0.2
1	1	7	3	8	0.901027	117.495	1.242211	2.1	2.1	0.0
2	3	7	1	8	0.901675	117.822	1.250053	11.5	12.2	-0.7
2	1	7	3	8	0.901027	117.959	1.253359	1.0	1.1	-0.1
1	4	6	1	8	0.896208	118.518	1.267018	0.0	0.0	0.0
1	1	6	4	8	0.895016	118.775	1.273374	0.0	0.0	0.0
2	4	6	1	8	0.896208	118.992	1.278756	0.0	0.0	0.0
2	1	6	4	8	0.895016	119.251	1.285266	0.0	0.0	0.0
1	6	0	0	2	0.886344	120.698	1.322538	36.2	36.1	0.1
1	5	2	3	8	0.885371	120.919	1.328398	136.6	135.1	1.4
2	6	0	0	2	0.886344	121.192	1.335674	18.5	18.2	0.3
1	3	2	5	8	0.884145	121.200	1.335888	214.3	210.6	3.6
1	0	0	6	2	0.883584	121.329	1.339357	55.3	54.2	1.1
2	5	2	3	8	0.885371	121.416	1.341688	69.6	68.1	1.5
1	3	6	3	8	0.883136	121.433	1.342143	185.4	181.3	4.1
2	3	2	5	8	0.884145	121.700	1.349376	108.6	106.1	2.4
1	2	8	0	4	0.881877	121.725	1.350072	136.2	133.2	3.0
1	0	8	2	4	0.881574	121.796	1.352001	140.9	138.0	2.9
2	0	0	6	2	0.883584	121.830	1.352938	27.8	27.3	0.5
2	3	6	3	8	0.883136	121.935	1.355799	92.8	91.3	1.5
1	6	1	0	4	0.880183	122.122	1.360953	32.2	31.9	0.3
2	2	8	0	4	0.881877	122.230	1.363942	67.5	67.2	0.3



2	0	8	2	4	0.881574	122.302	1.365924	69.7	69.5	0.2
1	4	3	4	8	0.878431	122.537	1.372475	35.8	36.1	-0.3
2	6	1	0	4	0.880183	122.631	1.375120	15.9	16.1	-0.2
2	4	3	4	8	0.878431	123.051	1.386963	17.4	18.2	-0.8
1	6	0	1	4	0.874210	123.554	1.401416	0.0	0.0	0.0
1	5	4	2	8	0.872912	123.873	1.410676	0.6	0.6	0.0
2	6	0	1	4	0.874210	124.079	1.416730	0.0	0.0	0.0
1	1	0	6	4	0.871635	124.188	1.419953	0.0	0.0	0.0
1	2	4	5	8	0.871371	124.254	1.421896	1.2	1.3	-0.1
2	5	4	2	8	0.872912	124.401	1.426262	0.3	0.3	0.0
1	2	8	1	8	0.869924	124.616	1.432672	0.0	0.0	0.0
1	1	8	2	8	0.869705	124.670	1.434318	0.0	0.0	0.0
2	1	0	6	4	0.871635	124.720	1.435814	0.0	0.0	0.0
2	2	4	5	8	0.871371	124.787	1.437815	0.6	0.6	0.0
1	6	1	1	8	0.868297	125.026	1.445064	0.0	0.0	0.0
2	2	8	1	8	0.869924	125.152	1.448915	0.0	0.0	0.0
2	1	8	2	8	0.869705	125.208	1.450611	0.0	0.0	0.0
2	6	1	1	8	0.868297	125.567	1.461686	0.0	0.0	0.0
1	4	5	3	8	0.866139	125.577	1.461991	0.1	0.1	0.0
1	1	1	6	8	0.865774	125.671	1.464913	19.0	20.7	-1.7
1	3	5	4	8	0.865637	125.707	1.466016	10.5	11.5	-0.9
1	0	5	5	4	0.864992	125.874	1.471228	1.4	1.5	-0.1
1	3	7	2	8	0.864926	125.891	1.471759	3.4	3.7	-0.3
1	2	7	3	8	0.864569	125.984	1.474675	0.3	0.3	0.0
2	4	5	3	8	0.866139	126.125	1.479141	0.1	0.1	0.0
2	1	1	6	8	0.865774	126.220	1.482155	10.1	10.5	-0.4
2	3	5	4	8	0.865637	126.256	1.483293	5.6	5.8	-0.2
2	0	5	5	4	0.864992	126.425	1.488670	0.7	0.7	0.0
2	3	7	2	8	0.864926	126.442	1.489218	1.8	1.9	-0.1
2	2	7	3	8	0.864569	126.536	1.492227	0.1	0.1	0.0
1	6	2	0	4	0.862444	126.540	1.492346	1.3	1.4	0.0
2	6	2	0	4	0.862444	127.100	1.510471	0.6	0.7	0.0
1	4	6	2	8	0.860097	127.164	1.512594	1.6	1.8	-0.1
1	0	2	6	4	0.859901	127.217	1.514317	1.1	1.2	-0.1
1	2	6	4	8	0.859254	127.391	1.520062	4.7	5.2	-0.5
2	4	6	2	8	0.860097	127.732	1.531390	0.8	0.9	-0.1
2	0	2	6	4	0.859901	127.785	1.533172	0.5	0.6	-0.1
2	2	6	4	8	0.859254	127.961	1.539110	2.3	2.6	-0.3
1	5	3	3	8	0.855887	128.311	1.550976	53.9	59.8	-5.9
1	5	5	1	8	0.855429	128.437	1.555322	57.1	63.3	-6.3
1	3	3	5	8	0.854779	128.618	1.561545	20.6	22.8	-2.3
2	5	3	3	8	0.855887	128.893	1.571092	27.5	30.2	-2.7
1	1	5	5	8	0.853772	128.900	1.571341	2.0	2.3	-0.2
2	5	5	1	8	0.855429	129.021	1.575591	29.3	32.0	-2.7
2	3	3	5	8	0.854779	129.204	1.582035	10.7	11.5	-0.8
2	1	5	5	8	0.853772	129.489	1.592183	1.1	1.1	-0.1
1	6	2	1	8	0.851254	129.613	1.596624	0.8	0.9	0.0
2	6	2	1	8	0.851254	130.213	1.618392	0.4	0.4	0.0

