

UNIVERZITET U BEOGRADU

Milica M. Počuča-Nešić

**HEMIJSKA I MEHANOHEMIJSKA
SINTEZA MULTIFEROIKA NA BAZI
ITRIJUM-MANGANITA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Milica M. Počuča-Nešić

**CHEMICAL AND MECHANOCHEMICAL
SYNTHESES OF YTTRIUM MANGANITE
BASED MULTIFERROICS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentori:

1. _____

dr Zorica Marinković Stanojević, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

2. _____

prof. dr Vladimir Pavlović, redovni profesor

Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

1. _____

dr Zorica Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

2. _____

dr Goran Branković, naučni savetnik

Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu

3. _____

dr Aleksandra Dapčević, docent

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Mehanohemijaska i hemijska sinteza multiferoika na bazi itrijum-manganita“ urađena je na Odseku za materijale Instituta za multidisciplinarna istraživanja u okviru projekta 45007 „0 – 3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Zahvaljujem se mentoru, dr Zorici Marinković Stanojević, naučnom savetniku Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu za angažovanje tokom svih faza u izradi ove disertacije, za smernice i korisne savete koje mi je davala, od definisanja teme do tumačenja rezultata, za njenu nesebičnu stručnu i prijateljsku pomoć.

Takođe, želela bih da se zahvalim prof. dr Vladimiru Pavloviću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na pruženoj podršci, korisnim diskusijama i savetima tokom izrade ove disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Goranu Brankoviću, rukovodiocu Projekta i dr Zorici Branković na pozitivnoj energiji koju pružaju, na svesrdnoj podršci i pomoći prilikom oblikovanja ove doktorske disertacije kao i za višegodišnju saradnju i strpljenje koje su pokazali.

Dr Aleksandri Dapčević, docentu na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, bih se zahvalila na stručnim savetima i nesebičnoj pomoći oko tumačenja rezultata.

Deo istraživanja nije bio moguć bez pomoći kolega iz drugih laboratorija i ustanova. Stoga bih se zahvalila dr Zvonku Jagličiću, dr Patriciji Čotić i dr Marku Jagodiću sa Instituta za matematiku, fiziku i mehaniku iz Ljubljane oko pomoći u karakterizaciji magnetnih svojstava materijala, dr Slavku Berniku sa Instituta „Jožef Stefan“ iz Ljubljane za analizu raspodele veličina čestica, dr Bojanu Marinkoviću sa Univerziteta Pontificia Universidade Catolica iz Rio de Žaneira za mikrostrukturnu karakterizaciju transmissionom elektronskom mikroskopijom, prof. Miladinu Radoviću sa Texas A&M univerziteta, SAD za spark plazma sinterovanje uzoraka, dr Biljani Dojčinović sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju za ICP analize, kao i prof. Marcio Sousa Goes sa univerziteta UNILA iz Brazila za pomoć oko Ritveldove analize i utvrđivanja faznih sastava pojedinih uzoraka.

Posebnu zahvalnost dugujem svim kolegama sa Projekta, kao i ostalima sa Odseka za nauku o materijalima IMSI, na stručnoj pomoći kao i za kreiranje tople radne atmosfere koja je uvek prelazila granice poslovne saradnje.

Na kraju bih se zahvalila svojoj porodici, koja me je uvek motivisala i podržavala.

HEMIJSKA I MEHANOHEMIJSKA SINTEZA MULTIFEROIKA NA BAZI ITRIJUM-MANGANITA

Sažetak

U okviru ove doktorske disertacije ispitivan je uticaj parametara mehanohemijske i hemijske sinteze na strukturu i svojstva prahova i keramičkih uzoraka itrijum-manganita (YMnO_3 , YMO).

Smeša prahova Y_2O_3 i Mn_2O_3 mlevena je u planetarnom mlinu tokom vremenskih perioda od 60 – 720 min. Rendgenska analiza dobijenih prahova pokazala je da su tokom mlevenja od 240, 360 i 720 min dobijeni jednofazni pahovi rombičnog YMnO_3 (o-YMO). Primarne čestice u prahovima su ispod 100 nm, a produžavanje vremena mlevenja dovodi do aglomeracije. Magnetna svojstva ukazuju da su prahovi u osnovi antiferomagnetni, uz delimično narušeno uređenje spinova prisustvom Mn^{4+} -jona.

Sinterovanje mehanohemijski sintetisanih prahova vršeno je konvencionalnom i metodom spark plazma sinterovanja (SPS) na temperaturama u opsegu 900 – 1400 °C. Tokom sinterovanja je došlo do fazne transformacije i prelaska rombične u heksagonalnu fazu itrijum-manganita (h-YMO). Konvencionalnim sinterovanjem na 900 °C nastaje smeša obe faze. Povećavanjem temperature sinterovanja u sistemu se javlja YMn_2O_5 kao sekundarna faza, dok se sinterovanjem na 1400 °C dobija čist h- YMnO_3 sa izraženim antiferomagnetnim svojstvima. Keramički uzorci dobijeni SPS metodom su gusti, ujednačene veličine zrna, ali sa pojavom Mn_3O_4 što potvrđuju magnetna merenja uzoraka.

YMnO_3 sintetisan je hemijskim metodama iz polimernih prekursora i hidrotermalnom metodom. U obe sinteze dobijeni su višefazni prekursorski prahovi. Sinterovanjem uzoraka dobijenih iz polimernih prekursora na 1400 °C/2h dobija se čist h- YMnO_3 . Magnetna merenja ovih uzoraka su pokazala linearnu zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja, što potvrđuje antiferomagnetna svojstva dobijenog materijala. Feroelektrična merenja istih uzorka su pokazala da su dobijeni histerezisi slabo zasićeni i da postoji značajna provodna komponenta. Remanentna polarizacija je iznosila $0,21 \mu\text{C cm}^{-2}$, a koercitivno polje $6,0 \text{ kV cm}^{-1}$.

Hidrotermalnom sintezom na 200 °C/2h, u kombinaciji sa termičkim tretmanom na 1200 °C/2 h, dobija se nanoprah h-YMO. Utvrđeno je da se keramički uzorci mogu

dobiti bez procesa kalcinacije, direktnim sinterovanjem hidrotermalno sintetisanog praha. ICP analize ukazuju na višak mangana u sistemu, što dovodi do narušavanja strukture i pojave ferimagnetnog odziva u materijalu.

Ključne reči: itrijum-manganit, mehanohemijska sinteza, hemijska sinteza, magnetna svojstva, multiferoici.

Naučna oblast: Nauka o materijalima
Uža naučna oblast: Elektrokemija

CHEMICAL AND MECHANOCHEMICAL SYNTHESSES OF YTTRIUM MANGANITE BASED MULTIFERROICS

Abstract

Within this doctoral dissertation, the influence of mechanochemical and chemical synthesis parameters on the structure and properties of yttrium manganite (YMnO_3 , YMO) powders and ceramics was investigated.

Mixture of Y_2O_3 and Mn_2O_3 was milled in a planetary ball mill for periods of 60 – 720 min. X-ray analysis of the resulting powders showed that single-phased orthorhombic YMnO_3 (o-YMO) powders were obtained for milling periods of 240, 360 and 720 min. The size of primary particles in the powders was below 100 nm, while a prolongation of the milling time led to agglomeration. The magnetic properties indicated that the powders were basically antiferromagnetic with partially disordered spins by the presence of Mn^{4+} ions.

Sintering of the mechanochemically synthesized powders was performed by conventional and spark plasma sintering (SPS) method at temperatures in the range of 900 – 1400°C. During the sintering, a phase transformation occurred from orthorhombic to hexagonal yttrium manganite (h-YMO). The mixture of both phases is formed by the conventional sintering at 900 °C. By increasing the sintering temperature, YMn_2O_5 appears as a secondary phase, while by sintering at 1400 °C a pure hexagonal h- YMnO_3 is obtained with expressed antiferromagnetic properties. The ceramic samples obtained by the SPS method are dense and with uniform grain size, but with presence of Mn_3O_4 , which is confirmed by magnetic measurements of the samples.

YMnO_3 was synthesized by chemical methods from polymer precursors and by a hydrothermal method. Polyphase precursor powders were obtained in both syntheses. By sintering of the samples obtained from the polymer precursors at 1400 °C for 2 h, a pure h- YMnO_3 is formed. Magnetic measurements of these samples showed linear dependence of magnetization vs. magnetic field, which confirmed antiferromagnetic properties of the obtained material. Ferroelectric measurements of the same samples revealed that the resulting hystereses were poorly saturated with a significant

conducting component. Remnant polarization reached $0,21 \mu\text{C cm}^{-2}$, and coercitive field $6,0 \text{ kV cm}^{-1}$.

A nanopowder of h-YMO was obtained by the hydrothermal synthesis at $200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ combined with thermal treatment at $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$. It was deduced that ceramic samples could be obtained without calcination process, by direct sintering of the hydrothermally synthesized powder. ICP analyses indicated an excess of manganese in the system, which led to structure deterioration and ferrimagnetic response in the material.

Keywords: yttrium manganite, mechanochemical synthesis, chemical synthesis, magnetic properties, multiferroics.

Scientific Field: Materials Science

Field of Academic Expertise: Electroceramics

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Multiferoični materijali	3
2.1.1. Magnetna svojstva materijala	6
2.1.2. Feroelektrična svojstva materijala	12
2.2. Mehanohemijska sinteza materijala	14
2.3. Hemijske metode sinteze materijala	19
2.3.1. Sinteza materijala iz polimernih prekursora	20
2.3.2. Hidrotermalna sinteza	23
2.4. Itrijum-manganit	24
2.4.1. Heksagonalna struktura YMnO_3	27
2.4.2. Rombična struktura YMnO_3	29
2.4.3. Metode sinteze itrijum-manganita	31
3. Eksperimentalni deo	36
3.1. Mehanohemijska sinteza praha	36
3.2. Hemijska sinteza itrijum-manganita	37
3.2.1. Sinteza praha itrijum-manganita metodom iz polimernih prekursora	37
3.2.2. Hidrotermalna sinteza itrijum-manganita	38
3.3. Sinterovanje dobijenih prahova itrijum-manganita	39
3.4. Karakterizacija dobijenih prahova i keramičkog materijala	40
4. Rezultati i diskusija	42
4.1. Mehanohemijska sinteza	42
4.1.1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na svojstva i mikrostrukturu itrijum-manganitnih prahova	42
4.1.2. Analiza keramičkih uzoraka YMnO_3 dobijenih sinterovanjem mehanohemijski sintetisanih prahova	52
4.2. Hemijska sinteza	67
4.2.1. Analiza prahova itrijum-manganita dobijenih iz polimernih prekursora	67

4.2.2. Analiza prahova itrijum-manganita dobijenih hidrotermalnim postupkom	73
4.2.3. Analiza keramičkih uzoraka dobijenih iz prahova sintetisanih hemijskom metodom iz polimernih prekursora	77
4.2.4. Analiza keramičkih uzoraka dobijenih iz prahova sintetisanih hidrotermalnim postupkom	83
5. Zaključak	90
6. Literatura	94

1. Uvod

Nauka o materijalima i savremena tehnologija usko su povezane sa razvojem elektronike i informacionih tehnologija. Rad elektronskih uređaja i njihovih različitih komponenata ograničen je dejstvom spoljašnjih faktora poput temperature, pritiska, izloženosti električnom polju ili jednostavno zamorom materijala. Svaki napredak u sintezi multifunkcionalnih materijala sa unapred zadatim svojstvima ima direktan uticaj na dalji razvoj tehnologije. Konstruisanje materijala sa poboljšanim svojstvima i „minijaturizacija“ komponenata pred nauku o materijalima i nanotehnologiju neprestano postavlja nove zadatke.

Kroz razvoj tehnologije posebno su se istakli feroelektrični i (fero)magnetni materijali. Feroelektrični materijali predstavljaju osnovu za pravljenje FeRAM (operativna memorija, engl. *Ferroelectric Random – Access Memory*) u računarima, dok se, na primer, za snimanje i digitalne zapise na hard disku koriste magnetni materijali. Dugo se smatralo da se feroelektričnost i magnetizam međusobno isključuju i da ne mogu da postoje istovremeno u istom materijalu. Otkriće multiferoičnih materijala je dovelo do proboja u nauci o materijalima. Pošto su i magnetizam i feroelektričnost neophodni za razne primene u savremenoj tehnologiji, mogućnost simultanog postojanja ova dva svojstva u jednom materijalu omogućava razvoj novih materijala koji se mogu primenjivati u raznovrsnim uređajima. Ideja da se feroelektrična svojstva mogu kontrolisati dejstvom magnetnog polja, a posebno mogućnost kontrole magnetnih svojstava materijala električnim poljem, svrstala je multiferoičke u sam vrh naučnih istraživanja. Decenijama unazad oni intrigiraju naučnu javnost i predstavljaju teme velikog broja naučnih radova iz oblasti nauke o materijalima, fizike i hemije čvrstog stanja i drugih srodnih nauka. Zbog njihovih posebnih svojstava, mogućnost primene u različitim tehnologijama im je veoma velika. Mogu se koristiti za izradu feroelektričnih memorijskih komponenata, magnetnih zapisa, multifunkcionalnih uređaja u mikroelektronici, spintronika, mikrotalasnih uređaja i sl. Mogućnost kreiranja zapisa pomoću električnog, a ne magnetnog polja, je važna sa dva aspekta: bilo bi energetski povoljnije jer bi baterije uređaja (globalni pozicioni sistemi, mobilni telefoni, prenosivi računari i sl.) trajale duže. S druge strane, postigao bi se i primarni cilj minijaturizacije

jer bi više memorijskih elemenata moglo da se „spakuje“ na istu površinu. Među multiferoičnim materijalima jedan od najviše istraživanih je bizmut-ferit (BiFeO_3 , BFO) a zatim i itrijum-manganit (YMnO_3 , YMO) kao predstavnik serije manganita.

Ova doktorska disertacija zasnovana je na ideji da se različitim metodama, mehanohemijski i hemijski može sintetisati itrijum-manganit, koji se najčešće dobija reakcijama u čvrstom stanju. Itrijum-manganit postoji u dve kristalne modifikacije: heksagonalna koja je termodinamički stabilna i metastabilna rombična struktura. Poznato je da se tokom mehanohemijske aktivacije povećava reaktivnost polaznih komponenata pa tokom mlevenja u visokoenergetskom mlinu može doći do mehanohemijskih reakcija. Zahvaljujući karakterističnim mehanizmima, proizvodi ovih reakcija su često metastabilne faze željenih jedinjenja. Zbog toga je jedna od ideja ove disertacije bila mehanohemijska sinteza rombične faze YMO. S druge strane, hemijske metode sinteze iz citratnih prekursora i hidrotermalna sinteza su takođe metode za dobijanje čistih prahova, koje nude mogućnost sinteze materijala kontrolisanog stehiometrijskog sastava i uniformnije strukture na nižim temperaturama u odnosu na reakcije u čvrstom stanju.

Detaljnim praćenjem parametara navedenih metoda sinteze kao što su vreme i intenzitet mlevenja, sastav prekursorskog rastvora, temperatura i vreme trajanja termičkog tretmana, kao i analizom strukturnih, mikrostrukturnih i magnetnih svojstava sintetisanih uzoraka određeni su optimalni parametri za dobijanje prahova i keramičkih uzoraka zadovoljavajućih svojstava.

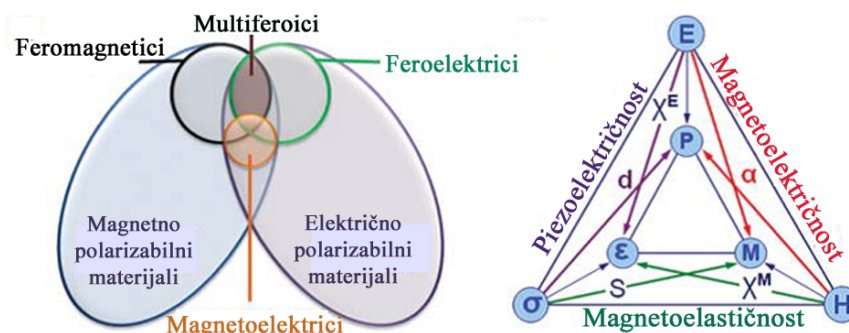
2. Teorijski deo

2.1. Multiferoični materijali

Feroično uređenje poseduju oni kristali kod kojih na makroskopskom nivou dolazi do spontanog uređenja nekog mikroskopskog svojstva. Primarna feroična uređenja u materijalu su feroelektričnost, feromagnetizam i feroelastičnost. Kod ovih jedinjenja se pod dejstvom odgovarajućeg spoljašnjeg faktora, tj. električnog polja (E), magnetnog polja (H) ili naprezanja (σ) javljaju spontana polarizacija (P), magnetizacija (M) i deformacija (ε), redom [1, 2]. Važna karakteristika feroičnih materijala je da se makroskopsko uređenje zadržava u materijalu i nakon prestanka dejstva primenjenog spoljašnjeg faktora.

Najčešće navođenu definiciju multiferoičnih materijala dao je Hans Šmid (*Hans Schmid*) po kojoj su to ona jedinjenja kod kojih su istovremeno prisutna bar dva primarna feroična uređenja u jednoj fazi, npr. feroelektrični feroelastici ili neferoelastični feroelektrični feromagnetni [3]. Ipak, najčešće se pojam multiferoični odnosi na materijale koji u istoj fazi pokazuju isključivo feroelektrična i feromagnetna svojstva, odnosno feroelektrična svojstva uz prisustvo bilo kog tipa magnetnog uređenja, npr. antiferomagnetizma.

Posebnu grupu multiferoika čine magnetoelektrici, tj. jedinjenja kod kojih se javlja sprega između električnog i magnetnog uređenja. Kod ovih materijala dolazi do indukcije magnetizacije električnim poljem, kao i do indukcije polarizacije magnetnim poljem [4]. Ideju o postojanju ovakvih jedinjenja dao je Pjer Kiri (*Pierre Curie*) u XIX veku, a sredinom 60-ih i 70-ih godina XX veka ponovo se u naučnim krugovima javilo interesovanje za ove materijale [4]. Ipak, treba istaći da nisu svi multiferoični istovremeno i magnetoelektrici, i obrnuto. Samo oni multiferoični materijali koji su istovremeno i feroelektrici i feromagnetici mogu da pokazuju magnetoelektrični efekat (slika 1). Činjenica da magnetna svojstva materijala mogu da budu kontrolisana pomoću električnog napona, a ne samo magnetnim poljem povećala je interesovanje za ova jedinjenja, pre svega u tehnološkom smislu.



Slika 1. Prikaz odnosa ferroičnih, multiferoičnih i magnetoelektričnih materijala [5].

Postoji nekoliko podela multiferoičnih jedinjenja zasnovanih na njihovim različitim svojstvima. Jedna od njih je podela prema strukturi, po kojoj se multiferoici dele u četiri osnovne grupe [6, 7]:

a) Jedinjenja perovskitskog tipa. To su najčešće jedinjenja opšte formule ABO_3 ili $A_2B'B''O_6$. Mesto katjona B u strukturi može u potpunosti da zauzima magnetni jon, kao što je slučaj sa Fe^{3+} -jonom u $BiFeO_3$. S druge strane, može da se gradi mešoviti perovskit kao što je $Pb(Fe_{0,66}W_{0,33})O_3$, u kome položaje B u kristalnoj rešetki delimično zauzimaju magnetni joni Fe^{3+} (B'), a ostatak dijamagnetni joni W^{3+} (B''). Supstitucija na mestu katjona B omogućava sintezu većeg broja novih multiferoičnih jedinjenja ovog tipa. Na strukturu jedinjenja u velikoj meri utiče prečnik katjona B, koji može da dovede do deformacija kristalne rešetke. Upravo zbog odstupanja od idealne perovskitske strukture, ova jedinjenja se zovu jedinjenja perovskitskog tipa. Najpoznatiji i najbolje proučen je $BiFeO_3$ sa strukturom deformisanog romboedra [6, 7].

b) Jedinjenja sa heksagonalnom strukturom. Opšta formula ovih jedinjenja je ABO_3 ili $A_2B'B''O_6$. Iako su ove formule iste kao kod multiferoika perovskitskog tipa, ono po čemu se ove dve grupe razlikuju su njihove strukture. Zbog veličine katjona A, ne može da se formira stabilna perovskitska struktura, pa dolazi do snižavanja simetrije i formiranja heksagonalne rešetke. Karakteristični predstavnici ove grupe multiferoika su manganiti retkih zemalja, $REMnO_3$ sa katjonima $RE = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc$ [6]. Heksagonalni $YMnO_3$ jedan je od karakterističnih predstavnika ove grupe jedinjenja. Ova faza itrijum-manganita biće detaljnije opisana u narednim poglavljima, s obzirom na to da je tema ove doktorske disertacije.

c) *Boraciti* – Prvo otkriveno jedinjenje sa feromagnetnim i feroelektričnim svojstvima je nikel-jod-boracit, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Nakon ovog otkrića, sintetisan je veliki broj multiferoika iz grupe boracita. Opšta formula ovih jedinjenja je $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, pri čemu je M dvovalentni katjon (Cr, Mn, Co, Cu, Fe) a X su halogeni joni Cl, Br i I. U ovu grupu spadaju jedinjenja komplikovane strukture, sa velikim brojem atoma u molekularnoj formuli i sa više od jedne formulske jedinice u jediničnoj ćeliji. Upravo zbog izuzetno složene strukture kod boracita je teško utvrditi ključne uzročnike multiferoičnih svojstava, kao i prirodu sprege magnetnih, električnih i strukturnih karakteristika [1,3, 7].

d) *Fluoridi* – *Jedinjenja sa strukturom tipa BaMF_4* – Ovo su retki fluoridi među većinski oksidima sa multiferoičnim svojstvima. Jon M u ovim jedinjenjima je neki od prelaznih metala, na primer Mn, Fe, Co, Ni, Zn i Mg. Ova jedinjenja najčešće imaju baznocentriranu rombičnu rešetku.