1	1	2	6	8	0.848876	130.300	1.621603	0.9	0.9	0.0
2	1	2	6	8	0.848876	130.909	1.644315	0.5	0.4	0.0
1	6	0	2	4	0.840596	132.796	1.718246	73.2	69.9	3.2
1	4	4	4	8	0.838854	133.344	1.740784	207.6	198.0	9.6
2	6	0	2	4	0.840596	133.442	1.744876	36.9	35.2	1.6
1	2	0	6	4	0.838502	133.456	1.745437	113.6	108.6	5.1
2	4	4	4	8	0.838854	133.999	1.768391	103.4	99.7	3.7
1	2	8	2	8	0.836784	134.006	1.768701	299.0	288.3	10.7
2	2	0	6	4	0.838502	134.112	1.773249	56.6	54.6	2.0
1	6	1	2	8	0.835336	134.476	1.789008	76.3	74.1	2.2
1	6	3	0	4	0.835123	134.546	1.792053	38.8	37.7	1.0
2	2	8	2	8	0.836784	134.671	1.797552	148.1	144.8	3.3
2	6	1	2	8	0.835336	135.149	1.818790	36.8	37.1	-0.3
1	2	1	6	8	0.833280	135.154	1.819032	11.4	11.5	-0.1
2	6	3	0	4	0.835123	135.220	1.821976	18.6	18.9	-0.3
1	4	7	0	4	0.832780	135.322	1.826566	19.2	19.6	-0.4
2	2	1	6	8	0.833280	135.839	1.850227	5.5	5.8	-0.2
2	4	7	0	4	0.832780	136.009	1.858122	9.3	9.8	-0.5
1	5	0	4	4	0.829530	136.427	1.877789	1.3	1.4	-0.1
1	4	0	5	4	0.828962	136.624	1.887167	2.4	2.6	-0.2
2	5	0	4	4	0.829530	137.134	1.911883	0.6	0.7	-0.1
2	4	0	5	4	0.828962	137.335	1.921741	1.2	1.3	-0.1
1	6	3	1	8	0.824950	138.048	1.957558	0.0	0.0	0.0
1	5	1	4	8	0.824473	138.221	1.966450	5.5	6.1	-0.6
1	4	1	5	8	0.823916	138.424	1.976980	0.9	1.0	-0.1
1	5	5	2	8	0.823859	138.445	1.978057	2.0	2.2	-0.2
2	6	3	1	8	0.824950	138.785	1.995883	0.0	0.0	0.0
1	1	3	6	8	0.822786	138.841	1.998843	17.0	17.7	-0.6
1	4	7	1	8	0.822692	138.876	2.000690	0.0	0.0	0.0
1	2	5	5	8	0.822563	138.924	2.003226	2.0	2.1	0.0
2	5	1	4	8	0.824473	138.962	2.005268	2.7	2.8	0.0
2	4	1	5	8	0.823916	139.170	2.016388	0.4	0.4	0.0
2	5	5	2	8	0.823859	139.191	2.017527	1.0	1.0	0.0
1	1	7	4	8	0.821770	139.220	2.019110	10.6	10.5	0.0
1	0	9	1	4	0.820898	139.549	2.036974	0.1	0.1	0.0
2	1	3	6	8	0.822786	139.595	2.039496	7.6	7.6	-0.1
2	4	7	1	8	0.822692	139.630	2.041449	0.0	0.0	0.0
2	2	5	5	8	0.822563	139.679	2.044132	0.9	0.9	0.0
1	6	2	2	8	0.820127	139.842	2.053165	1.5	1.5	0.0
2	1	7	4	8	0.821770	139.981	2.060942	4.0	4.2	-0.2