Daniel Komski (*Daniel Khomskii*) dao je drugačiju podelu multiferoičnih materijala, koja se odnosi na poreklo magnetnih i feroelektričnih svojstava. Budući da je spin elektrona jedini izvor magnetizma u materijalu, Komski je svoju podelu zasnovao na poreklu feroelektričnih svojstava. Po ovoj podeli, postoje dva tipa multiferoika [8].

a) *Tip I* – Ovo su stariji, tj. prvobitno otkriveni multiferoici. Kod njih feroelektricitet i magnetizam vode poreklo iz različitih izvora. Polarizacija je obično velika, a feroelektrična Kirijeva temperatura (objašnjenje pojma dato je u poglavlju 2.1.2) je relativno visoka u odnosu na isti prelaz kod magnetizma. Jedna od karakteristika je slabo kuplovanje između feroelektričnog i feromagnetnog stanja. Magnetno uređenje potiče od neravnoteže između spinskih stanja elektrona i spin-orbit kuplovanja (ukoliko postoji). Feroelektrično uređenje je posledica postojanja slobodnih elektronskih parova (električnih dipola) na jonima, raspodele naelektrisanja unutar rešetke ili pomeranja čitavih blokova unutar rešetke. Karakteristični predstavnici ove grupe jedinjenja su BiFeO_3 , BiMnO_3 i YMnO_3 .

b) *Tip II* – Ova grupa multiferoika je otkrivena kasnije, a karakteriše je jako sprezanje između feroelektriciteta i magnetizma. Kod ovih materijala magnetizam predstavlja izvor feroelektriciteta, tj. feroelektricitet postoji samo u uređenom magnetnom stanju. Nedostatak ovih materijala je relativno niska polarizacija. Najpoznatiji predstavnik ove vrste multiferoika je TbMnO_3 .

2.1.1. Magnetna svojstva materijala

Nosilac magnetnih svojstava u materijalima je elektron, odnosno naelektrisanje koje se kreće. S obzirom na istovremeno kretanje svakog elektrona po orbitali i oko svoje ose (spin), postoje i dve vrste magnetnih momenata: orbitalni i spinski. Vektorski zbir magnetnih momenata pojedinačnih elektrona daje ukupan magnetni moment atoma [9]. Ukoliko su elektroni tako orijentisani da im se magnetni momenti međusobno poništavaju, atom kao celina neće imati ukupan magnetni moment. Ovo je slučaj sa atomima i molekulima koji imaju sve sparene elektrone. S druge strane, ako atom ima nesparene elektrone onda je poništavanje suprotno orijentisanih magnetnih momenata elektrona delimično. U tom slučaju, atom kao celina će imati i ukupni magnetni moment i kao takav naziva se „magnetni“ atom. Ova svojstva atoma se prenose i na materijal kao celinu, pa će materijal sastavljen od magnetnih atoma ispoljavati magnetna svojstva, tj. pokazivati nekakav odziv na dejstvo spoljašnjeg magnetnog polja. S druge strane, materijal koji sadrži atome čiji je ukupni magnetni moment jednak nuli neće reagovati na dejstvo spoljašnjeg magnetnog polja [9].

Kada se materijal unese u spoljašnje magnetno polje jačine H , dolazi do njegove interakcije sa poljem čiji rezultat može da bude međusobno privlačenje ili odbijanje. Ova pojava ukazuje na to da se u materijalu javlja magnetno polje koje interaguje sa spoljašnjim. Odgovor materijala naziva se magnetna indukcija (ili gustina magnetnog fluksa), B [10]. Odnos ovih veličina dat je izrazom:

$$B = \mu H \quad (1)$$

Imajući u vidu da ovaj odnos ne zavisi samo od spoljašnjeg magnetnog polja u izraz 1 uveden je i član koji se odnosi na doprinos samog uzorka:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (2)$$

U navedenim jednačinama dati su sledeći parametri: μ permeabilnost sredine, μ_0 permeabilnost vakuuma, a M magnetizacija sredine. Iz jednačine 2 sledi da je doprinos spoljašnjeg polja ukupnoj indukciji jednak $\mu_0 H$, dok je doprinos uzorka $\mu_0 M$. Magnetizacija je svojstvo materijala i zavisi od pojedinačnih magnetnih momenata

atoma, jona i molekula, ali i od njihove međusobne interakcije. To je veličina koja pokazuje u kojoj meri se materijal može namagnetisati i definiše se kao ukupni magnetni momenat po jedinici zapremine:

$$M = \frac{\mu_{eff}}{V} \quad (3)$$

Ipak, magnetna svojstva materijala ne definišu samo magnetizacija i magnetna indukcija, već i njihova zavisnost od spoljašnjeg magnetnog polja [10].

Za kvantitativno opisivanje svojstava magnetnih materijala najčešće se koristi susceptibilnost, χ , veličina definisana kao odnos magnetizacije i spoljašnjeg magnetnog polja. Susceptibilnost predstavlja meru odziva materijala na primenjeno magnetno polje i data je izrazom 4:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

Zavisnost magnetne indukcije od spoljašnjeg polja, tj. izraz za magnetnu permeabilnost materijala dobija se iz jednačine 1:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (5)$$

Iz prethodno navedenih izraza može se izvesti i jednačina 6 koja prikazuje vezu između magnetnih permeabilnosti i susceptibilnosti:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (6)$$

Odnos μ/μ_0 naziva se relativna magnetna permeabilnost, μ_r .

Kao što je navedeno, magnetizam u materijalu potiče od mikroskopskih magnetnih momenata elektrona u jonima ili atomima materijala. Različiti tipovi magnetizma na makroskopskom nivou su posledica različitih uređenja ovih magnetnih momenata unutar materijala. Postoji pet osnovnih tipova magnetizma: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, antiferomagnetizam i ferimagnetizam.

Dijamagnetizam je svojstvo materijala povezano sa postojanjem sparenih elektrona u materijalu, pri čemu su njihovi magnetni momenti tako orijentisani da se međusobno poništavaju. Iako njihovi atomi nemaju ukupne magnetne momente oni ipak na određen način reaguju u spoljašnjem magnetnom polju. Dolazi do promene u

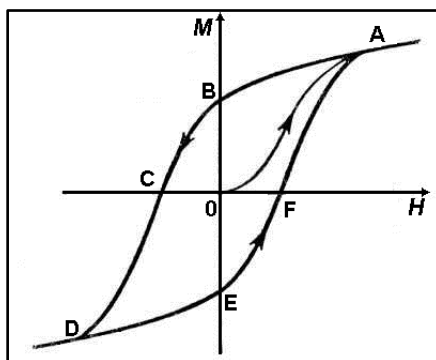
kretanju elektrona, pa se u materijalu indukuje magnetni momenat slabog intenziteta čiji je smer suprotan spoljašnjem magnetnom polju. U tom smislu, njihove vrednosti za μ_r su manje od 1, dok im je magnetna susceptibilnost mala i negativna [11, 12] i ne zavisi od temperature. U dijamagnetne materijale spadaju one supstance čiji atomi nemaju nesparenih elektrona, tj. čije su orbitale potpuno popunjene. Ovo je slučaj sa plemenitim gasovima, diatomskim gasovima, ali i supstancama sa jonskom i kovalentnom vezom (NaCl, C, Si) [9].

Paramagnetici su materijali čiji atomi poseduju ukupan magnetni momenat, ali su im spinovi nasumično orijentisani. Može se reći da spadaju u nemagnetne materijale, budući da magnetizaciju pokazuju samo pod dejstvom nekog spoljašnjeg polja, kada dolazi do usmeravanja dipola i njihove delimične orijentacije u pravcu polja, čime ga povećavaju. Relativna permeabilnost ovih supstanci je nešto veća od 1, dok susceptibilnost ima pozitivnu vrednost, ali vrlo malu, u opsegu 10^{-5} do 10^{-2} .

Feromagnetike karakteriše ukupni magnetni momenat koji postoji i bez dejstva magnetnog polja. Ova magnetizacija je posledica uređenja magnetnih momenata atoma unutar kristalne rešetke koji, unošenjem u spoljašnje magnetno polje, teže da se usmere u pravcu njegovog delovanja zbog čega dolazi do pojačavanja ukupnog magnetnog polja. Vrednosti za susceptibilnost i permeabilnost kod feromagnetika su visoke i pozitivne i zavise od spoljašnjeg magnetnog polja (H) i od temperature (T). Jake interakcije između spinova dovode do pojave magnetnih domena u materijalu. Domeni predstavljaju delove zapremine u materijalu u kome su svi magnetni momenti isto orijentisani [13, 14].

Ferimagnetici su materijali čiji su spinovi elektrona orijentisani antiparalelno, ali sa različitim brojem elektrona u pojedinačnim orijentacijama. Vrednosti za susceptibilnost i permeabilnost ovih materijala su slične kao i kod feromagnetika.

Zavisnost promene magnetizacije materijala od jačine spoljašnjeg magnetnog polja predstavlja se izotermalnim krivama magnetizacije. Kod fero- i ferimagnetika ova zavisnost nije linearna, pa krive imaju karakterističan oblik histerezisne petlje (slika 2).

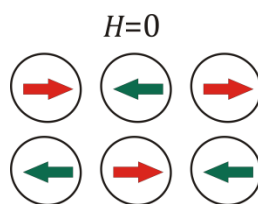


Slika 2. Primer izotermalne krive magnetizacije, tj. zavisnost magnetizacije materijala (M) od jačine spoljašnjeg magnetnog polja (H).

Analiza ove krive započinje od nenamagnetisanog uzorka u tački 0 (slika 2; $H = 0$, $M = 0$). Sa povećavanjem jačine magnetnog polja raste magnetizacija do tačke A u kojoj postaje konstantna nezavisno od povećanja H . Ova vrednost se naziva magnetizacija zasićenja ili saturacije (M_S). Smanjenjem jačine magnetnog polja H dolazi do pada vrednosti M (deo AB na slici 2). Vidi se da prestankom dejstva magnetnog polja ($H = 0$), magnetizacija uzorka ipak zadržava neku vrednost (tačka B). Ova magnetizacija se zove remanentna magnetizacija (M_r). Da bi vrednost M ponovo pala na nulu, tj. da bi se materijal razmagnetisao, potrebno je povećavati jačinu polja ka negativnim vrednostima. Jačina polja pri kojoj M dostiže vrednost $M = 0$ naziva se koercitivno polje, H_C . Dalje povećanje jačine magnetnog polja ka negativnim vrednostima, dovodi do povećanja M takođe ka negativnim vrednostima do tačke D, kada se dostiže negativna vrednost M_S . Posmatrajući dalje krivu sa slike, vidi se da povećavanje H ka pozitivnim vrednostima, dovodi do istog trenda i za magnetizaciju, koja se dalje menja po zavisnosti koja je predstavljena duž krive DEFA [13].

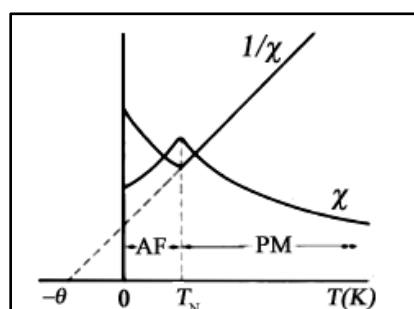
Antiferomagnetici su materijali čiji atomi poseduju magnetni momenat, ali zbog antiparalelne orijentacije ukupni magnetni momenat u materijalu jednak je nuli [12]. S obzirom na antiferomagnetni karakter itrijum-manganita, koji je predmet istraživanja ove doktorske disertacije, detaljnije će biti predstavljena svojstva ovih materijala.

Antiferomagnetici imaju uređenu spinsku strukturu kod koje su susedni spinovi antiparalelno orijentisani. Ovakva orijentacija spinova dovodi do njihovog poništavanja pa materijal ne pokazuje spontanu magnetizaciju (slika 3).



Slika 3. Antiparalelno uređenje spinova kod antiferomagnetnih materijala; prikaz za 2D rešetku.

Karakteristično za antiferomagnitike je specifična zavisnost susceptibilnosti od temperature (slika 4). Kada se materijal nađe u magnetnom polju, spinovi zadržavaju svoje uređenje i dolazi do pojave male magnetizacije koja raste sa povećanjem temperature. Međutim sa povećavanjem temperature uređena spinska struktura se narušava, susceptibilnost raste, ali samo do određene temperature, kada materijal gubi uređenu strukturu. Ova temperatura naziva se Nelova (*Néel*) temperatura, T_N , i predstavlja karakterističnu vrednost za antiferomagnetne materijale.



Slika 4. Zavisnost susceptibilnosti (χ) i recipročne susceptibilnosti ($1/\chi$) od temperature za antiferomagnetne materijale [9].

Iznad ove temperature materijal prelazi u paramagnetno stanje (oblast PM na slici 4), što se vidi iz linearne zavisnosti inverzne susceptibilnosti od temperature u oblasti iznad T_N . Samo u ovoj temperaturnoj oblasti materijal prati Kirijev zakon. Ako se posmatra u celom temperaturnom opsegu, susceptibilnost antiferomagnetnih materijala pokazuju zavisnost koja je u skladu sa Kiri-Vajsovom (*Curie-Weiss*) zakonom:

$$\chi = \frac{c}{T-\theta} \quad (7)$$

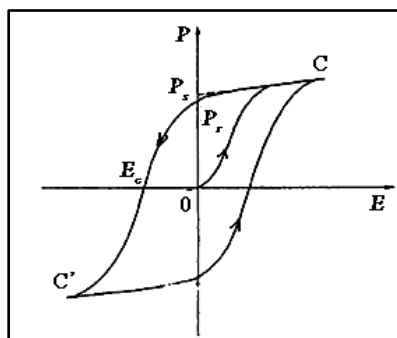
Ponašanje antiferomagnetika pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, na temperaturama iznad T_N podseća na ponašanje paramagnetika. Magnetizacija pokazuje linearnu zavisnost od primenjenog polja, dok su vrednosti za susceptibilnosti pozitivne i veoma niske.

Osim navedenih, u teoriji se javlja i spinsko staklasto stanje (*Spin Glass*, SG) koje je posebna vrsta magnetnih interakcija. Binder (*Binder*) i Jang (*Young*) u svom preglednom radu „spin-glass“ materijale opisuju kao sisteme u kojima su magnetni momenti u međusobnoj koliziji, zbog zaleđene neuređene strukture koja onemogućava feromagnetno ili antiferomagnetno uređenje na dugim rastojanjima [18].

2.1.2. Feroelektrična svojstva materijala

Dielektrici su materijali koji ne pokazuju električnu provodljivost. Ipak, primenom spoljašnjeg električnog polja na dielektrične materijale dolazi do provođenja struje koja nije posledica usmerenog kretanja jona ili elektrona, već polarizacije naelektrisanja. U zavisnosti od ponašanja materijala u spoljašnjem električnom polju dielektrici se klasifikuju u nekoliko kategorija: klasični dielektrici, paraelektrici i feroelektrici.

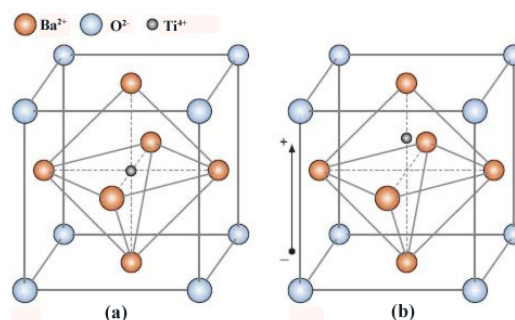
Kod klasičnih dielektrika zavisnost polarizacije od spoljašnjeg polja je linearna dok paraelektrici pokazuju odstupanje od linearne zavisnosti. Feroelektrici su posebna klasa dielektrika kod kojih zavisnost polarizacije od spoljašnjeg polja takođe nije linearna već ima oblik histerezisne petlje (slika 6), zbog čega su ovi materijali po analogiji sa feromagnetima i dobili naziv feroelektrici. Karakteristika feroelektrika je mogućnost promene intenziteta i smera polarizacije uz pomoć spoljašnjeg električnog polja, kao i postojanje spontane polarizacije ili polarizacije zasićenja koja ostaje u materijalu i nakon prestanka njegovog dejstva.



Slika 6. Izgled feroelektrične histerezisne petlje: zavisnost polarizacije (P) materijala od jačine električnog polja (E).

Kada se feroelektrični materijal nađe pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja, prvo dolazi do brzog rasta polarizacije sve do vrednosti nakon koje ova zavisnost postaje linearna, jer se dostiže vrednost polarizacije zasićenja, P_s (tačka C, slika 6). Daljim smanjenjem polja polarizacija opada, ali pri vrednosti polja $E = 0$, u materijalu se zadržava remanentna polarizacija (P_r). Da bi polarizacija imala vrednost jednaku nuli, mora se primeniti suprotno polje jačine E_c , koercitivno polje. Vrednost spontane polarizacije dobija se linearnom ekstrapolacijom iz tačke C na pravu P , kada je vrednost polja zapravo nula [13].

Temperatura na kojoj dolazi do prelaza iz niskotemperaturne feroelektrične faze u visokotemperaturnu paraelektričnu fazu naziva se Kirijeva temperatura, T_C . Kod pravih feroelektrika, sa snižavanjem temperature dielektrična permitivnost blago raste. Na T_C dostiže maksimum, a daljim snižavanjem temperature opada. Najveći broj feroelektrika ima takvu strukturu u kojoj jedan od jona može da se pomera u odnosu na ostale jone u molekulu, čime se zapravo i formira električni dipol, koji je i uslov pojave feroelektriciteta. Jedan od najbolje proučenih feroelektrika je barijum-titanat (BaTiO_3) koji ima perovskitsku strukturu (slika 7, a i b). Ako se posmatra jedinična ćelija BaTiO_3 , katjonska mesta zauzimaju joni Ti^{4+} i Ba^{2+} . TiO_6 oktaedri imaju veliku polarizabilnost, pa primenom električnog polja na jediničnu ćeliju joni Ti^{4+} se pomeraju na novi položaj duž pravca primenjenog polja [19].



Slika 7. Struktura feroelektričnog BaTiO₃. bez prisustva električnog polja (a) i u električnom polju (b).

Kod nestandardnih feroelektrika, kakav je i YMnO₃ kriva zavisnosti permitivnosti od temperature ne pokazuje nagli skok na T_C , već samo anomaliju. Poreklo feroelektričnih svojstava kod itrijum-manganita je različito jer postoje dve strukture YMO u kojima su joni Y³⁺ i Mn³⁺ u različitom geometrijskom okruženju o čemu će biti dodatno reči u kasnijem tekstu.

2.2. Mehanohemijska sinteza materijala

Mehanohemijske reakcije imaju dugu istoriju kroz razvoj nauke. Prvo pominjanje ovih reakcija, iako ne pod tim imenom, zabeleženo je u IV veku pre nove ere. Grčki filozof Teofrast iz Ereza je u svom delu „De Lapidibus“ opisao kako se mlevenjem mesinganim tučkom u mesinganom avanu iz cinabarita (mineral žive, živa(II)-sulfid, HgS) može dobiti elementarna živa. Ovo zapažanje se najverovatnije odnosi na reakciju HgS sa bakrom iz mesinga, čiji su proizvodi elementarna živa i CuS. Dugo vremena posle ovog zapisa, iako je verovatno bila korišćena, mehanohemija se kao takva ne pominje značajno u literaturi.

Američki naučnik Metju Keri Li (*Matthew Carey Lea*) prvi je ukazao na to da se proizvodi mehanohemijske reakcije mogu razlikovati od proizvoda reakcija koje se dešavaju pod uticajem toplotne enregije [20]. Ispitujući reaktivnost halogenida srebra i žive on je ustanovio da se ova jedinjenja mlevenjem razlažu, dok se zagrevanjem tope ili dolazi do njihove sublimacije. Krajem XIX i početkom XX veka mnogi naučnici, pre svega hemičari, koristili su mehanohemiju na najosnovnijem nivou, bez ispitivanja

mehanizama ovih reakcija. Termin mehanohemija uveo je Vilhelm Ostwald (*Wilhelm Ostwald*) 1919. godine [21]. Baveći se sistematizacijom hemijskih nauka sa stanovišta energije on je mehanohemiju svrstao uz termohemiju, fotohemiju i elektrohemiju. Definiciju koja se danas najčešće navodi dao je Hajnik (*Heinicke*) [22]. Po njemu, mehanohemija je grana hemije koja se bavi hemijskim i fizičko-hemijskim promenama u supstancama svih agregatnih stanja, a koje su nastale pod uticajem mehaničke energije. Prema IUPAC nomenklaturi, mehanohemijska reakcija predstavlja vrstu hemijske reakcije koju direktno pobuđuje apsorpcija mehaničke energije [23].

Osim mehanohemijske reakcije, drugi veoma važan pojam u mehanohemiji je mehanička aktivacija kojom se povećava reakciona sposobnost materijala [24]. Tokom mehaničke aktivacije u materijalu može doći do:

- smanjenja veličine čestica, što dovodi do povećanja specifične površine materijala i njegove površinske reaktivnosti,

- prelaska iz kristalnog u amorfno stanje, kao i do rekristalizacije,
- strukturnih transformacije u jediničnoj ćeliji,
- odigravanja različitih hemijskih reakcija.

Osnovna karakteristika mehaničke aktivacije, jeste uvođenje defekata u sistem: dolazi do povećanja broja granica zrna, pojava dislokacija, vakancija, intersticija, deformacija i kidanja hemijskih veza. Tokom mlevenja, koje se najčešće vrši u različitim tipovima mlinova, struktura postaje nestabilna, dolazi do njene deformacije, menjaju se rastojanja između atoma ili jona za šta je vezan proces nastanka i transporta tačkastih defekata čime se povećava koeficijent difuzije. Istovremeno, javljaju se i dislokacije, koje su osnovni izvor lokalnih naprezanja. Pokretljive dislokacije povećavaju efektivni koeficijent difuzije, mogu da utiču na provodnička svojstva materijala i da ubrzaju mehanohemijsku reakciju.

Mlevenjem dolazi do stabilizacije defekata i u kombinaciji sa svojstvima polaznog materijala, dobija se aktivirani prah karakterističnih svojstava i određenog reaktivnog kapaciteta. Pokazano je da hemijska aktivnost polaznog materijala može biti značajno poboljšana mehaničkom aktivacijom, što za posledicu ima značajno sniženje temperature na kojoj se reakcija odvija [25, 26].

Za razliku od zagrevanja, kojim se pobuđuju svi čvorovi kristalne rešetke, mehaničkom aktivacijom se samo deo njih prevodi u pobuđeno stanje [27]. To znači da

se mehanička aktivacija materijala odigrava samo na kontaktima tela koja se taru, kada na tim mestima dolazi do impulsnog podizanja temperature, nakon čega sledi hlađenje. Ova činjenica za posledicu ima nekoliko bitnih razlika između termohemijskih i mehanohemijskih reakcija:

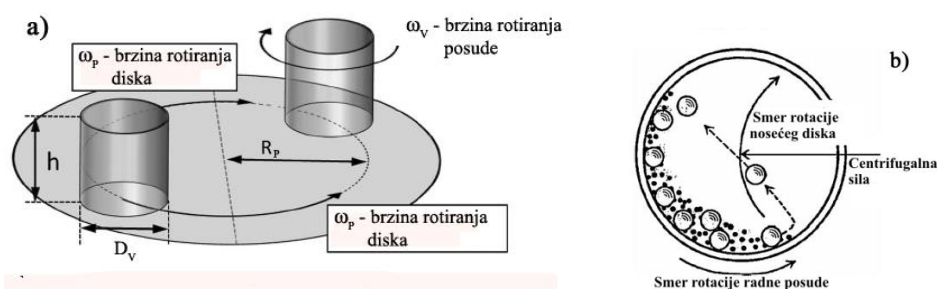
- reakcije se dešavaju po različitim mehanizmima, dajući različite proizvode,
- mehanohemijske reakcije mogu da budu višestruko brže,
- mehanohemijske reakcije malo zavise od spoljašnjeg pritiska i temperature,
- termodinamički zakoni za ravnotežne reakcije se mogu uslovno primenjivati na mehanohemijske reakcije,
- konstante mehanohemijske ravnoteže se bitno razlikuju od ravnotežnih konstanti za iste reakcije pobuđene zagrevanjem [27].