## БИОГРАФИЈА АУТОРА

**Милена М. Росић** рођена је у Београду 07.03.1978 године, где је завршила основну школу и XI -ту београдску гимназију природно-математичког смера. Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду уписала је 1996. године. Дипломирала је 06.07.2007. године на Геолошком одсеку (Смер за минералогiju и кристалографију, Катедра за кристалографију) са темом „Утицај припреме узорка на дијаграм праха (геометрија Браг-Брентан)“, под менторством др Александра Кременовића, ванредног професора на катедри за кристалографију. Школске 2007/2008 уписала је докторске студије на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду.

Од 1.12.2008. год. запослена је у Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“ где је ангажована на пројекту МПН-а бр. ИИИ 45012, под руководством др Бранка Матовића, научног саветника. Звање истраживач-сарадник стекла је 2010. године.

Научно-истраживачки рад Милене Росић, из области синтезе, структурних и магнетних особина одвија се у Лабораторији за материјале 170 и Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје 020 Института за нуклеарне науке „Винча“. Фокус истраживачког рада је на проучавању и односу између структуре, магнетизма и транспортних особина у манганатима са перовитском структуром.

Аутор је и ко-аутор шест радова у врхунским часописима међународног значаја. Резултат докторске дисертације Милене Росић су два рада објављена у врхунским међународним часописима.

Члан је Српског керамичког друштва.

## ОБЈАВЉЕНИ РАДОВИ И САОПШТЕЊА ПРОИСТЕКЛА ИЗ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

### Радови објављени у врхунским међународним часописима (M21)

1. **Rosić, M.**, Logar, M., Zagorac, J., Devečerski, A., Egelja, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2013): *Investigation of the structure and the magnetic behaviour of nanostructured  $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate procedure*, *Ceramics International*, 39, 2, 1853–1861, IF=1.751, ISSN: 0272-8842.
2. **Rosić, M.**, Logar, M., Devečerski, A., Prekajski, M., Radosavljević-Mihajlović, A., Kusigerski, V., Spasojević, V., Matović, B. (2011): *Synthesis, structural and magnetic properties of nanostructured  $Ca_{0.9}Gd_{0.1}MnO_3$  obtained by modified glycine nitrate procedure (MGNP)*, *Ceramics International*, 37, 4, 1313–1319, IF=1.751, ISSN: 0272-8842.

### Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

1. **Rosić, M.**, Zagorac, J., Devečerski, A., Egelja, A., Šaponjić, A., Spasojević, V., Matović, B. (2013): *Examination of nanostructured  $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) obtained by modified glycine nitrate procedure*, The Second Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, Belgrade, Serbia.
2. Spasojević, V., Kusigerski, V., **Rosić, M.**, Blanuša, J., Perović, M. Mraković, A., Antić, B., Matović, B. (2012): *Magnetic properties of nanostructured  $Ca_{1-x}Gd_xMnO_3$  obtained by glycine-nitrate procedure*, 13<sup>th</sup> edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2012), Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII Madrid - UPM) – Madrid, September 10-14, Spain.

### Саопштења са скупа националног значаја штампана у изводу (M64)

1. **Rosić, M.**, Matović, B., Babić, B., Egelja, A., Devečerski, A., Radosavljević – Mihajlović, A. (2009): *Synthesis and crystal structure of  $Ca_{(1-x)}Gd_xMnO_3$* , VIII Student's Meeting, Processing and Application of Ceramics, December 2-5, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p.46.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Милена Росић

број индекса 810/2007

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

#### **Синтеза, структурне и магнетне особине $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ нанопрахова**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација 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 и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 28. 08. 2014.

Потпис докторанда

Милена Росић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Милена Росић
Број индекса	810/2007
Студијски програм	Докторске академске студије
Наслов рада	<b>Синтеза, структурне и магнетне особине <math>\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3</math> нанопрахова</b>
Ментор	Проф. др. Весна Похарц Логар

Потписани/а Милена Росић

*Милена Росић*

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 28. 08. 2014.

*Милена Росић*

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

### Синтеза, структурне и магнетне особине $\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$ нанопрахова

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе 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 заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 28. 08. 2014.

Потпис докторанда

Милена Росић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.