Postoji nekoliko teorija koje se odnose na mehanizme odvijanja mehanohemijskih reakcija. Dva modela najčešće pominjana i među prvim postavljena su tzv. „hot-spot“ i „magma-plazma“ (triboplazma). Po prvom modelu, mehanohemijska reakcija započinje i odigrava se na tačkama zagevanja, tj. u mikrooblastima (oblasti površine do $1\mu\text{m}^2$) oko kontaktnih zona gde temperatura prelazi 1000 K [22, 28, 29]. Neki naučnici smatraju da su mehanohemijske reakcije izazvane povećanom temperaturom i visokim pritiskom koji se javljaju na kontaktnim mestima, ali i na vrhu pukotina koje se šire kroz materijal gde ova temperatura može da se postigne. Magma-plazma ili triboplazma je model predložen 60-ih godina XX veka koji pretpostavlja da se velika količina energije oslobađa na mestu kontakta dve čestice. Po ovom modelu, temperatura na mestu sudara može da dostigne i do 10000 K. Zbog ovako visoke temperature tokom veoma kratkog vremenskog perioda dolazi do stvaranja triboplazme, tj. pobuđenih čestica koje započinju i učestvuju u reakcijama [27, 30]. Tokom XX veka razvijani su i neki drugi modeli, ali svi oni ukazuju na to da se mehanohemijske reakcije ne odigravaju po jednom uobičajenom modelu, već je to niz veoma različitih tipova reakcija.

Tokom mehanohemijske sinteze najvažniji proces za stvaranje reakcionih centara i odigravanje reakcija je mlevenje u visokoenergetskom mlinu. Mlevenje se kao deo različitih proizvodnih procesa koristi u metalurgiji, hemijskoj industriji, farmaciji, prehrambenoj industriji, medicini [25, 31]. U zavisnosti od veličine čestica koje se dobijaju nakon mlevenja razlikuje se grubo (0,1 – 1,0 mm), srednje (0,01 – 0,1 mm) i fino (< 0,01 mm) mlevenje. Proces dobijanja još finijih prahova zove se dispergovanje

[32]. Za mlevenje se koriste različiti tipovi mlinova: kuglični planetarni mlinovi, atricioni mlinovi, šejkeri, vibro-mlinovi, itd... U ovim mlinovima se mehanohemijским putem mogu sintetisati najraznovrsniji materijali: legure, intermetalna jedinjenja, keramički materijali, kompoziti. Budući da je tokom izrade ove disertacije korišćen planetarni mlin, princip njegovog rada biće detaljnije predstavljen.

Kod planetarnog mlina na rotirajućem nosećem disku nalaze se radne posude koje istovremeno rotiraju i oko sopstvene ose (slika 8a). U posudi se zajedno sa materijalom za mlevenje, u određenom masenom odnosu, nalaze i kuglice za mlevenje. Tokom mlevenja, na sadržaj posude deluju centrifugalne sile nastale rotiranjem posude i nosećeg diska. Na kretanje kuglica unutar mlina, osim brzina rotacije diska i posuda, utiče i sam prah [33, 34].



Slika 8. Princip rada planetarnog kugličnog mlina u prostoru (a) i poprečni presek (b) [33].

Centrifugalne sile koje nastaju kao posledica rotiranja posuda oko svoje ose i rotiranja nosećeg diska, deluju na sadržaj posude (slika 8b). Pošto noseći disk i posude rotiraju u suprotnim smerovima, pod dejstvom centrifugalne sile kuglice padaju na unutrašnji zid posude i po njemu se kreću. Tada se ispoljava efekat trenja i dolazi do mlevenja materijala. Nakon toga, kuglice se odvajaju od zida i zajedno sa materijalom prolaze kroz unutrašnjost posude i padaju na suprotan zid posude. Tada se javlja efekat udara na materijal koji se nalazi između kuglica i zida [35].

Korišćenje različitih mlinova sa kuglicama ili različitih uslova mlevenja u istom mlinu, može dovesti do potpuno različitih rezultata [25, 36, 37] zbog čega je važno definisati parametre koji utiču na procese tokom mlevenja. Kada je u pitanju planetarni mlin sa cilindričnim posudama, više faktora utiče na rezultate mehanohemijske reakcije: materijal od koga su kuglice i posude, mehaničke karakteristike mlina, materijal koji se

melje, maseni odnos kuglica i praha, popunjenost posude, atmosfera u kojoj se vrši mlevenje, brzina i vreme mlevenja...

Za sam proces mlevenja neophodno je odrediti količinu energije koja postoji u sistemu. Pod sistemom se u ovom slučaju podrazumevaju kuglica, zid posude i prah koji se nalazi između njih. Kuglice u posudi za mlevenje tokom samog procesa poseduju određenu kinetičku energiju čiji se deo osobađa tokom svakog sudara. Ova energija se troši na povećanje temperature i na deformaciju materijala, a odnosi se na kuglicu, okolinu mesta sudara sa zidom i na materijal. Onaj deo koji se prenosi na prah naziva se energija udara kuglica (engl. *ball-impact energy*). Burđo (*Burgio*) je sa saradnicima izveo kinematičke jednačine kako bi opisao brzinu i ubrzanje kuglice u posudi planetarnog mlina [36]. Na osnovu ovih jednačina i teorijsko-empirijskog pristupa izvršena je procena količine energije koja je prenetu u sistem tokom mlevenja (razlika početne i krajnje kinetičke energije kuglica), a koja je predstavljena izrazom 8:

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \left(\rho_b \frac{\pi \cdot d_b^3}{6} \right) \cdot \omega_p^2 \cdot \left[\left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \left(1 - 2 \frac{\omega_v}{\omega_p} \right) - 2R_p \left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right) \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right) - \left(\frac{\omega_v}{\omega_p} \right)^2 \left(\frac{D_v - d_b}{2} \right)^2 \right] \quad (8)$$

Osim energije dat je i izraz za frekvenciju udara kuglica (*ball-impact frequency*), ν_t , s⁻¹ (izraz 9):

$$\nu_t = N_b \cdot k \cdot (\omega_p - \omega_v) \quad (9)$$

U navedenim izrazima 8 i 9 dati su sledeći parametri: gustina kuglica (ρ_b), prečnik kuglica (d_b), brzina rotiranja diska (ω_p), brzina rotiranja posuda (ω_v), prečnik posude (D_v), rastojanje između osa rotacije diska i posude (R_p), broj kuglica (N_b) i konstanta (k).

Ovaj matematički model je pokazao dosta dobro poklapanje sa eksperimentalnim istraživanjima. Budući da se uvek radi sa većim brojem kuglica, mora se uzeti u obzir popunjenost posude koja ima veliki uticaj na unos energije u reakcioni sistem. Ukoliko ima više kuglica, onda se energija troši na međusobne sudare između kuglica i ne prenosi se u potpunosti na materijal, što naravno slabi efekat mlevenja. Zbog toga je uveden empirijski faktor, ϕ_b , kako bi se u obzir uzela i popunjenost posude a kojim se koriguje jednačina 8 i u realnom eksperimentu transformiše u izraz 10:

$$\Delta E_b^* = \phi_b \cdot \Delta E_b \quad (10)$$

U ovom slučaju, ΔE_b^* predstavlja energiju koju jedna kuglica oslobodi u sistem koji sadrži N_b kuglica i određenu količinu praha. Ovaj matematički model pokazao je dosta dobro poklapanje sa eksperimentalnim istraživanjima. Utvrđeno je da je optimalna popunjenost posude do jedne trećine unutrašnjeg zida. Kombinovanjem jednačina 8, 9 i 10, izvodi se jednačina 11 za kumulativnu energiju unetu u sistem:

$$E_{cum} = \frac{\Delta E_b^* \cdot v_t \cdot t}{m_p} \quad (11)$$

Oblasti u kojima se koristi mehanohemija su veoma različite i obuhvataju sintezu katalizatora, nanoprahova, organskih materijala, biomaterijala, boja i pigmenata [31, 38]. Sa gledišta sinteze, važno je ponovo napomenuti da se reakcioni putevi bitno razlikuju od onih kod klasičnih reakcija u čvrstom stanju ili u rastvoru. Na ovaj način se dobijaju ili potpuno novi proizvodi ili dolazi do formiranja nekog međuproizvoda koji bi u daljem toku sinteze značajno snizio temeperaturu termičkog tretmana. Ono što takođe izdvaja mehanohemijsku sintezu u odnosu na druge metode je i mogućnost industrijske primene. Ona zadovoljava dva vrlo bitna zahteva: mogućnost dobijanja materijala na nanometarskom nivou uz istovremenu mogućnost sinteze veće količine materijala za kratko vreme. Osim toga, mehanohemija bi zbog malog utroška materijala, tj. mogućnosti sinteze bez prisustva rastvarača, stabilizatora i sličnih supstanci, kao i malog utroška energije mogla biti okarakterisana i kao ekološki prihvatljiva metoda.

2.3. Hemijske metode sinteze materijala

Hemijske metode dobijanja oksidnih materijala iz rastvora se zasnivaju na hemijskim reakcijama koje se dešavaju u tečnoj fazi, a čiji je proizvod nakon termičkog tretmana prah željenog sastava [39]. Kalcinisanjem i sinterovanjem tako dobijenog praha dobija se keramički materijal. U ovakvim sintezama hemija ima višestruku ulogu: stvaranje novih materijala, pronalaženje novih reakcionih puteva, kao i razvoj i usavršavanje već postojećih tehnika dobijanja materijala. Osnovna prednost hemijskih metoda sinteze su jednostavni uslovi eksperimenata, za koje su potrebni osnovna

oprema hemijske laboratorije i peć, kao i raznovrstan izbor polaznih materijala. Osim toga, kod hemijskih metoda se na vrlo jednostavan način, promenom sastava prekursorskih rastvora može menjati stehiometrijski odnos u konačnom proizvodu, što je posebno pogodno za dopirane sisteme. Ono što ove metode čini privlačnim je i to što su energetski povoljnije zbog nižih temperatura termičkog tretmana u odnosu na npr. klasične reakcije u čvrstom stanju.

2.3.1. Sinteza materijala iz polimernih prekursora

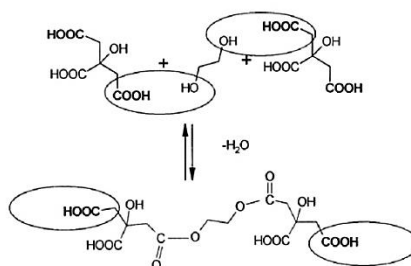
Jedna od osnovnih metoda hemijske sinteze iz tečne faze kojom se dobijaju keramički materijali je sol-gel metoda. U originalnom sol-gel postupku polazna jedinjenja su alkoksidi katjona, a kao rastvarač se koristi alkohol, najčešće 2-metoksietanol. Tokom sinteze, alkoksidi u prisustvu vode podležu reakcijama hidrolize i kondenzacije, što nakon termičkog tretmana dovodi do stvaranja veza metal – kiseonik – metal ($M - O - M$). Ipak, zbog osetljivosti alkoksida na vlagu, otežane kontrole stepena hidrolize, ali i zbog toksičnosti 2-metoksietanola, vremenom su se razvijale različite modifikacije originalnog sol-gel postupka [39, 40]. Kod ovih metoda koriste se soli metala umesto alkoksida, što ima niz prednosti: veći izbor polaznih komponenata koje su pristupačnije, hemijski stabilnije, a koje se takođe tokom termičkog tretmana uglavnom mogu direktno prevesti u okside.

Jedna od najpoznatijih modifikacija sol-gel metode je Pećini (*Pechini*) postupak korišćen za dobijanje dielektričnih materijala u formi prahova i tankih filmova u kome je prvi put iskorišćena limunska kiselina za stabilizovanje katjona čiji se oksidi sintetišu [41]. Osim kiseline, u ovom postupku se koristi i etilen-glikol kao rastvarač, ali i kao reaktant u reakciji poliestifikacije koja se tokom sinteze oksida odigrava u prekursorskom rastvoru.

U ovoj disertaciji za sintezu prahova i keramičkih uzoraka na bazi itrijum-manganita korišćen je postupak polimerizacije iz citratnih kompleksa kao prekursora (PKP, metoda sinteze iz polimernih prekursora, engl. *Polymeric Precursor Method*) koji je zasnovan na Pećinijevom postupku. Zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti dobijanja homogenih prahova kontrolisanog sastava ova metoda je veoma popularna u sintezi feroelektrika, superprovodnika, magnetnih materijala, fotokatalizatora,

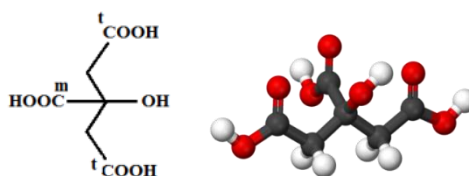
komponentata za gorivne ćelije, različitih elektroda itd. Takođe, zbog jednostavnosti, ova metoda je posebno pogodna za sintezu tankih i debelih filmova, kao i prevlaka različitog oblika i površine [42].

Osnovna ideja PKP procesa je *in situ* polimerizacija monomera koji se nalaze u rastvoru. Monomere čine kompleksi katjona sa limunskom kiselinom i etilen-glikol. Polimerizaciona reakcija je poliesterifikacija, a funkcionalne grupe koje u njoj učestvuju su slobodne karboksilne grupe kiseline i hidroksilna grupa alkohola (slika 9).



Slika 9. Reakcija esterifikacije između limunske kiseline i etilen-glikola [43].

Limunska kiselina, čija je strukturna formula data na slici 10 je relativno jaka hidroksi kiselina. Kiselost srednje karboksilne grupe ($-m\text{COOH}$) je pojačana prisustvom hidroksilne grupe na tercijarnom ugljenikovom atomu kao i terminalnih karboksilnih grupa ($-t\text{COOH}$), pa je pH vrednost vodenog rastvora limunske kiseline u zavisnosti od koncentracije u opsegu 0 – 2.

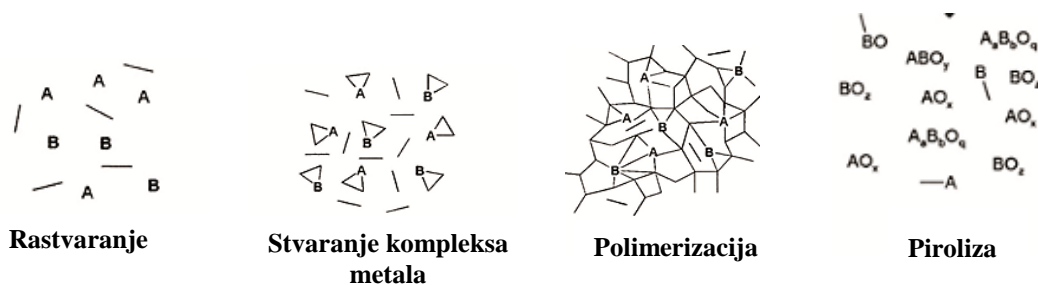


Slika 10. Strukturna formula limunske kiseline[43].

Sa tri karboksilne i jednom hidroksilnom grupom, koje su prostorno veoma blizu jedna drugoj, limunska kiselina spada u grupu jakih polidentatnih liganada. Sa mnogim katjonima gradi helatne komplekse koji su dodatno stabilizovani mogućnošću građenja

petočlanih i šestočlanih prstenova. Prednosti korišćenja limunske kiseline u postupku sinteze materijala su i njena dobra rastvorljivost u vodi, mogućnost građenja kompleksa sa različitim katjonima, dobra reaktivnost prema etilen-glikolu, ali i činjenica da spada u ekološki prihvatljiva jedinjenja.

Najvažnije faze dobijanja materijala PKP metodom prikazane su na slici 11 [43, 44]. Katjoni se u obliku soli ili oksida dodaju najčešće u vodeni ili etilen-glikolni rastvor limunske kiseline kako bi se formirali citratni kompleksi. Na ovaj način se dobijaju prekursorski rastvori koji se spajaju u odgovarajućem molskom odnosu i dalje termički tretiraju. Da bi došlo do reakcije poliestifikacije, rastvor se 2-3 sata blago zagreva na temperaturi ne višoj od 130 °C. U ovoj fazi gradi se trodimenzionalna polimerna mreža unutar koje su katjoni izmešani. Daljim zagrevanjem uklanjaju se višak etilen-glikola i vode nakon čega sledi faza formiranja gela. Dodatnim povećavanjem temperature dešava se piroliza, faza tokom koje se iz sistema uklanjaju organske materije, nakon čega se dobija prekursorski prah. Po sastavu, ovaj prah predstavlja homogenu smešu pojedinačnih oksida i/ili karbonata katjona, a ponekad to može biti i međufazni proizvod u kome su katjoni u određenom stehiometrijskom odnosu.



Slika 11. Faze u procesu sinteze oksida PKP metodom.

Iako se veliki broj različitih jedinjenja može sintetisati PKP metodom, ona ipak ima neka ograničenja. Osnovni nedostatak ove metode je nemogućnost kontrole veličine čestica i njihove morfologije. Na veličinu čestica utiče temperatura kalcinacije i brzina zagrevanja, ali i sastav prekursorskih rastvora, a pre svega količina organskog materijala u njima. Velika količina limunske kiseline i etilen-glikola u rastvoru može da dovede do rasta čestica na račun toplote oslobođene tokom termičkog tretmana. Zato je poželjno

umereno zagrevanje gela čime bi se obezbedile relativno niske temperaturne promene unutar reakcione smeše, što bi usporilo rast kristalita.

2.3.2. Hidrotermalna sinteza

Solvotermalna sinteza predstavlja hemijsku sintezu iz rastvora u zatvorenom heterogenom sistemu na temperaturi koja je viša od temperature ključanja rastvarača. Naziv procesa se zapravo menja u zavisnosti od korišćenog rastvarača. Solvotermalna sinteza obuhvata upotrebu svih rastvarača osim vode, koja se koristi u hidrotermalnim postupcima. Po definiciji Rabenoa (*Rabenau*) hidrotermalna sinteza predstavlja heterogenu reakciju u vodenoj sredini na temperaturama iznad 100 °C i pritiscima većim od 1 bar [45]. U industrijskim postrojenjima hidrotermalni postupak je odavno zastupljen u okviru Bajerovog postupka za dobijanje aluminijuma iz boksita. Ipak interesovanje za sintezu prahova i keramičkih materijala ovom metodom nije bilo veliko u poređenju sa sintezama sol-gel postupcima [46].

Hidrotermalna tehnologija se može koristiti za sintezu materijala u obliku prahova ili tankih filmova, kristalizaciju i rast kristala, kalcinaciju i sinterovanje pri blagim uslovima. Tok i rezultat ovih hemijskih reakcija zavise od dve vrste parametara:

- Hemijski parametri koji odnose se na hemijske karakteristike rastvarača, reagenasa i prekursorskog rastvora, odnosno na rastvorljivost prekursora, koncentraciju rastvora, mehanizme reakcija i sl.
- Termodinamički parametri: temperatura, pritisak i vreme trajanja hemijske reakcije u autoklavu.

Voda kao rastvarač, odnosno hidrotermalni proces se najčešće koristi za sintezu hidroksida, oksihidroksida i oksida, dok se za dobijanje drugih hemijskih vrsta koriste drugi rastvarači [47, 48]. Prekursori su uglavnom suspenzije soli, oksida ili hidroksida metala [46]. Smatra se da se sinteza oksida metala u autoklavu odigrava u dve faze: u prvoj fazi se dešava brza hidroliza soli metala pri čemu nastaju odgovarajući hidroksidi. Tokom druge faze dolazi do dehidratacije hidroksida i formiranja ciljanog oksida [49].

Prednosti hidrotermalnih postupaka u sintezi keramičkih oksida su brojni: snižena temperatura sinteze, dobijanje prahova sa submikronskim česticama uske raspodele veličina, mogućnost izbegavanja procesa kalcinacije koji je u sol-gel postupcima

uglavnom neophodan [47], velika čistoća proizvoda. Kontrolom sastava i koncentracije prekursorske smeše uz odgovarajuću temperaturu, pritisak i vreme sinteze, može se uticati na različita svojstva konačnog proizvoda poput kristaliničnosti, veličine i oblika dobijenih zrna kristala. Osim toga, korišćenje vode umesto organskih rastvarača pojednostavljuje ovu metodu sinteze i čini je manje štetnom za životnu sredinu [50].

Posebna vrsta hidrotermalne sinteze je mikrotalasno potpomognuta hidrotermalna sinteza koja uz autoklav koristi i mikrotalasne reaktore. Mikrotalasi omogućavaju da se proizvodi reakcije dobijaju na račun grejanja prekursorske smeše, čime se smanjuje gubitak toplote usled grejanja celog autoklava. Tokom odigravanja reakcija potpomognutim mikrotalasima dolazi do homogene nukleacije, brze sinteze i formiranja uniformnih kristala [51]. Ova modifikacija često omogućava brže odvijanje hemijskih reakcija uz povećan prinos u odnosu na tradicionalne sinteze [50].

2.4. Itrijum-manganit

U cilju dobijanja novih multiferoičnih materijala vršena su istraživanja različitih klasa materijala pri čemu je velika pažnja posvećena perovskitima prelaznih metala. Ovoj grupi pripada veliki broj magnetnih materijala, a s druge strane, većina klasičnih feroelektrika poput BaTiO_3 i PZT (PbZrTiO_{3-x}), takođe ima perovskitsku strukturu. Ipak i pored svega, situacija je dosta složena budući da je mali broj zajedničkih elemenata u skupovima magnetnih i feroelektričnih materijala. Na počecima istraživanja jedina dva jedinjenja koja su pripadala obema listama bili su BiFeO_3 i BiMnO_3 [52] zbog čega je i započeto istraživanje na manganitima prelaznih metala i metala retkih zemalja, REMnO_3 [52, 53, 54].

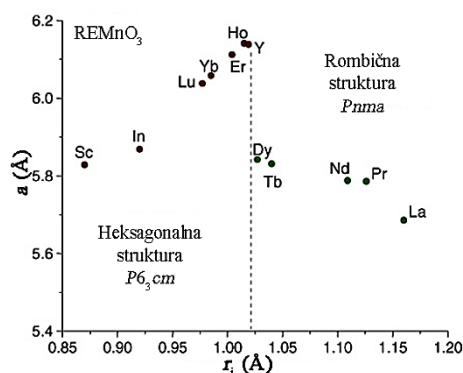
Po analogiji sa feritima, hromatima ili titanatima retkih zemalja, ali i na osnovu opšte formule ABO_3 očekivano je da cela serija manganita REMnO_3 ima rombičnu perovskitsku strukturu, što ipak nije slučaj. Poznato je da je idealna perovskitska struktura (kubna) zapravo veoma fleksibilna i podložna promenama, pa materijali često odstupaju od idealne. Do ovih odstupanja dolazi zbog jonskih radijusa sastavnih elemenata, razlike u odnosu na idealni stehiometrijski sastav i Jan-Telerovog (*Jahn-Teller*) efekta. Veoma retko se dešava da samo jedan od ovih faktora dovodi do promene strukture već je ona posledica istovremenog uticaja svih faktora. U cilju lakšeg

opisivanja stabilnosti perovskitske strukture, odnosno određivanja stepena njene distorzije, Goldšmit (*Goldschmidt*) je dvadesetih godina XX veka uveo veličinu faktor tolerancije, t , čija vrednost zavisi od radijusa jona A, B i O (r_A , r_B i r_O) [55]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (12)$$

Kod jedinjenja sa idealnom perovskitskom strukturom, kao što je npr. SrTiO_3 vrednost ovog faktora je 1. Odstupanja od ove vrednosti ukazuju na izvesnu promenu strukture, mada je dokazano da jedinjenja sa faktorom tolerancije u oblasti $0,89 < t < 1$ kristališu u kubnoj strukturi. Kada je $t < 1$, B – O veze u perovskitskoj strukturi se skraćuju, dok se A – O veze istežu. Ove promene olakšava rotacija BO_6 oktaedara čime se snižava simetrija prostorne grupe. Rotacijom oktaedara smanjuje se ugao B – O – B, sa 180° na $180 - \varphi$, čime se simetrija menja od kubne ka tetragonalnoj, romboedarskoj i rombičnoj [56]. Kada je $t > 1$, dolazi do istežanja B – O, a skraćivanja A – O veza čime ugao B – O – B ostaje 180° , ali se javlja odstupanje od idealne perovskitske strukture, jer BO_6 oktaedri osim rogljevima, počinju da se spajaju i zajedničkim stranama, gradeći tako kolumnarne strukture tetragonalne simetrije [56].

U seriji manganita REMnO_3 , na odstupanje od perovskitske strukture utiče samo veličina katjona RE, pa se u zavisnosti od njegove promene može pratiti i promena strukture odgovarajućih manganita (slika 12). Sa smanjenjem jonskog radijusa od La ka Dy dolazi do smanjenja vrednosti t , i odgovarajući manganiti i dalje imaju orombičnu strukturu. Dalje smanjenje jonskog radijusa ka Sc, dodatno smanjuje Goldšmitov faktor tolerancije i narušava rombičnu strukturu. Ono što nije očekivano je da jedinjenja počinju da kristališu u heksagonalnoj strukturi. Ova promena strukture u seriji manganita, nosi sa sobom kompletnu promenu koordinacione sfere oko Mn^{3+} -jona. U rombičnoj strukturi Mn^{3+} -jon je koordinisan sa 6, dok se u heksagonalnoj strukturi oko jona mangana nalazi 5 kiseonikovih jona.



Slika 12. Zavisnost parametra jedinične ćelije serije manganita retkih zemalja, REMnO_3 od jonskog radijusa (r_i) RE [53].

Ipak, struktura koju će neki manganit zauzeti ne zavisi isključivo od jonskih radijusa prisutnih katjona već i od njihove prirode i sposobnosti da grade koordinaciona jedinjenja. Uzimajući u obzir da su joni Fe^{3+} i Mn^{3+} istog radijusa, mogu se porediti iste serije manganita i ferita, REMnO_3 i REFeO_3 . Nezavisno od radijusa katjona RE, svi feriti kristališu u rombičnoj strukturi što je i u skladu sa predviđanjima strukture u zavisnosti od Goldšmitovog faktora tolerancije. Ipak, kao što je već rečeno serija manganita retkih zemalja se menja od rombične do heksagonalne. Ovo je zapravo posledica prirode jona Mn^{3+} koji može da gradi stabilne strukture sa koordinacionim brojem 5 [57].

Posmatrajući sliku 12 vidi se da se jonski radijusi katjona Ho^{3+} i Y^{3+} nalaze na samoj granici između dve strukture zbog čega manganiti ova dva katjona mogu da kristališu u obe navedene strukture. Itrijum-manganit postoji u obe forme, pri čemu je heksagonalna struktura stabilna pri standardnim uslovima, dok je rombična struktura metastabilna. Literaturni podaci za faktor tolerancije za itrijum-manganit iznose od 0,835 [54] do 0,860 [58].

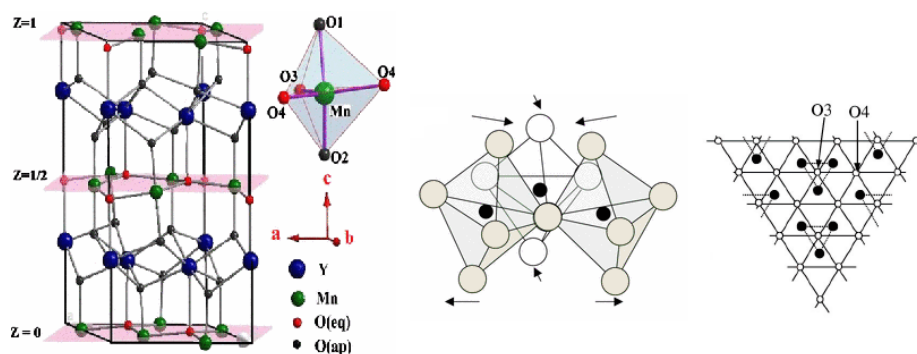
Joni itrijuma i mangana se u itrijum-manganitu nalaze u oksidacionom stanju III. Atomi broj itrijuma je 27 i njegov trovalentni jon ima stabilnu elektronsku konfiguraciju kriptonu, sa popunjenom 3p i praznom 3d orbitalom. Jon Y^{3+} je dijamagnetičan jer nema nesparenih elektrona Y^{3+} i kao takav ne doprinosi magnetnim svojstvima YMnO_3 . S druge strane jon Mn^{3+} ima 4 nesparena elektrona i u visokospinskom stanju njegov spinski magnetni momenat je $S = 2$. Ovaj jon i

eventualno prisutni joni mangana u drugim oksidacionim stanjima su direktno odgovorni za magnetna svojstva itrijum-manganita.

2.4.1. Heksagonalna struktura YMnO_3

Heksagonalni itrijum-manganit (u daljem tekstu h-YMO) kristališe u prostornoj grupi $P6_3cm$ sa parametrima jedinične ćelije $a \approx 6,14$ i $c \approx 11,40$ Å. U strukturi postoje tri katjonska položaja: u dva se nalaze sedmokoordinisani Y^{3+} -joni, dok se u trećem nalazi Mn^{3+} -jon u trigonalno-bipiramidalnom okruženju. Postojanje same heksagonalne modifikacije je isključivo posledica stabilnosti Mn^{3+} u takvom okruženju.

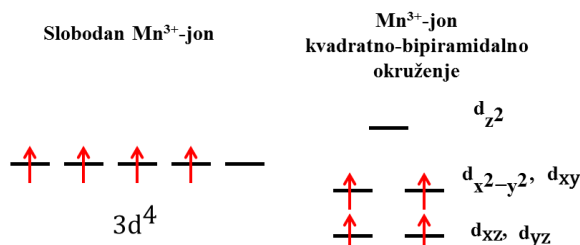
Slojevi MnO_5 -bipiramida razdvojeni su slojevima Y^{3+} -jona. Unutar sloja bipiramide su međusobno povezane ekvatorijalnim (O_{eq}), ali ne i apikalnim kiseonicima (O_{ap}) (slika 13). Karakteristično za heksagonalnu strukturu YMnO_3 je da Mn^{3+} -joni kroz ab ravan formiraju trougaonu rešetku. U ovakvoj strukturi javlja se pomeranje po tri MnO_5 bipiramide ka zajedničkom kiseoniku. Zbog ovoga dolazi do pojave trimerizacije, tj. do pomeranja jona mangana iz centra bipiramide i njihovog približavanja centralnom jonu kiseonika, zbog čega nastaju trimeri Mn-jona unutar trougaone rešetke [59, 60].



Slika 13. a) 3D prikaz strukture h-YMO; b) približavanje MnO_5 trigonalnih bipiramida; c) izgled rešetke nakon približavanja Mn-jona [59, 61, 62].

U trigonalno-bipiramidalnom okruženju ligandno polje deluje na 3d-orbitale Mn^{3+} -jona tako da se one cepaju na dva dubleta niže energije (E'' : d_{xz} , d_{yz} i E' : d_{xy} ,

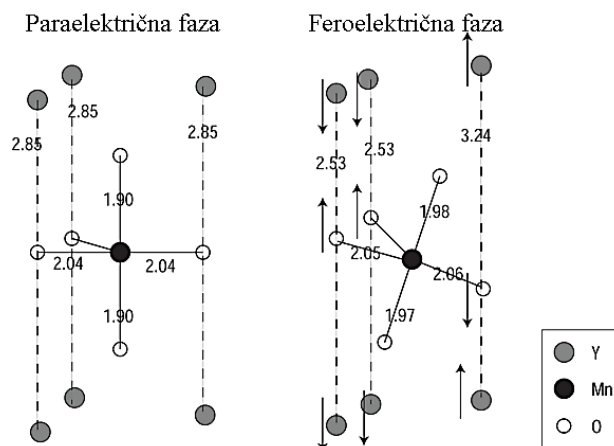
$d_{x^2-y^2}$) i singlet A_1' (d_{z^2}) (slika 14). U orbitalama niže energije raspoređena su 4 valentna elektrona, pa se kod Mn^{3+} -jona ne javlja Jan-Telerov efekat [53].



Slika 14. Elektronska struktura magnetnog jona Mn^{3+} i cepanje d-orbitala u trigonalno-bipiramidalnom ligandnom okruženju.

Magnetna svojstva heksagonalne i rombične faze su, kao što je navedeno, posledica elektronske konfiguracije Mn^{3+} jona. Heksagonalni $YMnO_3$ pripada A tipu antiferomagnetika po kome su spinovi jona mangana koji se nalaze u jednom sloju isto međusobno orijentisani, ali suprotne orijentacije u odnosu na spinove susednih slojeva [63, 64, 65]. Temperatura prelaza iz paramagnetne u antiferomagnetnu fazu za h-YMO je $T_N \approx 70$ K. Kada su u pitanju magnetna svojstva heksagonalne faze $YMnO_3$ na osnovu neutronske difrakcije utvrđeno je da magnetni momenti Mn^{3+} zauzimaju tzv. strukturu od 120° u kojoj su Mn^{3+} -joni na temenima trouglova, a spinovi su pod uglom od 120° i različito orijentisani. Reakcije superizmene se odvijaju preko intraplanarnih $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$, a reakcije supersuperizmene preko interplanarnih $Mn^{3+}-O^{2-}-O^{2-}-Mn^{3+}$ veza [53, 66].

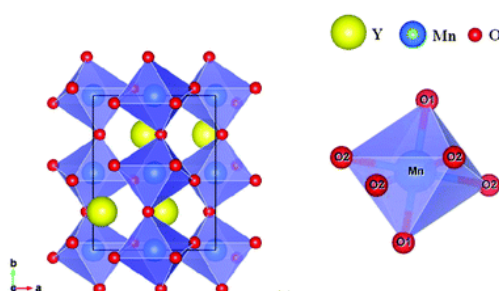
Uzimajući u obzir podelu Danijela Komskog [8], $YMnO_3$ pripada tipu I multiferoika, tj. specijalnom tipu feroelektrika kod koga je ovo svojstvo geometrijski kontrolisano. Iako se prvobitno smatralo i očekivalo da dipoli u h-YMO potiču od promene položaja Mn^{3+} -jona, to nije slučaj. Feroelektričnost u ovom jedinjenju je posledica već pomenutog pomeranja krutog MnO_5 bloka, do koga dolazi zbog težnje da se obezbedi gušće pakovanje unutar kristalne rešetke (slika 15). Usled ovog pomeranja dolazi do približavanja Y^{3+} i O^{2-} -jona, pa se javlja električni dipolni moment, a samim tim i feroelektrična polarizacija. Kirijeva feroelektrična temperatura, tj. temperatura prelaza iz paraelektričnog u feroelektrično stanje, za h-YMO iznosi $T_C = 914$ K [8].



Slika 15. Feroelektričnost kod h-YMO kao posledica pomeranja MnO_5 bloka [64].

2.4.2. Rombična struktura YMnO_3

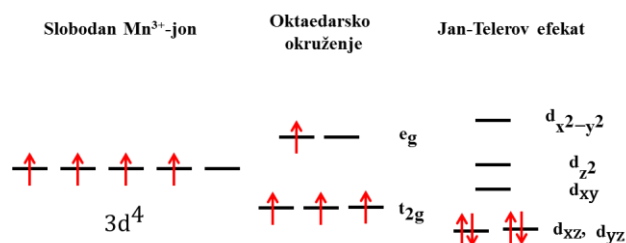
Rombični itrijum-manganit (u daljem tekstu o-YMO od engl. *orthorhombic*) je faza istog hemijskog sastava kao i h-YMO, ali je, za razliku od njega metastabilna. Kristališe u prostornoj grupi $Pbnm$, sa parametrima jednične ćelije $a \approx 5,9$, $b \approx 7,4$ i $c \approx 5,3$ Å. U strukturi se nalaze dva katjonska položaja: oktaedarski koordinisan Mn^{3+} -jon i dvanaestokoordinisan Y^{3+} , koji se nalazi u šupljinama između oktaedara inače međusobno spojenih rogljevima (slika 16).



Slika 16. 3D prikaz rombične strukture YMnO_3 , sa prikazom MnO_6 oktaedra [67].

Kada se Mn^{3+} -jon koji ima 4 valentna elektrona ($3d^4$) nađe u oktaedarskom ligandnom polju dolazi do cepanja d-orbitala na dublet e_g sa orbitalama više energije i triplet t_{2g} sa orbitalama niže energije. Budući da su u pitanju visokospinska stanja

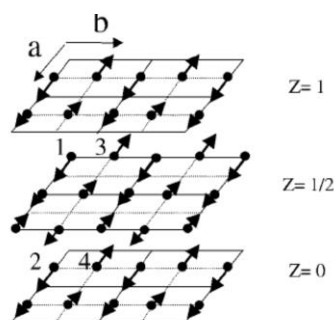
Mn^{3+} -jona, njegova konfiguracija je $t_{2g}^3 e_g^1$, kod koje se javlja Jan-Telerov efekat i orbitale se dalje cepaju radi energetske stabilizacije (slika 17). Posledica ove pojave je velika deformacija strukture o- $YMnO_3$ [63, 68, 69, 70].



Slika 17. Elektronska konfiguracija magnetnog jona Mn^{3+} i cepanje d-orbitala u oktaedarskom ligandnom okruženju.

Nelova temperatura za rombičnu fazu $YMnO_3$ je oko 42 K, što znači da je materijal ispod ove temperature antiferomagnetik, dok je na višim temperaturama paramagnetik. Međutim i dalje postoje nedoumice u vezi sa njegovom magnetnom strukturom. Tokom 70-ih godina XX veka vršena su ispitivanja magnetne strukture ortomanganita itrijuma i lantanida. Vud (*Wood*) i saradnici su zaključili da o-YMO najverovatnije ima magnetno uređenje G-tipa [69]. Kod ovog uređenja svaki jon Mn^{3+} antiparalelno je orijentisan u odnosu na svih 6 susednih jona [71]. S druge strane, Kvezel (*Quezel*) i saradnici su na osnovu svojih istraživanja zaključili da je $YMnO_3$ prvo „perovskitsko jedinjenje koje ima helikoidnu magnetnu strukturu“ [1, 72]. Kod helikoidne strukture spinovi u jednoj ravni su međusobno paralelni, ali su pomereni za određeni ugao u odnosu na spinove uzastopne paralelne ravni [9].

Ipak, mnogo godina kasnije, Munjoz (*Muñoz*) i saradnici su predložili drugačiju magnetnu strukturu rombične faze $YMnO_3$ [73]. Metodom neutronske difrakcije potvrdili su da u o-YMO postoji antiferomagnetno uređenje ispod $T_N = 42$ K. Na osnovu njihovih rezultata, magnetna struktura je sinusoidna, sa propagacionim vektorom $k = (kx, 0, 0)$ sa kojim su paralelni magnetni momenti Mn^{3+} -jona (slika 18). Ovakva magnetna struktura je stabilna sve do 1,7 K. Efektivni magnetni moment ovih uzoraka bio je $\mu_{\text{eff}} = 3,69 \mu_B$ što je ispod očekivanih vrednosti za jone Mn^{3+} ($\mu_{\text{teor}} = 4,90 \mu_B$) [73]. Ovu razliku u vrednostima Munjoz pripisuje prisustvu Mn^{4+} -jona u uzorku koji u određenoj meri unosi neuređenost u rešetku.



Slika 18. Shematski prikaz magnetne strukture o-YMO [73].

Kada su u pitanju feroelektrična svojstva o-YMO, dugo se smatralo da ovaj materijal nije feroelektrik. Ipak, potvrđeno je da je njegova feroelektrična Kirijska temperatura $T_C \approx 31$ K [74]. Međutim, sam mehanizam nastajanja feroelektričnog odziva još uvek nije razjašnjen.

2.4.3. Metode sinteze itrijum-manganita

Itrijum-manganit, bilo u obliku prahova ili keramičkih uzoraka, sintetiše se različitim metodama, a najčešće klasičnom sintezom u čvrstom stanju (termohemijski postupak) i hemijskim metodama.

Kod sinteze u čvrstom stanju, polazne komponente za dobijanje YMO su lako dostupne, što je i jedna od prednosti metode. Za dobijanje itrijum-manganita koriste se Y_2O_3 i oksidi mangana MnO_2 ili Mn_2O_3 [75 – 78]. Ipak, retko se kao izvor jona mangana koristi neka so [79] što u određenoj meri sužava izbor polaznih materijala. Prednosti ove metode su mogućnosti dobijanja veće količine prahova i relativno jednostavni uslovi za izvođenje eksperimenta za koje je potrebno imati samo avan s tučkom, peć i presu. Ipak, ova metoda pokazuje nekoliko važnih nedostataka:

- teško je dobiti jednofazni proizvod jer najčešće zaostaju određene količine polaznih oksida ili nekih međuproizvoda.
- temperature termičkih tretmana su visoke. Za kalcinaciju YMO prahova koriste se temperature u rasponu od 900 do 1200 °C, dok se sinterovanje keramičkih uzoraka vrši u opsegu 1350– 1450 °C.

- dugotrajni reakcioni postupci. Zbog spore difuzije u čvrstim reaktantima termički procesi sinteze su veoma dugi, kako bi se obezbedilo dovoljno vremena za odigravanje reakcije. Kod sinteze YMO u čvrstoj fazi, ova vremena nisu kraća od 10 sati, mogu da budu 24 h [80], pa čak i 48 h po jednom ciklusu grejanja [81].

- višestruko sinterovanje. U cilju obezbeđivanja homogenosti prahova i da bi se izbegla pojava nečistoća u njima jednom termički tretiran materijal se sitni, melje, presuje i ponovo termički tretira na isti ili izmenjen način (različita temperatura ili različito vreme tretmana). Ova faza je veoma važna i zbog, već pomenute spore difuzije, jer se ponavljanjem postupka usitnjavanja materijala obezbeđuje bolji kontakt između reaktanata. Ovaj postupak može da traje i po nekoliko dana, dok se ne dobije keramički materijal zadovoljavajućih svojstava [76].

- dugotrajni procesi na visokim temperaturama mogu da dovedu do pojačanog rasta zrna i do pojave aglomerata.

- ovom metodom se ne može dobiti metastabilna rombična struktura YMO, već isključivo termodinamički stabilna faza.

Hemijske metode sinteze iz rastvora su takođe vrlo zastupljene kada je u pitanju sinteza itrijum-manganita. Veoma su raznovrsne po pitanju prekursora, rastvarača, uslova termičkog tretmana i proizvoda reakcije. Kod metoda zasnovanih na Pećinijevom postupku kao polazne komponente najčešće se koriste itrijum(III)-nitrat, itrijum(III)-oksid rastvoren u azotnoj kiselini ili itrijum(III)-acetat. Kao izvori jona mangana koriste se mangan(II)-karbonat ili mangan(II)-acetat. Kompleksirajuće sredstvo zastupljeno u ovim sintezama je najčešće limunska kiselina [82, 84], ali se koriste i jabučna kiselina [83] i etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) [85, 86]. Temperature na kojima se vrše termički tretmani u hemijskim sintezama su dosta niže u odnosu na klasičnu sintezu u čvrstoj fazi. Naglasak kod ovih metoda je u sušenju prekursorskih rastvora dok ne dođe do stvaranja smole koja se zatim zagreva kako bi sagoreli organski ostaci. Temperature kalcinacije dobijenih prahova su različite i kreću se u rasponu od 600 do 1175 °C [82, 79, 85]. Broj naučnih radova u kojima se obrađuju rezultati dobijeni na keramičkim uzorcima YMO nije mnogo veliki. Temperature sinterovanja koje se koriste za dobijanje keramike itrijum-manganita nastalih iz rastvora su različite. Han (*Han*) i saradnici prethodno sintetisane YMO prahove bez kalcinacije

sinteruju na temperaturama od 800 do 1050 °C [84], dok su Fu (*Fu*) i saradnici kalcinirane prahove sinterovali na temperaturama od 1350 do 1650 °C [82].

Među metodama koje su zasnovane na kompleksiranju katjona, zastupljene su i metode samosagorevanja [87, 88]. Kod ovih metoda kao prekursori koriste se nitrati katjona u reakciji sa glicinom [88] ili limunskom kiselinom [87]. Glicin i limunska kiselina u ovoj reakciji imaju dvostruku ulogu: oni su kompleksirajuća sredstva, ali i agensi koji pomažu sagorevanje. Kod ovih metoda, reakciona smeša se polako zagreva do trenutka kada dolazi do spontanog paljenja i sagorevanja organskog materijala. Dobijeni prahovi se nakon toga kalcinišu i sinteruju na temperaturama do 1400 °C.

Hidrotermalna sinteza zasnovana je najčešće na hemijskoj reakciji između $Y(NO_3)_3$, $MnCl_2$ i $KMnO_4$ u baznoj sredini [89, 90]. Ove sinteze se odigravaju u autoklavu na autogenim pritiscima i temperaturama do 250 °C. Ipak, Stempler (*Stampler*) i saradnici su kao reakcionu temperaturu za sintezu YMO naveli 350 °C, jer se u baznoj sredini formira $Y(OH)_3$ koji se razlaže na 300 °C [91]. Oni su kao polazne reaktante u hidrotermalnoj sintezi koristili Y_2O_3 , Mn_2O_3 i NaOH.

Čist, jednofazni YMO u obe kristalografske modifikacije, može se dobiti u formi tankog filma. Metode sinteze su najčešće fizičke metode nanošenja filmova: pulsna laserska depozicija, epitaksija iz molekuskog snopa, RF Magnetron sputtering, ali i Spin-coating tehnika nanošenja iz rastvora. Temperature na kojima se dešava kristalizacija su od 700 do 1200 °C i to su obično temperature na koje su supstrati zagrejani tokom reakcije. Supstrati koji se koriste za nanošenje tankih filmova su raznoliki: monokristali silicijuma, platinizirani silicijum, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, $NdGaO_3$ [53, 92, 93].

Tokom sinteze itrijum-manganita javljaju se različiti problemi, od kojih se kao najvažniji ističu: dobijanje čiste rombične faze na standardnim uslovima i njena karakterizacija; neželjene promene oksidacionih stanja mangana i parazitska jedinjenja mangana koja tokom sinteze nastaju; dobijanje jednofaznih keramičkih uzoraka; sprečavanje pojave pukotina u uzorcima keramike YMO.

Kao što je navedeno, rombična faza itrijum-manganita se pri standardnim uslovima dobija veoma teško. Najčešći način za njenu sintezu je iz heksagonalne faze na visokim pritiscima i temperaturama. Kao prekursori za o-YMO, koriste se najčešće heksagonalni uzorci dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi [94], ali i uzorci dobijeni

hemijskim putem [86]. Prema literaturnim podacima, rombična faza se dobija resinterovanjem h-YMO na temperaturama 1015 – 1030 °C i pritisku od 3,5 GPa dok su Išivata (*Ishiwata*) i saradnici monokristale o-YMO sintetisali iz heksagonalne faze koju su podvrgli visokotemperaturnom tretmanu na 1280 – 1100 °C i na pritisku od čak 5,5 GPa [95, 96].

Mnogi naučnici su, pozivajući se na doktorsku disertaciju koju je 1969. godine objavio Sabo (*Szabo*) [97] na Univerzitetu u Lionu, započeli istraživanja na temu sinteze metastabilne faze YMO blagim hemijskim metodama (engl. *soft chemical routes*). Sabo je u svom radu istakao da se mešanjem citrata itrijuma i mangana, sušenjem i kalcinacijom na 900 °C može dobiti rombična modifikacija YMnO_3 . Ipak, 1974. tokom proučavanja magnetne strukture ortomanganita itrijuma, Sabovom sintezom nije dobijen čist proizvod već smeša sa heksagonalnom fazom, iako je ove druge bilo veoma malo [72]. Munjoz (*Muñoz*) i saradnici su takođe pokušali da povećaju količinu rombične faze termičkim tretmanom prahova u atmosferi kiseonika. Dobijeni prah je sadržavao o-YMO, h-YMO i 8 % mangana u oksidacionom stanju IV [73].

Da bi utvrdili koji su parametri od presudnog značaja u hemijskim sintezama o- YMnO_3 , Brinks (*Brinks*) i saradnici su izveli veliki broj eksperimenata menjajući pojedinačno neke od parametara poput temperature termičkog tretmana, količine limunske kiseline, uticaja zasejavanja rastvora, atmosfere termičkog tretmana i sl. Nakon predstavljenih rezultata, zaključak je da proizvod reakcije nije rezultat delovanja samo jednog parametra, već je kombinacija više njih i da ni u jednom slučaju nije dobijena čista rombična faza [98]. Iako su njihovi eksperimenti izvedeni pre skoro dvadeset godina, pregledom literature ne može se naći istraživanje u kome je o-YMO dobijen kao čista faza, bez prisustva h-YMO ili mangana u još nekom drugom oksidacionom stanju osim III.

Jedan od načina dobijanja čistog rombičnog YMO je već pomenuta sinteza tankih filmova. Uobičajen način je pulsna laserska depozicija (PLD), ali se koriste i druge metode. Od presudnog značaja kod ovih sinteza, osim dobro sintetisane mete, jeste i izbor odgovarajućeg supstrata. Da bi došlo do rasta i stabilizovanja rombične faze, strukture filma i supstrata treba da budu kompatibilne. Idealno je da se tanak film nanosi na perovskitski supstrat, jer tada ne dolazi do naprezanja između deponovanih slojeva i

površine supstrata. U tom slučaju, rast rombične faze je brži u odnosu na konkurentski proces rasta heksagonalne faze [53]. Osim strukture, i orijentacija filma može da se prilagodi supstratima. Epitaksijalni filmovi o-YMO su dobijeni na SrTiO₃, NdGaO₃ i na LNO [93, 99].

Sinterovanjem prahova koji sadrže određenu količinu o-YMO uvek se dobija stabilna, heksagonalna faza ili se koncentracija rombične faze u keramičkim uzorcima smanjuje.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Mehanohemijaska sinteza praha

U okviru ovih istraživanja, za mehanohemijasku sintezu korišćeni su Y_2O_3 , (Sigma-Aldrich, 99,99%) i Mn_2O_3 , (Sigma-Aldrich, 99,9%). Mehanohemijaska sinteza je izvedena u atmosferi vazduha, u kontinualnom režimu, korišćenjem Fritsch Pulverisette 5 planetarnog mlina sa kuglicama.

Uslovi mlevenja bili su:

- volfram-karbidne posude: zapremina $V = 250 \text{ cm}^3$, unutrašnji prečnik $D_v = 75 \text{ mm}$),
- volfram-karbidne kuglice: 35 kuglica, prečnik $d_b = 10 \text{ mm}$, gustina $\rho = 14,95 \text{ g/cm}^3$),
- brzina rotacije osnovnog diska: $\omega_v = 325 \text{ rpm}$,
- brzina rotacije diska sa posudama: $\omega_p = 400 \text{ rpm}$,
- vreme mlevenja: $t = 60, 120, 240, 360 \text{ i } 720 \text{ min}$,
- ukupna masa praha u posudi: $m = 10 \text{ g}$; odnos masa praha i kuglica: 1 : 30.

U zavisnosti od vremena mlevenja dobijeni prahovi su obeleženi kao YMO60, YMO120, YMO240, YMO360 i YMO720.

Energija udara kuglica, izračunata po modelu koji je postavio Burgio sa saradnicima [36], pomoću jednačine (8), iznosila je $\Delta E_b^* \sim 60 \text{ mJ/udar}$ pri frekvenciji udara kuglica od 3981 s^{-1} . Kumulativna energija uneta u sistem izračunata je za sva vremena mlevenja pomoću jednačine 11. Za sistem ispitivan u ovoj tezi vrednosti kumulativnih energija predstavljene su u tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti za kumulativne energije unite u sistem za vremena mlevenja 60 – 720 min.

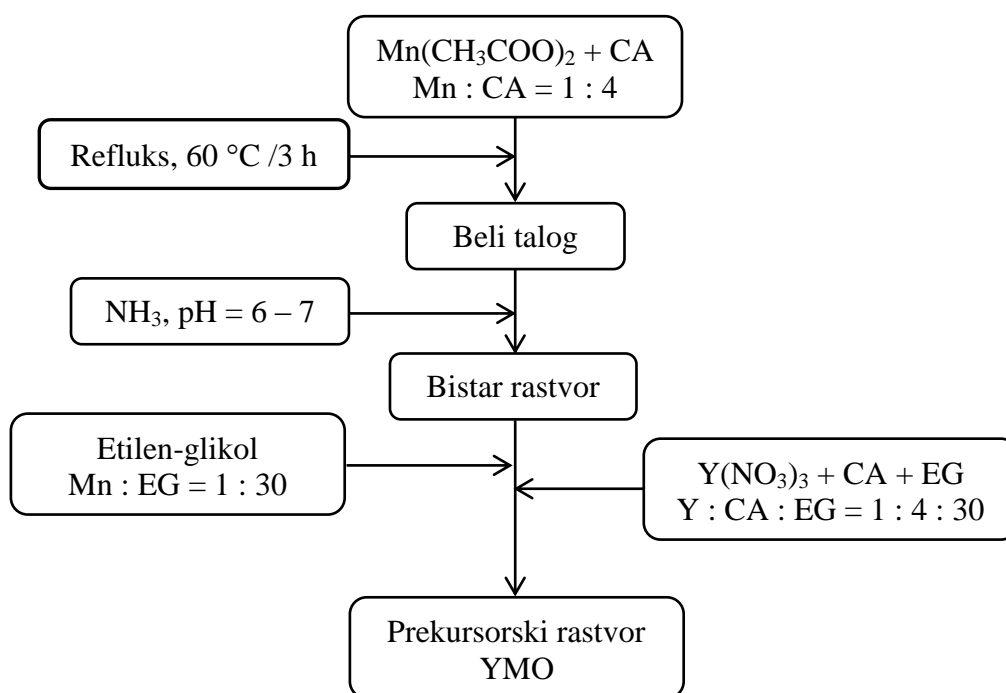
UZORAK	YMO60	YMO120	YMO240	YMO360	YMO720
$E_{cum} [\text{kJ/g}]$	86	172	344	516	1032

3.2. Hemijska sinteza itrijum-manganita

3.2.1. Sinteza praha itrijum-manganita metodom iz polimernih prekursora

Hemijska metoda koja je u ovom eksperimentu korišćena za sintezu itrijum-manganita, je sinteza iz kompleksa kao prekursora (PKP) koja predstavlja jednu od modifikacija Pećinijeve metode za sintezu prahova. Šema sinteze YMO hemijskim putem data je na slici 19.

Polazne komponente u sintezi itrijum-manganita hemijskim putem bili su $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,99%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich, 99,9 %), limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CA, Lach-Ner, 99,8 %) i etilen-glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, EG, Lach-Ner, 99,8 %).



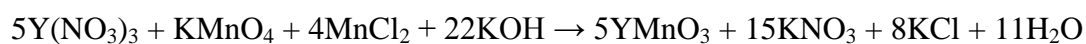
Slika 19. Shema pripreme prekursorskog rastvora za dobijanje praha itrijum-manganita.

Nakon što je u balon sipan $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dodata je limunska kiselina u molском odnosu $\text{Mn}^{2+} : \text{CA} = 1 : 4$, kao i 25 ml vode. Ovaj rastvor je zagrevan i refluktovan 3 h na temperaturi od 60°C . Nakon završenog refluktovanja, u balonu je

ostao čvrst beli talog mangan-citrata koji je rastvoren dodavanjem amonijaka dok pH-vrednost rastvora nije iznosila 7, a njegova boja bila bledo žuta. U ovaj rastvor dodat je etilen-glikol, tako da je molski odnos bio $\text{Mn}^{3+} : \text{CA} : \text{EG} = 1 : 4 : 30$. Itrijum-nitrat rastvoren je u etilen-glikolu i u taj rastvor dodata je limunska kiselina. Molski odnos komponenata u ovom rastvoru bio je isti kao i u slučaju rastvora mangan-citrata: $\text{Y}^{3+} : \text{CA} : \text{EG} = 1 : 4 : 30$. Spajanjem dva rastvora citrata itrijuma i mangana ($\text{Y}^{3+} : \text{Mn}^{3+} = 1 : 1$) dobija se prekursorski rastvor za sintezu itrijum-manganita. Ovaj rastvor je polako tokom pet dana pažljivo uparavan na rešou, kako bi se dobio prvo smolasti, a na kraju i suvi ostatak, tj. prah koji je kasnije termički tretiran na različitim temperaturama.

3.2.2. Hidrotermalna sinteza itrijum-manganita

Polazne komponente korišćene za hidrotermalnu sintezu YMnO_3 bile su $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich, 99,9 %), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9$ %), KMnO_4 , (Sigma-Aldrich, 99 %) i KOH , (Sigma-Aldrich, ≥ 85 %). U prekursorski rastvor koji je napravljen rastvaranjem acetata itrijuma i mangana u destilovanoj vodi, zatim se dodaju KOH i KMnO_4 . Stehiometrijski odnos polaznih komponenata izračunat je iz hemijske reakcije za koju se očekuje da će se tokom hidrotermalnog tretmana dogoditi [100]:



Hidrotermalna sinteza je vršena u dva tipa autoklava: autoklav sa teflonskim uloškom potpomognut mikrotalasnim grejanjem (tip I) za temperature do 200 °C i autoklav sa čeličnim uloškom (tip II) koji se koristi za hidrotermalne sinteze na višim temperaturama. U ovoj disertaciji korišćen je za sintezu u temperaturnom opsegu od $230 - 280$ °C. Vreme hidrotermalnog tretmana variralo je od $2 - 48$ h.

3.3. Sinterovanje dobijenih prahova itrijum-manganita

Odmerena masa svakog sintetisanog praha kompaktirana je dvostranim uniaksijalnim presovanjem pritiskom od 8 t/cm^2 u cilindre prečnika 8 mm i visine $\sim 1 \text{ mm}$. Gustine uzoraka određivane su računski, prema poznatoj relaciji ($\rho = m/V$). Treba istaći da je prah bio veoma težak za presovanje i kompaktiranje.

Sinterovanje mehanohemijski sintetisanih prahova vršeno je u komornoj peći „Elektron“ na tri različita načina:

- $900 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h,
- dvostepeno sinterovanje na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h, nakon čega su dobijeni keramički uzorci sprášeni i resinterovani na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h,
- $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h.

Brzina zagrevanja u svim serijama bila je $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, dok su hlađeni spontano brzinom hlađanja peći.

Osim konvencionalnim sinterovanjem u komornoj peći, prahovi dobijeni mehanohemijskom sintezom sinterovani su i metodom spark plazma sinterovanja (SPS, engl. *Spark Plasma Sintering*) na uređaju SPS machine FCT HPD 25; FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Germany. Različiti uslovi sinterovanja, tj. brzina zagrevanja, temperatura, brzina hlađanja, vreme i pritisak prilikom sinterovanja su menjani kako bi se optimizovao proces. Pokazalo se da su optimalni uslovi po pitanju gustine, mikrostrukture, količine pukotina i magnetnih svojstava dobijene keramike: brzina zagrevanja $100 \text{ }^\circ\text{C/min}$, temperatura $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, brzina hlađanja $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do $700 \text{ }^\circ\text{C}$ i $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ do sobne temperature. Vreme trajanja procesa sinterovanja bilo je 10 min. Ova metoda sinterovanja se vrši u grafitnim modlama. Kako bi se smanjio protok struje kroz uzorak i izbegao kontakt uzorka sa grafitom, kalupi su presvučeni tankim slojem bor-nitrida. Nakon procesa sinterovanja dobijeni materijal je odgrevan kako bi se oksidovale vrste koje su se redukovale u procesu sinterovanja. Uslovi termičkog tretmana nakon sinterovanja: temperatura $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, vreme 4 h, brzina zagrevanja $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$, brzina hlađanja $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Prahovi sintetisani metodom iz polimernih citratnih prekursora, presovani su pritiskom od 8 t/cm^2 , kalcinirani su na 800 i $900 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 10 h, a zatim i sinterovan na

dve različite temperature 1300 i 1400 °C u periodu od 2 h. Termički tretmani uzoraka vršeni su u komornoj peći „Elektron“.

Prahovi pripremljeni hidrotermalnim postupkom su kalcinirani na različitim temperaturama: 900 – 1200 °C. Prahovi su presovani pritiskom od 8 t/cm² i sinterovani na 1400 °C tokom 2 h. Termički tretmani uzoraka vršeni su u komornoj peći „Elektron“.

3.4. Karakterizacija dobijenih prahova i keramičkog materijala

Uzorci dobijeni mehanohemijским i hemijskim postupcima, tj. prahovi i keramički materijal, okarakterisani su različitim eksperimentalnim tehnikama.

Jedna od osnovnih metoda karakterizacije je rendgenska analiza na polikristalnim uzorcima (XRD, engl. *X-Ray Powder Diffraction*). Fazni sastavi i strukturne karakteristike dobijenih uzoraka određivani su na osnovu dijagrama praha (difraktograma) dobijenih na dva difraktometra: *Rigaku*[®] *RINT 2000* sa CuK α zračenjem ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) i Siemens D5000, Diffrac Plus XRD Commander. Za gotovo sve uzorke eksperimentalni podaci prikupljeni su u intervalu $10 - 80^\circ 2\theta$, sa korakom $0,02^\circ$ i različitim vremenima zadržavanja po koraku (najviše 10 s). Kako bi se prikupili mikrostrukturni i podaci o kvantitativnom sastavu uzorak vršeno je Ritveldovo (*Rietveld*) utičnjavanje. U tu svrhu korišćen je program General Structure Analysis System (GSAS) sa EXPGUI interfejsom. Za opisivanje difrakcionih linija, tj. pikova, korišćena je Tomson-Koks-Hejstings pseudo-Fojktova funkcija (*Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt*, pV-TCH) [101]. Pikovi koji su se nalazili ispod $2\theta = 80^\circ$ korigovani su za asimetriju prema funkciji opisanoj od strane Findzera (*Finger*) [102]. Veličina kristalita određena je pomoću Larson i von Drilovog (*Larson & Von Dreele*) [103] dvodimenzionalnog modela, a mikronaprezanja pomoću Stivensovog (*Stephens*) [104] modela.

Merenja magnetnih svojstava uzoraka vršeni su na SQUID MPMS-XL-5 magnetometru proizvođača „Quantum Design“. Krive zavisnosti magnetizacije uzorka od temperature snimane su u ZFC (*zero field cooled*) i FC (*field cooled*) režimu u temperaturnom opsegu 2 – 300 K. Kod ZFC režima merenja, hlađenje uzorka se vrši pri vrednosti jačine magnetnog polja od 0 Oe, nakon čega se uključi spoljašnje magnetno

polje i meri promena magnetizacije sa povećanjem temperature u datom polju. Drugi način merenja je FC režim kod koga se uzorak postavlja u magnetno polje jačine 100 Oe, u kome se materijal ohladi, nakon čega se meri temperaturna zavisnost magnetizacije.

Merenja izotermalne magnetizacije vršena su na temperaturama od 2 K ili 5 K (ispod Nelove temperature za YMO) i temperaturi od 300 K (sobna temperatura, iznad Nelove temperature za YMO). Za ova merenja jačine magnetnog polja su bile između -50 kOe i 50 kOe.

Mikrostrukturalna i analiza morfologije uzoraka vršene su mikroskopskim tehnikama. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) izvedena je na dva instrumenta: SEM TESCAN Vega TS 5130MM (koji je opremljen uređajem za energetski disperzivnu spektroskopiju (EDS, Oxford Instruments, model INCA PentaFETx3) i SEM TESCAN Vega 3SB. Skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije, FE-SEM (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscope*) rađena je na instrumentima JEOL JSM-6701F kao i na JEOL JSM 6330F. Transmisiona elektronska mikroskopija izvedena je na uređaju TEM JEOL, Model 2010. Praćenje veličine čestica vršeno je na analizatoru HORIBA LA-920.

Feroelektrična svojstva pojedinih uzoraka ispitivana su na uređaju: Precision Multiferroic Test System (Radiant Technologies, Inc.). Standardne bipolarne histerezisne petlje dobijene su pri relativno niskim (0 – 0,6 kV/cm) i visokim vrednostima primenjenog polja (0 – 15 kV/cm). Merenja su vršena za vrednosti histerezisnih perioda (HP) od 1 – 10 ms i 100 – 500 ms.

Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP, *Inductively Coupled Plasma*) vršena je na instrumentu ICP, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP.

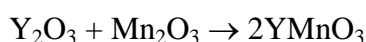
4. Rezultati i diskusija

4.1. Mehanohemijska sinteza

4.1.1. Analiza uticaja mehaničke aktivacije na svojstva i mikrostrukturu itrijum-manganitnih prahova

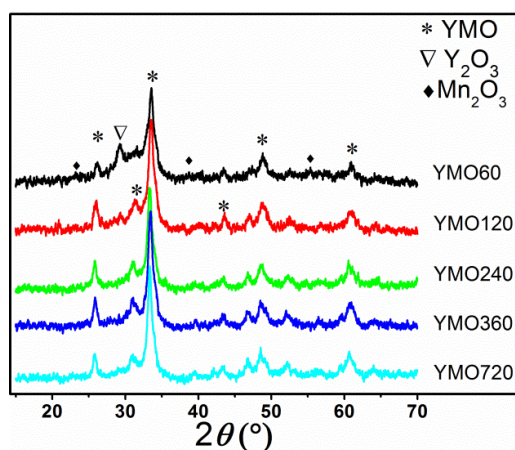
Mehanohemijski aktivirani prahovi dobijeni postupkom koji je opisan u poglavlju 3, obeleženi su kao YMO60, YMO120, YMO240, YMO360 i YMO720 u zavisnosti od vremena mlevenja. Proizvodi su analizirani rendgenskom difrakcijom i elektronskom mikroskopijom.

Na osnovu poznavanja principa mehanohemijske sinteze, kao i pregleda literature [105, 22] pretpostavljeno je da bi se tokom mlevenja u planetarnom mlinu, osim aktivacije prahova mogla dogoditi i mehanohemijska reakcija sinteze itrijum-manganita:



Analizom difraktograma mehanohemijski tretiranih prahova (slika 20) zaključuje se da je već tokom mlevenja od 60 min zaista započeta gore navedena mehanohemijska reakcija, jer se karakteristične difrakcione linije, tj. pikovi YMnO_3 vide već kod uzorka YMO60. Osim njih, na difraktogramima uzoraka YMO60 i YMO120 prisutni su i pikovi koji potiču od neizreagovanih polaznih oksida. Refleksije koje potiču od Y_2O_3 nalaze se na uglovima 2θ : 29,150; 33,784 i 48,541 ° i odgovaraju kristalografskim ravnima (222), (400) i (440), redom. Najintenzivniji pikovi koji se na difraktogramu javljaju usled prisustva Mn_2O_3 su na vrednostima 2θ od 32,978 i 55,237 ° i odgovaraju kristalografskim ravnima (222) i (440), redom. Na difraktogramu uzorka YMO60 jasno se uočava „breg“, u oblasti oko $2\theta = 30^\circ$ koji potiče od amorfne faze prisutne u uzorku. Sastav ove faze se može pretpostaviti ako se uzme u obzir da se radi o mehanohemijskoj sintezi. Poznato je da se energija koja se tokom mehanohemijske sinteze unosi u sistem, prvo troši na usitnjavanje polaznih prahova, pri čemu veličina kristala opada do neke kritične vrednosti. Dalje unošenje energije u sistem dovodi do deformacije kristala usled povećanja mikronaprezanja, nakon čega sledi narušavanje njihove kristalne strukture, tj.

dolazi do amorfizacije materijala [22]. Posledica ovih procesa je širenje pikova koji potiču od Y_2O_3 i Mn_2O_3 . Istovremeno, u reakcionom sistemu postoji i izvesna količina nedovoljno iskristalisane faze mehanohemijski sintetisanog $YMnO_3$. Budući da se najintenzivniji pikovi ovog jedinjenja nalaze upravo u oblasti oko $2\theta = 30^\circ$, njihov odziv takođe utiče na pojavu amornog brega. Zaključuje se da u amorfnoj fazi ima ostataka amorfizovanih polaznih oksida i neiskristalisanog proizvoda reakcije.



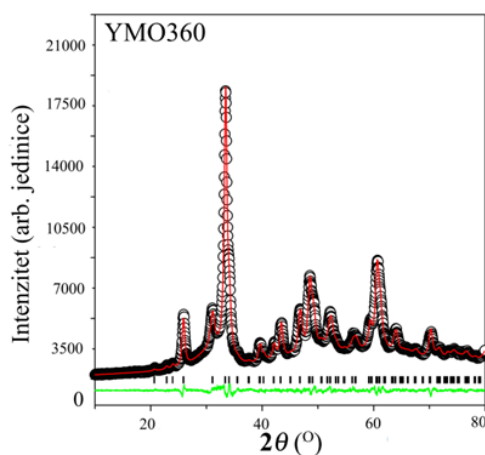
Slika 20. Difraktogrami prahova dobijenih mehanohemijskom reakcijom Y_2O_3 i Mn_2O_3 tokom 60, 120, 240, 360 i 720 min.

Produžavanjem vremena mlevenja na 120 minuta dolazi do očekivanog smanjenja količine polaznih oksida u smeši uz istovremeno povećanje količine $YMnO_3$ kao proizvoda reakcije. Rezultati rendgenske difrakcije su potvrdili ove pretpostavke pa je tako uočljivo slabljenje pikova polaznih oksida, te ih na difraktogramu uzorka YMO120 gotovo nema. Difraktogrami uzoraka YMO240, YMO360 i YMO720 su skoro identični: na njima nema pikova polaznih oksida, kao ni odziva od amorfne faze, a izdvajaju se oštri pikovi itrijum-manganita. Ova činjenica nam ukazuje na to da je vreme od 240 min dovoljno da se mehanohemijska reakcija izvede do kraja. Budući da na difraktogramima YMO240 – YMO720 nema potvrde o prisutstvu nekih sekundarnih faza, zaključuje se da je predložena reakcija za mehanohemijsku sintezu $YMnO_3$ iz Y_2O_3 i Mn_2O_3 tačna.

Ono što iznenađuje je da pikovi $YMnO_3$ potiču isključivo od njegove metastabilne rombične faze. Svi karakteristični pikovi za ovu fazu su prisutni na vrednostima 2θ od

25,73; 33,41; 48,46 i 60,50 ° i njihove pozicije odgovaraju kristalografskim ravnima: (111), (112), (023) i (223) redom. Svi ovi pikovi su u skladu sa najjačim difrakcionim linijama na koje ukazuje kartica JCPDS 20-0732. Mouri (*Moure*) i saradnici su takođe mehanohemijom sintezom dobili rombični YMO nakon 5 sati mlevenja u sličnim uslovima, ali se nisu bavili karakterizacijom dobijenih prahova, već su istraživanja usmerili na dopiranje ovog sistema i dobijanje i karakterizaciju keramičkih uzoraka [106].

Da bi se potvrdile pretpostavke o sintezi metastabilne rombične faze YMO izvršeno je utučnjavanje dijagrama prahova Ritveldovom metodom. Na slici 21 prikazan je difraktogram praha YMO360 nakon utučnjavanja strukture. Dobijeni rezultati pokazuju da je nakon vremena od 240, 360 i 720 minuta mlevenja dobijen čist prah metastabilne faze, rombičnog itrijum-manganita koji kristališe u prostornoj grupi *Pbnm*. Položaji difrakcionih maksimuma na difraktogramima ovih uzoraka su u saglasnosti sa JCPDS karticom 20-0732.



Slika 21. Difraktogram praha YMO360 analiziranog Ritveldovom metodom. Crnim krugovima označena je eksperimentalna kriva; crvenom linijom fitovane vrednosti; zelenom krivom razlika između eksperimentalnih i fitovanih vrednosti; vertikalnim crnim linijama označeni su položaji refleksija za o-YMnO₃.

Analizom faznog sastava rendgenskom difrakcijom pokazano je da prah dobijen nakon 60 minuta mlevenja sadrži polazne okside, čiji je udeo već nakon 120 minuta mlevenja manji od 0,2 mas.% , dok ih u uzorcima mlevenim 240, 360 i 720 minuta

uopšte nema. Rezultati rendgenske analize dobijenih uzoraka, kao i oni koji se odnose na rombičnu fazu YMnO_3 (JCPDS # 20-0732) predstavljeni su u tabeli 2.

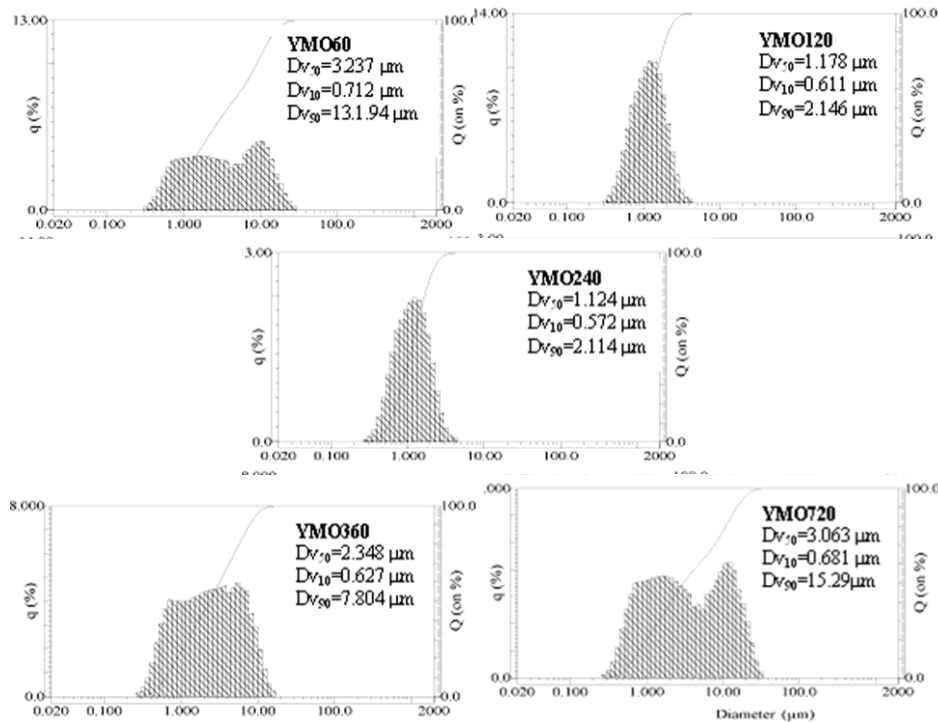
Tabela 2. Vrednosti parametara jedinične ćelije YMnO_3 (a , b , c), zapremina (V) i gustina (ρ), fazni sastav uzoraka prahova YMO60 – YMO720 dobijenih Ritveldovim utaćnjavanjem zajedno sa faktorom pouzdanosti (R_{wp}).

	YMO60	YMO120	YMO240	YMO360	YMO720	#20-0732
a [nm]	0,5744(2)	0,57493(8)	0,57507(7)	0,57584(7)	0,57630(6)	0,585
b [nm]	0,7433(2)	0,74216(9)	0,74190(8)	0,74151(8)	0,74182(8)	0,736
c [nm]	0,5263(1)	0,52592(5)	0,52610(5)	0,52655(5)	0,52653(5)	0,526
V [nm ³]	0,22478(6)	0,22441(6)	0,22446(5)	0,22484(5)	0,22510(5)	0,22647
ρ [g/cm ³]	5,670	5,677	5,677	5,667	5,662	
mas.% YMnO_3	44,7(7)	99,81(3)	100	100	100	
mas.% Y_2O_3	9,3(4)	0,18(6)	-	-	-	
mas.% Mn_2O_3	45,9(8)	-	-	-	-	
R_{wp} [%]	3,14	3,36	3,13	3,53	3,22	

Ako se posmatraju rezultati za jednofazne uzorke o-YMO, (tabela 2) vidi se da su prikazani parametri jedinične ćelije mehanohemijski sintetisanog YMO manji u odnosu na referentne vrednosti. Ove promene vrednosti parametara jediničnih ćelija su posledica primenjene mehanohemijske sinteze prahova. S obzirom na to da se tokom 240 min mehanohemijska reakcija stvaranja YMnO_3 odigrala do kraja, nastavak mlevenja zapravo predstavlja mehaničku aktivaciju sintetisanog itrijum-manganita. Na taj način u strukturu se uvode tačkasti defekti i dislokacije koje direktno utiču na strukturne parametre. Upoređujući parametre za jednofazne uzorke u nizu YMO240 – YMO720 može se uočiti neznatno smanjenje zapremine jedinične ćelije sa vremenom mlevenja.

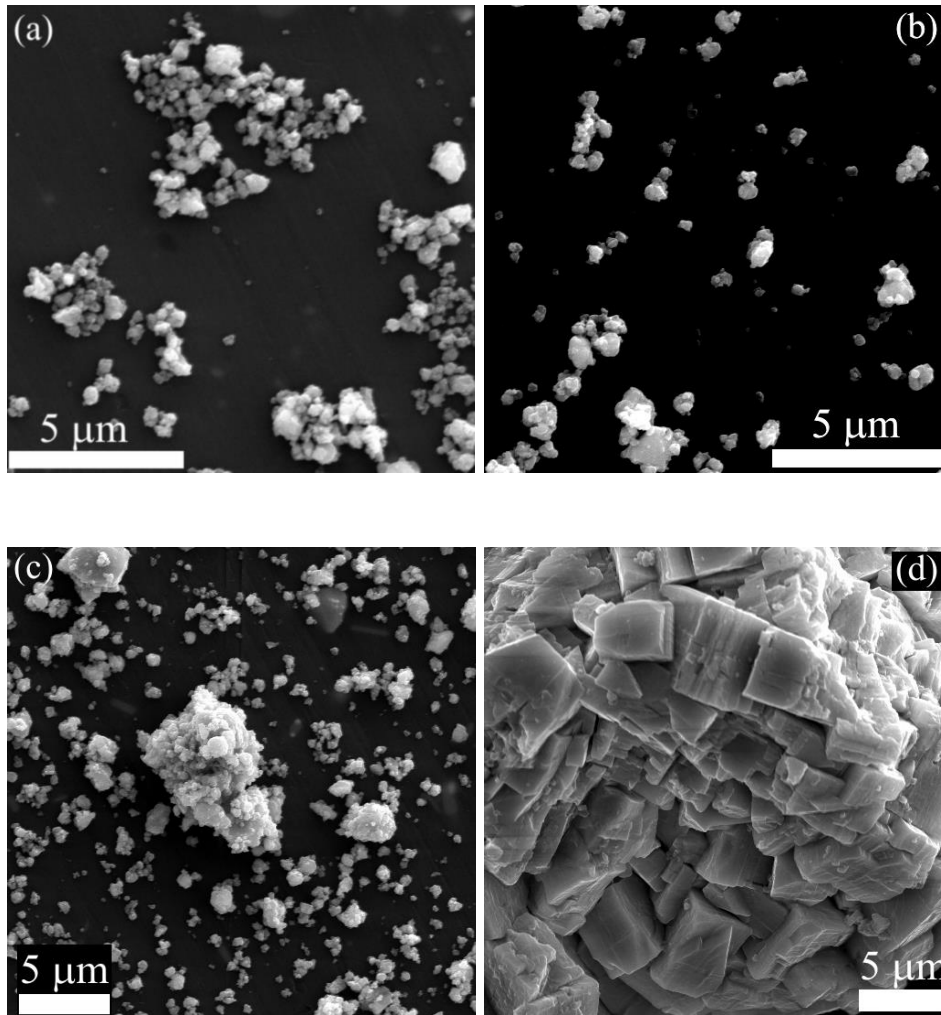
Zavisnost promene veličine čestica od vremena mlevenja prikazana je na slici 22. Vidi se da najužu raspodelu veličina čestica kao i najsitnije čestice ima prah YMO240. Sličnu raspodelu pokazuje i uzorak YMO120, u kome je prisutna i vrlo mala količina polaznog oksida Y_2O_3 . Ostali uzorci imaju bimodalnu raspodelu, što je čest slučaj kod mehanohemijske sinteze ili pak mehaničke aktivacije. Kod YMO60 to je posledica čenjenice da je dobijen višefazni sistem zbog čega su i prisutne čestice različitih

veličina. Sa druge strane, kod jednofaznih YMO360 i YMO720 pretpostavlja se da tokom dugotrajnog mlevenja, dolazi do rasta čestica i pojave agregata i aglomerata koji su karakteristični i za mehanohemijsku sintezu i mehaničku aktivaciju.



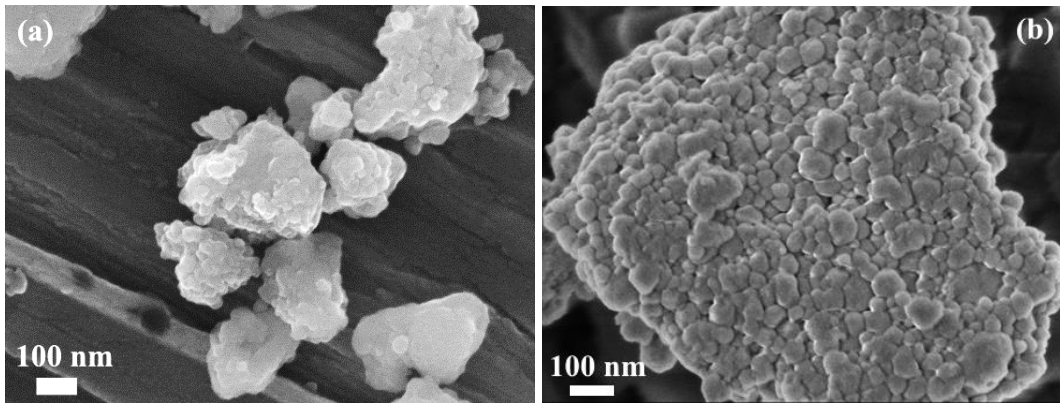
Slika 22. Raspredela veličina čestica za mehanohemijski sintetisane prahove YMO.

Razvoj mikrostrukture prahova u zavisnosti od vremena mlevenja praćen je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (slika 23). Može se reći da su u dobroj saglasnosti sa rezultatima raspodele veličina čestica. Slike 23a i 23b, prikazuju prahove YMO120 i YMO240. Sa prikazanih mikrografija vidi se da je reč o dobro iskristalisanom prahu, sa sličnom veličinom čestica koja je manja od 3 μm . S druge strane, tokom dužeg vremena mlevenja u sistem se unosi veća količina energije koja se troši isključivo na mehaničku aktivaciju praha. Na taj način se povećava reaktivnost praha kao i sklonost čestica ka aglomeraciji, što dovodi do stvaranja većih skupova čestica, aglomerata i agregata, a posebno je izraženo u uzorku YMO720 (slika 23d).



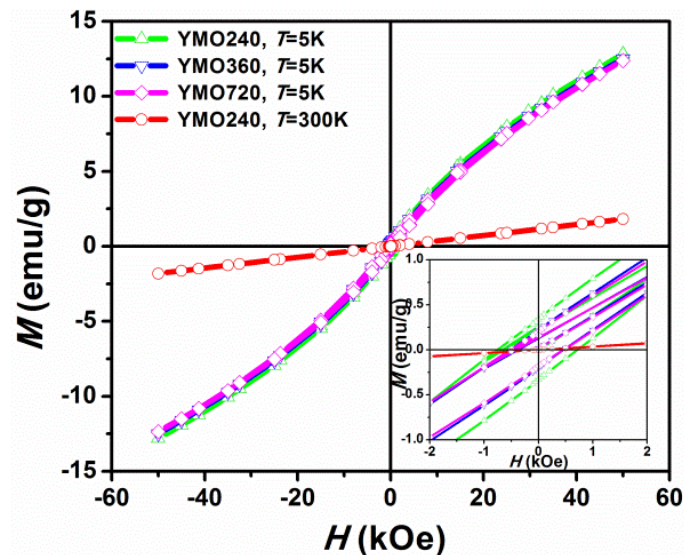
Slika 23. SE mikrografije uzoraka praha YMO120 (a), YMO240 (b), YMO360 (c) i YMO720 (d).

U cilju proučavanja mikrostrukture pojedinačnih čestica u sintetisanim prahovima, urađena je dodatna analiza mikrostrukturnih karakteristika FE-SEM metodom. Dobijeni rezultati ukazuju na to da su čestice praha, nezavisno od vremena mlevenja, guste, sličnog oblika i veličine i bez prisutnih pora. Uticaj vremena mlevenja na mikrostrukturu sintetisanih prahova najbolje ilustruje slika 24, na kojoj su prikazani prahovi YMO240 i YMO360. Mikrografije prikazuju nepravilan oblik i morfologiju kako primarnih čestica (manje su od 100 nm) tako i aglomerata i agregata koji nastaju njihovim slepljivanjem.



Slika 24. FE-SE mikrografije prahova YMO240 (a) i YMO360 (b).

Itrijum-manganit je multiferoični materijal, pa su veoma važna njegova magnetna svojstva. U cilju određivanja optimalnog vremena mlevenja za dobijanje praha YMO sa najboljim magnetnim svojstvima, analizirane su magnetne karakteristike jednofaznih uzoraka YMO240 – YMO720. Izotermalne krive magnetizacije, odnosno krive zavisnosti magnetizacije od primenjenog spoljašnjeg magnetnog polja snimane su na temperaturama od 5 i 300 K i prikazane su na slici 25.

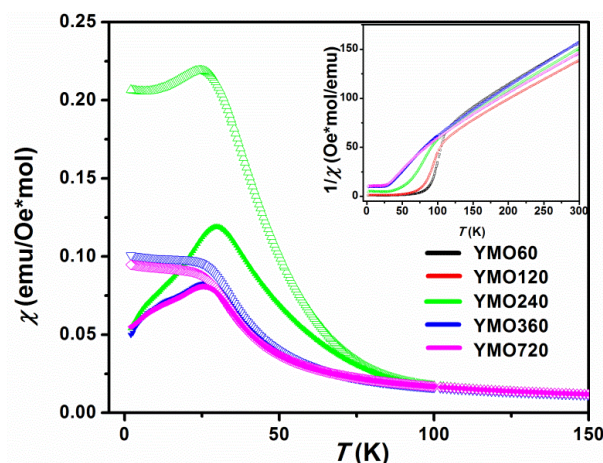


Slika 25. Izotermalne krive magnetizacije za uzorke YMO240 – YMO360 (5 i 300 K). Umetak prikazuje uvećanu verziju $M(H)$ krive na nižim jačinama magnetnog polja.

Budući da je Nelova temperatura za o-YMO 42 K, očekuje se da na sobnoj temperaturi antiferomagnetno uređenje nestane kod svih uzoraka. U tom slučaju, kriva magnetizacije snimljena na 300 K trebalo bi da pokaže paramagnetna svojstva uzorka i linearnu zavisnost od primenjenog magnetnog polja. Linearna zavisnost uočena je kod svih jednofaznih uzoraka YMO240 – YMO720, ali je radi jasnije predstave na slici 25 prikazana samo kriva za prah YMO240. Hlađenjem sistema na temperature niže od 42 K očekuje se prelaz iz paramagnetnog u antiferomagnetno stanje. Zbog poništavanja spinova unutar rešetke antiferomagnetnog YMnO_3 ukupni magnetni momenat uzorka bi trebalo da bude jednak nuli, a kriva magnetizacije snimljena na 5 K da pokazuje linearnu zavisnost od primenjenog magnetnog polja.

Ipak, niskotemperaturne krive magnetizacije za sve uzorke pokazuju uzak magnetni histerezis sa veoma malim koercitivnim poljima što je prikazano na umetku na slici 25. Uprkos tome što histerezisna petlja nije karakteristična za antiferomagnetne materijale, njeno pojavljivanje ne znači da sintetisani materijal nije antiferomagnetnik. Postoji nekoliko ideja koje tumače poreklo histerezisa kod antiferomagnetnih materijala. Prvenstveno, on može da ukazuje na prisustvo manje količine feromagnetnih ili feromagnetnih nečistoća, tzv. parazitski feromagnetizam [16, 107]. Ipak, imajući u vidu rezultate rendgenske difrakcije, po kojima u sintetisanim prahovima postoji samo jedna faza i to o- YMnO_3 koji je antiferomagnetik, na primeru naših prahova ne može se govoriti o nečistoćama tog tipa. Histerezis može da bude posledica postojanja spinskog staklastog stanja u uzorku koje se može definisati kao antiferomagnetizam kod koga ne postoji uređenje spinova na dugim rastojanjima, jer se nasumično u rasporedu spinova javljaju oni sa istom orijentacijom [95]. Treća mogućnost je da u uzorku dolazi do otklona spinova, tj. usmerenja spinova su pomerena u odnosu na očekivane za neki mali ugao, pa ukupni momenat nije jednak nuli kao što bi trebalo da bude u antiferomagnetnom materijalu [11].

Da bi se utvrdilo koji je scenario najverovatniji u slučaju mehanohemijski sintetisanog o-YMO, praćena je zavisnost magnetne susceptibilnosti od temperature za prahove YMO240, YMO360 i YMO720. Rezultati su predstavljeni na slici 26, gde se može videti da sa smanjenjem temperature dolazi do porasta vrednosti magnetizacije, ali sam prelaz nije oštar već se dešava u širem temperaturnom području.



Slika 26. Kriva zavisnosti susceptibilnosti uzoraka YMO240 - YMO720 od temperature. Puni simboli se odnose na ZFC, a neobojeni na rezultate FC merenja. Umetak prikazuje temperaturnu zavisnost inverzne susceptibilnosti od temperature.

Činjenica da se ZFC i FC krive ne poklapaju u potpunosti ide u prilog ideji o postojanju spinskog staklastog stanja u uzorcima. Ipak u literaturi koja se odnosi na tanke filmove o-YMO postoje i podaci da je odsustvo poklapanja ZFC i FC krivih zapravo posledica postojanja napreznja u uzorku koja indukuju fero- ili ferimagnetni odziv [108]. U slučaju YMO prahova sintetisanih u ovoj disertaciji, takva napreznja potiču verovatno od mehanohemijske sinteze kojom se u strukturu uvode defekti koji dalje produkuju velika mikronapreznja unutar nje.

Umetak na slici 26 prikazuje zavisnost recipročne vrednosti magnetizacije od temperature za sve mehanohemijski pripremljene uzorke. Fitovanjem vrednosti na temperaturama višim od 120 K (u paramagnetnoj fazi) pomoću jednačine Kiri-Vajsovog zakona (jednačina 7) mogu se dobiti vrednosti za efektivne magnetne momente, kao i za Kiri-Vajsovu temperaturu. Ovi parametri, zajedno sa vrednostima za Nelovu temperaturu i koercitivno polje (koje su dobijene sa grafika prikazanim na slikama 25 i 26) prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Parametri dobijeni iz različitih krivih magnetizacije za uzorke prahova YMO240 – YMO720: Nelova temperatura T_N , koercitivno polje (H_C), Kiri-Vajsova konstanta (θ_{CW}) i efektivni magnetni moment (μ_{eff}).

Uzorak	T_N [K]	$H_C \cdot 10^3$ [Oe]	θ_{CW} [K]	μ_{eff} [μ_B]
YMO240	42	0,742	-44	4,57
YMO360	37	0,503	-42	4,45
YMO720	37	0,501	-37	4,41

Teorijska vrednost za efektivni magnetni moment visokospinskog jona Mn^{3+} iznosi $4,9 \mu_B$. Iz prikazane tabele se vidi da su dobijene vrednosti za sintetisane prahove YMO ispod očekivanih vrednosti za jedinjenja koja sadrže mangan isključivo u oksidacionom stanju III. Na osnovu ovog rezultata može se pretpostaviti da u ispitivanim uzorcima postoji određena količina jona mangana koji imaju nižu vrednost za efektivni magnetni moment. U ovom slučaju, verovatno se radi o četvorovalentnom jonu mangana, čija je teorijska vrednost magnetnog momenta $3,87 \mu_B$. Pojava Mn^{4+} u strukturi može da bude posledica viška kiseonika u sistemu, što je poznato i iz literature [58, 109]. U pokušajima da dobiju čist rombični $YMnO_3$, mnogi istraživači su prahove i keramičke uzorke itrijum-manganita termički tretirali u atmosferi kiseonika. Ovakvi uslovi su korišćeni kako bi se povećao prinos o-faze YMO, odnosno sprečila konkurentna reakcija nastajanja heksagonalne faze. Pošto u perovskitsku strukturu ne mogu da se ugrade intersticijski joni, višak kiseonika zapravo je posledica postojanja Mn^{4+} -jona, jer kiseonik oksiduje Mn^{3+} -jone prema polureakciji $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + e^-$. Munjoz i saradnici su u svojim uzorcima YMO čiji je efektivni magnetni moment bio $3,69 \mu_B$ izmerili koncentraciju Mn^{4+} -jona od 8 %. Postojanje manganovih jona u dva oksidaciona stanja dovodi do narušavanja antiferomagnetnog uređenja spinova [58, 73]. Kao što je već navedeno u antiferomagnetnom $YMnO_3$ kod koga su svi joni mangana trovalentni, magnetne interakcije se mehanizmom superizmene odvijaju između dva susedna jona Mn^{3+} preko O^{2-} -jona koji se nalazi između njih. Defekti koji su povezani sa nestehiometrijom utiču na pojavu neuređenosti u kristalnoj rešetki, a samim tim i u antiferomagnetnom uređenju. Prisustvo Mn^{4+} -jona omogućava u određenoj meri odvijanje mehanizma dvostruke izmene sa susednim Mn^{3+} -jonima [58, 95].

Duža vremena mlevenja dovela su do toga da su parametri jedinične ćelije iz tabele 2 za uzorke YMO360 i YMO720 relativno bliski, a da se razlikuju od uzorka

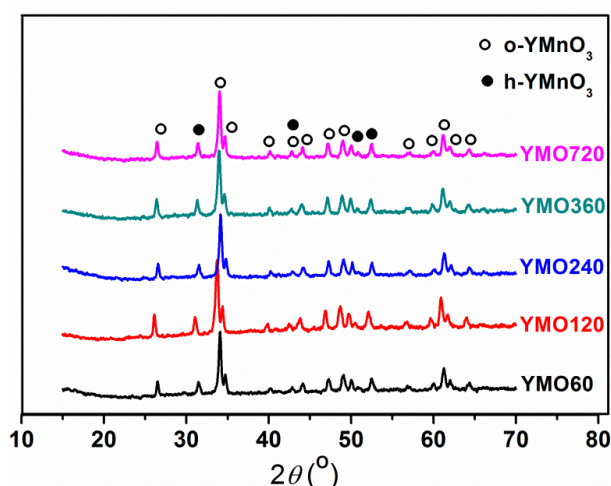
YMO240. Ovo ukazuje na prisustvo veće količine defekata i mikronaprezanja u rešetki YMO360 i YMO720, zbog čega najverovatnije dolazi do promene dužine veza i Mn – O – Mn uglova. Može se zaključiti da je u ovim uzorcima prisustvo nestehiometrijskih defekata veće, pa je samim tim i odstupanje od očekivane Nelove temperature veće, a efektivni magnetni moment manji.

Uzimajući u obzir rezultate magnetnih merenja i rendgenske analize, zaključuje se da su dobijeni uzorci jednofazni, sa minimalnom količinom nestehiometrijskih defekata u obliku Mn⁴⁺-jona. Ovakve rezultate je teško oceniti, budući da polikristalni uzorci prahova rombičnog YMnO₃ nikad nisu dobijeni čisti, već u smeši sa heksagonalnom fazom YMnO₃ ili YMn₂O₅. Kada su u pitanju čisti, jednofazni sistemi obično se radi o monokristalnim uzorcima koji su sinterovani tretmanima na visokim temperaturama i na visokim pritiscima, pa se ne može govoriti o uzorcima prahova, već o keramičkim uzorcima YMnO₃.

4.1.2. Analiza keramičkih uzoraka YMnO₃ dobijenih sinterovanjem mehanohemijski sintetisanih prahova

Prahovi dobijeni mehanohemijskom reakcijom presovani su i sinterovani kako bi se dobili keramički uzorci. Na osnovu pregleda literature zaključeno je da niske temperature sinterovanja favorizuju dobijanje rombične faze YMO zbog čega su uzorci prvo sinterovani na 900 °C tokom 2h. Ovi uslovi su odabrani kako bi se videlo da li je moguće održati rombičnu fazu i nakon procesa sinterovanja. Na slici 27 prikazani su difraktogrami keramičkih uzoraka dobijenih od prekursorskih prahova YMO60 – YMO720. Na osnovu prikazanih dijagrama zaključuje se da nije dobijen čist sistem. Iako se većina pikova može pripisati rombičnoj strukturi YMnO₃ (JCPDS # 20-0732, prostorna grupa *Pbnm*), došlo je i do kristalizacije heksagonalne faze (JCPDS # 25-1079, prostorna grupa *P6₃cm*). Na osnovu priloženih difraktograma koji su gotovo nezavisni od polaznih prahova, a na kojima se vide uski i oštri pikovi, može se zaključiti da je dobijen dobro iskristalisan višefazni keramički materijal bez prisustva amorfne faze. Pregledom literaturnih podataka uglavnom se ne sreće prisustvo rombične faze u uzorcima sinterovanim pri sličnim uslovima [84]. Ipak, ovi rezultati se mogu uporediti sa rezultatima koje su dobili Liu (*Liu*) i saradnici sinterovanjem praha dobijenog metodom samosagorevanja [87]. Oni su dobijeni prah prvo kalcinirali na

700 °C u atmosferi kiseonika, a zatim ga u istoj atmosferi sinterovali na različitim temperaturama u opsegu 700 – 1400 °C. Sinterovanjem na 900 °C dobili su keramičke uzorke koji su sličnog sastava kao naši prikazani na slici 27, tj. dvofazni sa predominantnom rombičnom strukturom YMnO_3 .



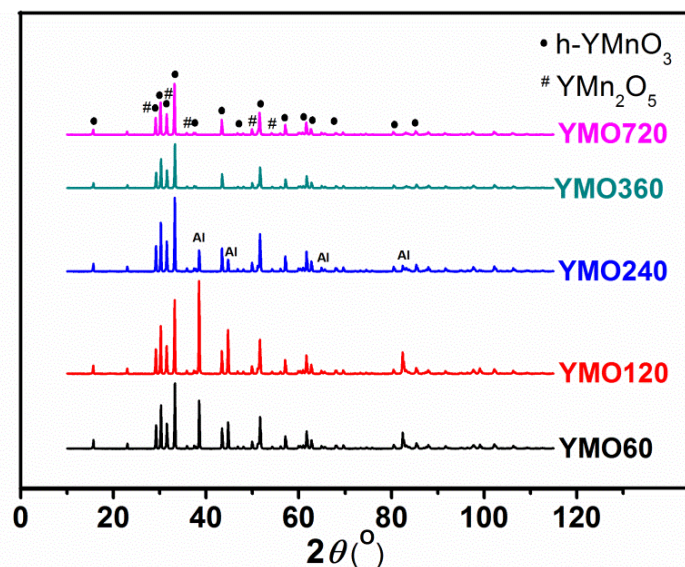
Slika 27. Difraktogrami keramičkih uzoraka dobijenih sinterovanjem na 900 °C / 2 h mehanohemijski sintetisanih prahova.

Treba istaći da se nezavisno od sastava polaznog praha sinterovanjem na 900 °C dobija itrijum-manganit, kao smeša dve polimorfne modifikacije, ali bez prisustva nečistoća ili nekih drugih neželjenih faza. Ovo ukazuje na to da za dobijanje keramičkih materijala verovatno nije neophodna veoma duga mehanohemijska aktivacija, ali da se mora optimizovati termički tretman sinterovanja u cilju dobijanja jednofaznog proizvoda. Osim toga, uzorci sinterovani pod datim uslovima imali su veoma nisku gustinu, ispod 60 % teorijske gustine zbog čega nisu bili pogodni da se koriste u daljem istraživanju i karakterizaciji feroelektričnih svojstava. Zgušnjavanje YMnO_3 tokom sinterovanja je u literaturi navođeno kao problem, budući da jednofazni uzorci nisu mogli da dostignu velike gustine čak ni pri sinterovanju na višim temperaturama [110, 111]. Najveću gustinu od 98 %, postigli su Mouri i saradnici višestepenim sinterovanjem na temperaturama između 1350 °C i 1525 °C [111].

U cilju dobijanja keramike boljih karakteristika, vršeno je dvostepeno sinterovanje mehanohemijski dobijenih prahova, što je u literaturi popularan metod za dobijanje

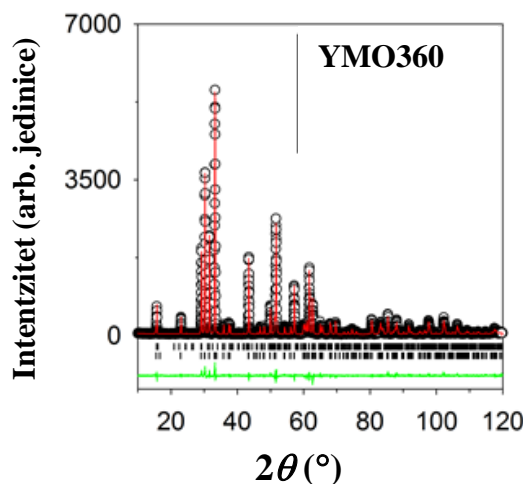
itrijum-manganitne keramike [76, 79, 94]. U prvom koraku sinterovanje je izvedeno na temperaturi od 900 °C tokom 2 h. Nakon toga dobijene tablete su sprasene, ponovo presovane i resinterovane na 1100 °C tokom 24 h. Dobijeni keramički uzorci su pokazali veću gustinu u odnosu na uzorke sinterovane samo na 900 °C, ali su gustine i dalje bile niže u odnosu na očekivane vrednosti, tj. oko 70 %, uprkos produženom vremenu sinterovanja.

Rezultati rendgenske difrakcije analize svih dvostepeno sinterovanih uzoraka prikazani su na slici 28. Oštri pikovi pozicionirani na istim uglovima 2θ ukazuju da su svi uzorci istog sastava. Kvalitativnom analizom utvrđeno je da dobijeni sistem nije jednofazan, već da se u sastavu keramičkog materijala nalaze heksagonalni YMnO_3 i rombični YMn_2O_5 . Osim pikova koji odgovaraju ovim fazama, na difraktogramima uzoraka YMO60 – YMO240 javljaju se i oni koji potiču od aluminijuma (nosača), a čiji intenzitet se razlikuje u zavisnosti od uzorka (Al, JCPDS 89-3657).



Slika 28. Difraktogrami keramičkih uzoraka dobijenih dvostepenim sinterovanjem na 900 °C/2 h i 1100 °C/24 h mehanohemijski sintetisanih uzoraka YMO60 – YMO360.

Utačnjavanje difrakcionih spektara Ritveldovom metodom urađeno je za uzorke YMO360 i YMO720 (slika 29). Rezultati su potvrdili postojanje dve faze u sinterovanim uzorcima, i to h-YMnO_3 i YMn_2O_5 .



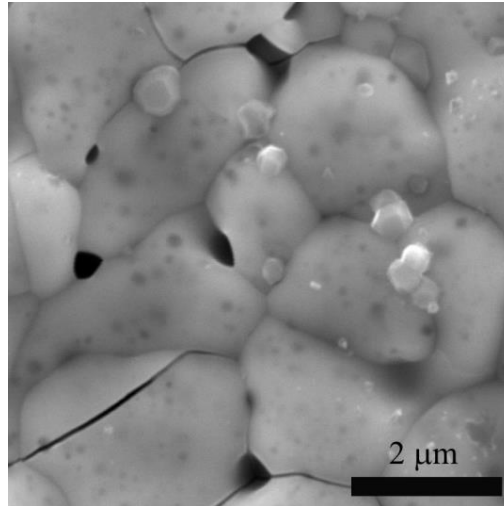
Slika 29. Difraktogram dvostepeno sinterovanog praha YMO360 analiziranog Ritveldovom metodom. Crnim krugovima označena je eksperimentalna kriva; crvenom linijom fitovane vrednosti; zelenom krivom razlika između eksperimentalnih i fitovanih vrednosti; vertikalnim crnim linijama označeni su položaji pikova za $YMnO_3$ i YMn_2O_5 .

Parametri jediničnih ćelija i fazni sastav keramičkih uzoraka dati su u tabeli 4. S obzirom na temperaturnu oblast prelaza iz rombične faze $YMnO_3$ u heksagonalnu, koja je između $900\text{ }^\circ\text{C}$ i $1000\text{ }^\circ\text{C}$ prisustvo o-YMO u keramičkim uzorcima nije ni očekivano [106, 88]. S druge strane, YMn_2O_5 , jedinjenje koje u svom sastavu sadrži jone mangana u oksidacionim stanjima III i IV, stabilan je u temperaturnom rasponu od sobne temperature do $1200\text{ }^\circ\text{C}$. U literaturi postoje različiti podaci koji se odnose na razlaganje YMn_2O_5 . Čen (*Chen*) i saradnici navode da se ovo jedinjenje razlaže na $YMnO_3$, Mn_2O_3 i O_2 na temperaturi od $1153\text{ }^\circ\text{C}$ [112]. S druge strane, Vedmid (*Vedmid*) predlaže da razlaganjem YMn_2O_5 iznad $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nastaju $YMnO_3$ i Mn_3O_4 [113]. Ovi podaci ukazuju na to da je konačna temperatura dvostrukog sinterovanja bila niska za razlaganje nastalog YMn_2O_5 . Iako Ritveldovo utučnjavanje nije urađeno za sve uzorke, na osnovu gotovo identičnog izgleda njihovih difraktograma može se pretpostaviti da u svim uzorcima postoji određena količina ovog oksida. Količina YMn_2O_5 u keramičkim uzorcima verovatno zavisi od dužine mlevenja polaznih prahova, pri čemu je uočena tendencija povećanja njenog udela u uzorcima dobijenim od polaznih prahova kod kojih je mehanohemijska sinteza duže trajala.

Tabela 4. Vrednosti parametara jedinične ćelije YMnO_3 (a , c), zapremina (V), gustina (ρ) i fazni sastav keramičkih uzoraka dvostepeno sinterovanih prahova YMO360 i YMO720, na $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ i $1100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ dobijenih Ritveldovom utičnjavanjem.

	YMO360	YMO720
a [Å]	6.14265(8)	6.14901(9)
c [Å]	11.3862(2)	11.3786(2)
V [Å ³]	372.07(1)	372.58(1)
ρ [g/cm ³]	5.137	5.130
mas.% YMnO_3	97.61(1)	95.99(2)
mas.% YMn_2O_5	2.39(2)	4.00(2)

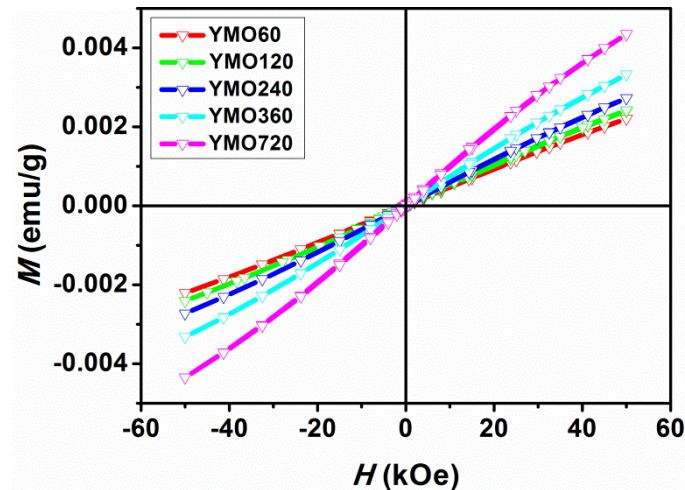
Mikrostrukturna analiza vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Sa slike 30 se vidi da su sinterovani uzorci prilično porozni, sa znama različitog i nepravilnog oblika i širokom raspodelom veličine zrna. Osim toga, uočavaju se intergranularne i intragranularne pukotine koje su karakteristične za itrijum-manganit, a čija je pojava bila predmet ispitivanja više naučnih radova [78, 82, 111]. Ove mikropukotine su posledica visokotemperaturne fazne transformacije iz o-YMO u h-YMO i različitih termičkih koeficijenata širenja između ove dve faze. Ukupno gledano, zagrevanje dovodi do povećanja zapremine jedinične ćelije za oko 3,7 %, što proizvodi unutrašnje naprezanje od čak 200 MPa, što naravno izaziva pojavu pukotina u keramičkim materijalima tokom sinterovanja [114]. Iako su one prisutne i u čistim uzorcima itrijum-manganita [114, 115] verovatno na njihovu pojavu utiče i prisustvo sekundarne faze. Uvidom u literaturu zaključuje se da se pojava pukotina u keramičkim uzorcima može redukovati samo dopiranjem sa npr. Ti^{4+} ili Ca^{2+} [78].



Slika 30. SE mikrografija keramičkih uzoraka dobijenih dvostepenim sinterovanjem praha YMO360 na 900 °C i 1100 °C.

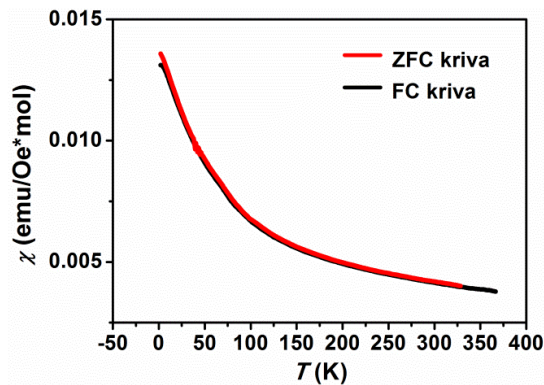
Na slici 30 vidi se da na površini zrna $YMnO_3$ postoje tamnije sfere koje bi mogle da potiču od prisustva sekundarne faze, pora na površini zrna ili početka topljenja neke od faza u sistemu. Da bi se utvrdilo njihovo poreklo urađena je EDS analiza. Na osnovu dobijenih spektara, zaključeno je da u materijalu, osim itrijuma, mangana i kiseonika nema drugih elemenata. Takođe, odnos između Y i Mn blizak je očekivanom u $YMnO_3$ i nije utvrđena značajnija razlika u svetlijim i u tamnijim oblastima. Stoga se može pretpostaviti da tamniji delovi na mikrografijama zapravo potiču od površinskih pora.

Merenja magnetnih svojstava na dvostepeno sinterovanim uzorcima u skladu su sa rezultatima rendgenske strukturne analize. Na slici 31 predstavljene su izotermalne krive magnetizacije, merene na 2 ili 5 K. Svi uzorci pokazuju gotovo linearnu zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja. Svaka kriva ipak ima histererzni oblik, ali je širina histerezisa veoma mala. Vrednosti koercitivnog polja za sve uzorke su ispod 200 Oe, a za uzorke dobijene sinterovanjem prahova YMO240 i YMO360 ove vrednosti su redom 33 i 49 Oe. Mala zaostala magnetizacija i odsustvo saturacije kod magnetne histerezisne petlje ukazuju na to da dobijeni materijal u osnovi ima antiferomagnetno uređenje sa prisutnim vrlo slabim feromagnetnim ili ferimagnetnim odzivom.



Slika 31. Izotermalne krive magnetizacije za keramičke uzorke sinterovane dvostepeno na 900 i 1100 °C.

Svi uzorci očigledno imaju slična magnetna svojstva, što se može zaključiti i na osnovu izgleda zavisnosti magnetizacije od temperature (ZFC i FC krive) koje su za sve uzorke gotovo identične. Magnetna svojstva keramičkih uzoraka dobijenih dvostepenim sinterovanjem biće detaljnije opisana na primeru uzorka koji je dobijen iz praha YMO360 (slika 32).



Slika 32. Krive zavisnosti susceptibilnosti i recipročne susceptibilnosti od temperature za uzorak dvostepeno sinterovanog praha YMO360 na 900 i 1100 °C.

Kao i kod ostalih uzoraka ove serije, dve krive snimane u različitim režimima (ZFC i FC) se gotovo potpuno poklapaju, bez nekog značajnijeg račvanja ili razdvajanja, što je prikazano na slici 32, a potkrepljuje ideju da u materijalu ne dolazi

do značajnije pojave spinskog staklastog stanja, već da je materijal antiferomagnetik. Preklapanje na višim temperaturama govori o paramagnetnom karakteru uzoraka u oblasti tih temperatura. S druge strane, na temperaturama nižim od Nelove dolazi do skoka vrednosti za magnetizaciju što ukazuje na antiferomagnetni karakter keramičkih uzoraka na nižim temperaturama. Fitovanjem linearnog dela krive zavisnosti recipročne magnetizacije (za sve uzorke) dobijeni su podaci o Kiri-Vajsovoj konstanti i efektivnom magnetnom momentu (tabela 5).

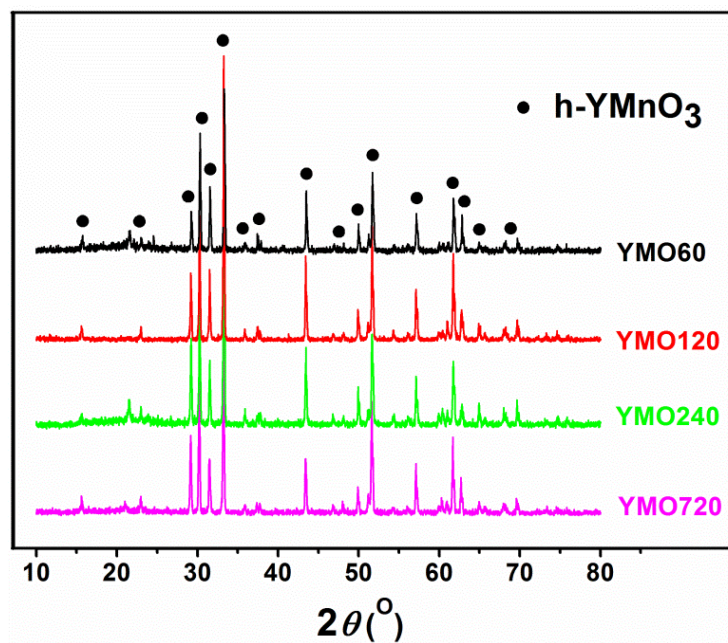
Tabela 5. Parametri dobijeni iz različitih krivih magnetizacije za keramičke uzorke dvostepeno sinterovanih prahova YMO60 – YMO720 na 900 °C/2 h i 1100 °C/24 h: Nelova temperatura (T_N), koercitivno polje (H_C), Kiri-Vajsova konstanta (θ_{CW}) i efektivni magnetni momenat (μ_{eff}).

Uzorak	T_N [K]	H_C [Oe]	θ_{CW} [K]	μ_{eff} [μ_B]
YMO60	73	125	-425	4,81
YMO120	74	117	-403	4,89
YMO240	73	33	-386	4,76
YMO360	72	49	-353	4,67
YMO720	70	160	-263	4,45

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 5 može se zaključiti da su magnetna svojstva potpuno u skladu sa faznim sastavom dobijenim na osnovu Ritveldovog utaćnjavanja. Budući da obe faze u uzorku, tj. h-YMnO₃ i YMn₂O₅ pokazuju antiferomagnetna svojstva očekivano je da krive zavisnosti magnetizacije od primenjenog polja budu linearne na temperaturama ispod i iznad tačke antiferomagnetnog prelaza. To jeste slučaj sa visokotemperaturnom krivom, kada su materijali u paramagnetnoj fazi. Ipak, kriva snimljena na 5 K pokazuje uzak histerezis. Iz tabele 5 se vidi da su Nelove temperature ujednačene za sve uzorke, kao i da su veoma bliske Nelovoj temperaturi za čist h-YMO ($T_N \approx 70$ K) koji je u ovim uzorcima prisutan kao glavna faza. Budući da je sekundarna faza, YMn₂O₅ prisutna u veoma maloj količini, prelaz iz paramagnetne u antiferomagnetnu fazu koji se dešava na $T_N \sim 40$ K se ni ne vidi na krivoj zavisnosti magnetizacije od temperature. Da je količina prisutnog Mn⁴⁺ veoma mala govore i vrednosti izračunatog efektivnog magnetnog momenta koje su bliske teorijskim vrednostima za materijal koji isključivo sadrži trovalentni mangan (4,9 μ_B). Mali sadržaj Mn⁴⁺-jona, koji je u materijalu prisutan, utiče

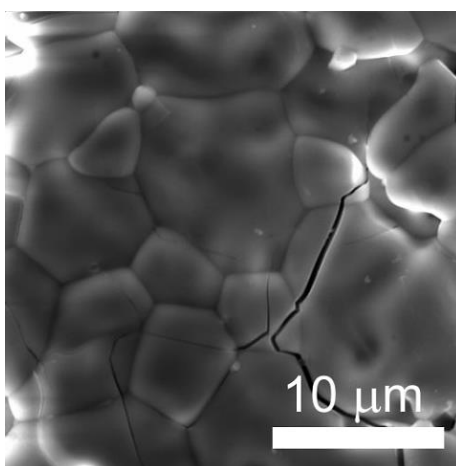
na dodatno smanjenje vrednosti efektivnog magnetnog momenta. S obzirom na blago povećavanje količine sekundarne faze sa produžavanjem mlevenja polaznih prahova, povećava se i količina prisutnog Mn^{4+} -jona u uzorcima. Zbog toga je smanjenje μ_{eff} veće kod keramičkih uzoraka dobijenih iz YMO720 nego kod onih dobijenih sinterovanjem kraće mlevenih prahova. Osim toga, i vrednosti Kiri-Vajsove temperature su bliske literaturnim podacima za h-YMO [115, 116]. Na osnovu svih predstavljenih rezultata magnetnih merenja može se zaključiti da je dobijen anti feromagnetni materijal, ali nije u pitanju čist h-YMnO₃.

Osim dvostepenim sinterovanjem i sinterovanjem na 900 °C, uzorci mehano hemijski sintetisanih prahova sinterovani su i samo na 1400 °C. Na slici 33 prikazan je uporedni difraktogram keramičkih uzoraka koji su dobijeni sinterovanjem mehano hemijski sintetisanih prahova na temperaturi od 1400 °C tokom 2 h. Sa prikazanih difraktograma se vidi da je dobijen dobro iskristalisan materijal sa najintenzivnijim pikovima na istim položajima nezavisno od vremena mlevenja. Svi pikovi se mogu pripisati heksagonalnoj fazi YMnO₃, a refleksije „parazitske“ faze poput Mn₃O₄ ili YMn₂O₅ nisu uočene.



Slika 33. Difraktogram keramičkih uzoraka dobijenih sinterovanjem mehano hemijski sintetisanih prahova na 1400 °C tokom 2 h.

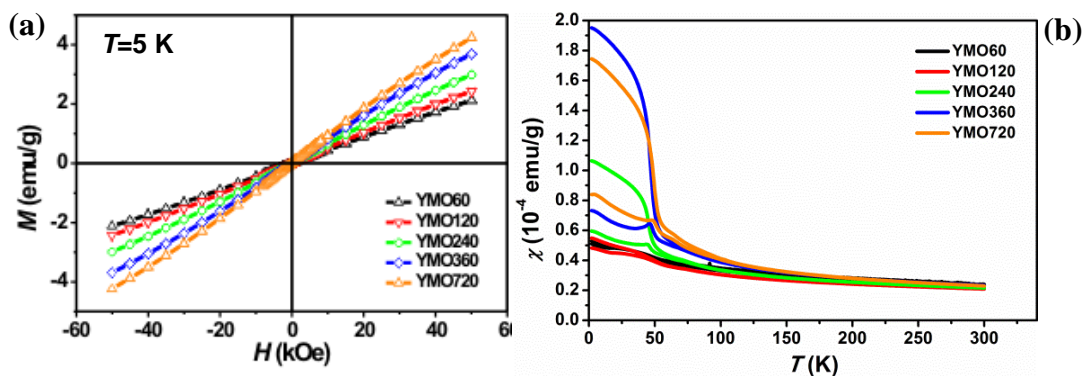
Mikrostrukturne karakteristike različito mlevenih uzoraka ne pokazuju bitne razlike sa povećanjem temperature sinterovanja. Oblik i veličina zrna su nezavisno od uslova sinterovanja neujednačeni, tj. od 2 μm do 10 μm , što nije velika razlika u odnosu na dvostepeno sinterovanu keramiku (slika 34). Ipak upoređujući mikrostrukturne karakteristike ove dve serije keramičkih uzoraka može se videti da je došlo do smanjenja količine pora u materijalu, tj. do povećanja gustine uzoraka. Gustina ove serije uzoraka je znatno viša i iznosi oko 85 % teorijske vrednosti. Povećanje temperature uz snižavanje vremena sinterovanja ipak nije dovelo do nestanka pukotina u uzorcima, što znači da se sinterovanje itrijum-manganitne keramike mora dodatno optimizovati kako bi se izbeglo stvaranje pukotina. Upoređujući veličinu zrna i poroznost keramičkih uzoraka sinterovanih na 1400 °C u zavisnosti od dužine mlevenja polaznih prahova, nema bitne razlike među njima. Može se zaključiti da dužina mlevenja prahova ne utiče bitno na mikrostrukturu sinterovanih uzoraka.



Slika 34. SE mikrografija površine keramičkog uzorka h-YMO sinterovanog na 1400 °C tokom 2 h dobijenog iz praha YMO360.

Magnetna svojstva takođe u velikoj meri zavise od temperature sinterovanja. Ona utiče na to koje će jonske vrste postojati u uzorku, a čije se prisustvo možda neće potvrditi rendgenskom difrakcijom. Rezultati magnetnih merenja za uzorke sinterovane na 1400 °C prikazani su na slici 35 i u tabeli 6. Analizirajući magnetna svojstva ovih uzoraka primećuje se da ona dosta zavise od vremena mlevenja prahova, odnosno od vremena njihove aktivacije. Sa dijagrama predstavljenih na slici 35a, može se zaključiti

da keramički uzorci dobijeni od najkraće mlevenih prahova YMO60 i YMO120 pokazuju gotovo linearnu zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg primenjenog polja. Krive koje odgovaraju ovim uzorcima pokazuju veoma uzak magnetni histerezis, sa niskim vrednostima koercitivnog polja, što ukazuje na antiferomagnetni karakter uzoraka YMnO₃. Krive zavisnosti susceptibilnosti od temperature za ova dva uzorka su takođe slične i skoro da se preklapaju. Osim toga, kod ova dva uzorka ne dolazi do račvanja krivih snimanih u ZFC i FC režimu (slika 35b).



Slika 35. Magnetna svojstva keramičkih uzoraka dobijenih iz mehanohemijjski sintetisanih prahova sinterovanih na 1400 °C tokom 2 h: a) izotermalna zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg polja; b) temperaturna zavisnost susceptibilnosti.

Druga grupa keramičkih uzoraka je dobijena od jednofaznih prahova YMO240, YMO360 i YMO720. Sinterovanjem ovih prahova na 1400 °C dobijaju se keramički uzorci sa nešto širim magnetnim histerezisom (slika 35a) kod kojih se javlja račvanje između ZFC i FC krive što ukazuje na postojanje spinskog staklastog stanja u sinterovanom materijalu. Ovo magnetno uređenje može da nastane i usled prisustva viška mangana. Čen i saradnici [77] su pokazali da i u slučajevima kada postoji višak mangana od 10%, rendgenska strukturna analiza detektuje prisustvo samo čistog h-YMnO₃. Iako nije uočljiv na difraktogramima, ovakav višak mangana bi mogao da ima značajan uticaj na magnetna svojstva uzorka. Navedeni autori su utvrdili da tokom hlađenja dolazi prvo do antiferomagnetnog uređenja spinova, koje tokom daljeg hlađenja podleže prelazu u spinsko staklasto stanje [117]. Svojevrsni pečat ovog prelaza je i pik na ZFC krivoj oko 45 K koji se pojavljuje nakon početka račvanja ove dve krive. Osim ideje o spinskom staklastom stanju u literaturi se sreće objašnjenje po kome

magnetno polje primenjeno u ZFC režimu merenja nije dovoljno jako kako bi došlo do potpunog uređenja spinova koji su usmereni u svim pravcima [118].

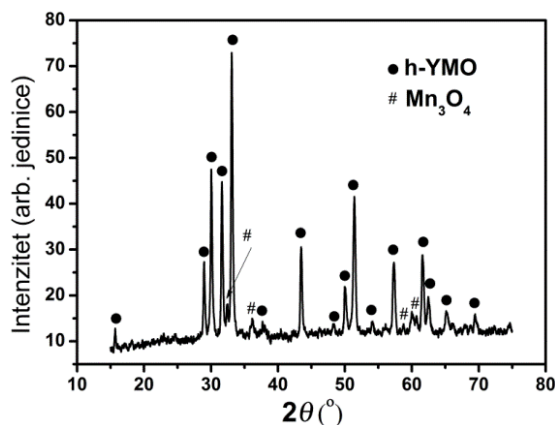
Tabela 6. Parametri dobijeni iz različitih krivih magnetizacije za keramičke uzorke prahova YMO60 – YMO720 sinterovanih na 1400 °C/2 h: Nelova temperatura (T_N), koercitivno polje (H_C), Kiri-Vajsova konstanta (θ_{CW}) i efektivni magnetni momenat (μ_{eff}).

Uzorak	T_N [K]	H_C [Oe]	θ_{CW} [K]	μ_{eff} [μ_B]
YMO60	43/73	30	-473	5,27
YMO120	43/73	34	-410	4,75
YMO240	45	200	-345	4,60
YMO360	45	390	-272	4,50
YMO720	49	270	-226	4,28

Posmatrajući rezultate prikazane u tabeli 6, vidi se da magnetna svojstva uzoraka sinterovanih na 1400 °C zavise od polaznih prahova, odnosno od vremena mlevenja polaznih oksida Y_2O_3 i Mn_2O_3 . Nezavisno od sastava mehanohemijski aktiviranih prahova, njihovim sinterovanjem se dobija heksagonalna faza $YMnO_3$, a ne metastabilna rombična faza. Ipak, od vremena mlevenja polaznih prahova zavise svojstva dobijene keramike. Znajući da vreme mlevenja prahova utiče na formiranje defekata u kristalnoj rešetki, a od nje posredno i na postojanje defekata u strukturi sinterovanih uzoraka. Najkraće mleveni prahovi su očigledno imali najmanju količinu defekata, pa tokom sinterovanja nije došlo do značajnije promene oksidacionog stanja mangana. Duža vremena mlevenja dovode do pojave pre svega tačkastih defekata u prahovima koji tokom termičkog tretmana mogu da utiču na oksidaciono stanje mangana, tj. da dovedu do njegove oksidacije ili redukcije. Smanjenje vrednosti efektivnog magnetnog momenta, μ_{eff} , ukazuje na prisustvo male količine Mn^{4+} -jona.

Spark plazma sinterovanje je veoma efikasna metoda zastupljena u naučnim istraživanjima, ali na osnovu pregleda literature zaključeno je da nije mnogo korišćena u sintezi itrijum-manganita osim u slučaju [119, 120]. Zbog samih principa po kojima se odvija, SP sinterovanje je istaknuto kao jedna od potencijalnih metoda za sintezu metastabilnih faza [22]. Koristi se kod sinterovanja uzoraka prahova čija morfološka pa i hemijska svojstva mogu biti izgubljena tokom klasičnog sinterovanja [121]. Imajući u vidu da se ovakvo sinterovanje vrši na veoma visokim pritiscima i temperaturama,

moglo se očekivati da će primenjeni uslovi dovesti do dobijanja keramičkih uzoraka rombične faze YMnO_3 . Zbog toga je za SP sinterovanje izabran uzorak praha YMO360 sintetisan mehanohemijским putem, za koji je rendgenska strukturna analiza potvrdila da je čist o- YMnO_3 , bez prisustva sekundarnih faza.



Slika 36. Difraktogram keramičkog uzorka dobijenog spark plazma sinterovanjem praha YMO360 i termički tretiranim na 1200 °C / 2 h.

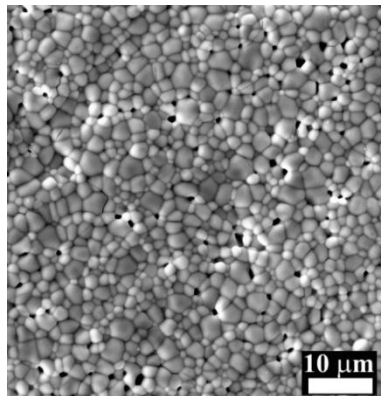
Očekivano je da iz jednofaznog praha rombične faze brzim SP sinterovanjem nastanu keramički uzorci istog sastava. Ipak, do ovoga nije došlo jer je utvrđeno da je dobijeni keramički materijal h-YMO uz prisustvo sekundarne faze, Mn_3O_4 (slika 36). Očigledno je da je temperatura u sistemu dovoljno visoka da dođe do transformacije u termodinamički stabilniju fazu, ali da primenjena kombinacija pritiska i temperature nije odgovarajuća za kristalizaciju čistog o- YMnO_3 .

Prisustvo Mn_3O_4 u uzorcima se takođe može objasniti metodom sinterovanja budući da se tokom samog procesa prahovi nalaze u grafitnim kalupima, pa se može smatrati da se sinterovanje vrši u redukcionoj atmosferi. U tom slučaju, doći će do redukcije mangana i promene njegovog oksidacionog stanja iz III u II, uz istovremenu oksidaciju ugljenika. Ovako nastali dvovalentni mangan ulazi u sastav Mn_3O_4 . Zbog ovakvih uslova sinteze, dolazi do pojave sekundarnih faza iako se pošlo iz jednofaznog praha.

Kao što se moglo i očekivati keramika dobijena ovom metodom sinterovanja, ima veoma veliku gustinu, čak do 97 % od teorijske vrednosti. Obzirom da su naučni radovi koji obrađuju temu SP sinterovanja itrijum-manganita veoma retki i da se literaturni

podaci za gustine YMO keramike kreću oko 95 % [120], možemo reći da su postignute gustine kod naših uzoraka najveće do sada. S druge strane, moguće je i da na gustinu keramičkog materijala utiče i prisustvo Mn_3O_4 kao sekundarne faze.

Na mikrografiji prikazanoj na slici 37 vidi se slobodna površina keramičkog uzorka YMO dobijenog SP sinterovanjem i kasnijim termičkim tretmanom. Mikrostruktura ovih uzoraka je fina, sa ujednačenom veličinom zrna koja ne prelazi vrednost od 5 μm . Sa mikrografija se jasno vidi da je gustina materijala velika, kao i to da je u uzorku prisutno znatno manje pukotina koje inače postoje u svim keramičkim uzorcima $YMnO_3$ i praktično ih je nemoguće izbeći.

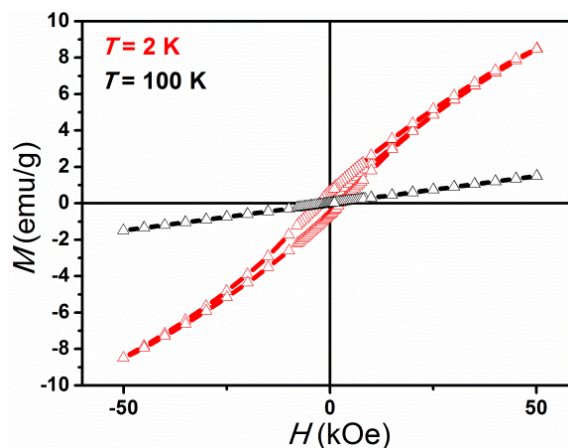


Slika 37. SE mikrografije slobodne površine keramičkog uzorka dobijenog sinterovanjem YMO360 praha SPS metodom i nakon toga termički tretiranim na 1200 °C / 4 h.

Bolje mikrostrukturne karakteristike ove keramike posledica su same metode sinterovanja. Velika brzina sinterovanja postiže se zagrevanjem sinterovanog materijala „iznutra“, nasuprot konvencionalnom sinterovanju gde se materijal zagreva sa spoljne strane. Kod ove metode sinterovanja velika količina toplote javlja se na dodirnim površinama svake čestice pojedinačno i na površini i u unutrašnjosti materijala. Istovremeno brzo zagrevanje do visokih temperatura, primena visokih pritisaka i kratko vreme sinterovanja dovode do bržeg i boljeg zgušnjavanja materijala. Zbog veoma velike brzine zagrevanja i kratkog zadržavanja na visokim temperaturama, praktično nema vremena za rast zrna, pa su veličine čestica polaznog praha i zrna u keramičkom

materijalu slične. Ovo se uočava i na primeru našeg ispitivanog uzorka, kod koga su veličine zrna polaznog praha bile oko 3 μm , uz postojanje aglomerata.

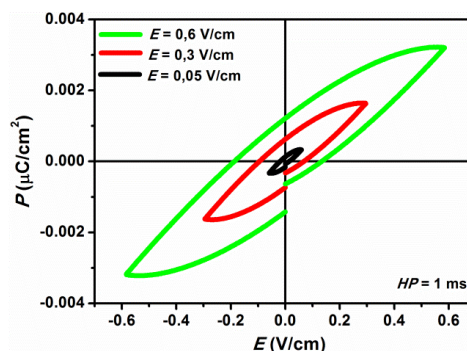
Magnetna svojstva dobijenih keramičkih uzoraka u saglasnosti su sa rezultatima rendgenske difrakcije. Sa slike 38 se vidi da kriva zavisnosti magnetizacije dobijenog materijala od primenjenog polja pokazuje oblik histerezisne petlje sa vrednostima koercitivnog polja $H_C = 2,5$ kOe. Prisustvo histerezisa je prvenstveno posledica prisustva ferimagnetnog Mn_3O_4 u uzorku.



Slika 38. Izotermalne krive magnetizacije keramičkog uzorka dobijenog sinterovanjem YMO360 praha SPS metodom i nakon toga termički tretiranim na 1200 °C / 4 h.

Analizom literaturnih podataka uočava se da se mali broj radova bavi ispitivanjem feroelektričnih svojstava YMO. Ovo je posledica prisustva pukotina u keramičkim uzorcima, zbog kojih su znatno otežana merenja. Iako nije dobijen čist materijal, njegova gustina kao i mala količina pukotina u keramičkim uzorcima omogućile su ispitivanje feroelektričnih svojstava SP sinterovanog materijala.

Uzorci pokazuju slabo feroelektrično ponašanje, uz prisustvo oštre histerezisne petlje, sa veoma niskim vrednostima koercitivnih polja i remanentne polarizacije (slika 39). Za merenja pri histerezisnom periodu (HP) od 1 ms, za različite jačine polja, ove vrednosti ne prelaze 0,1 V/cm i 0,002 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, redom.

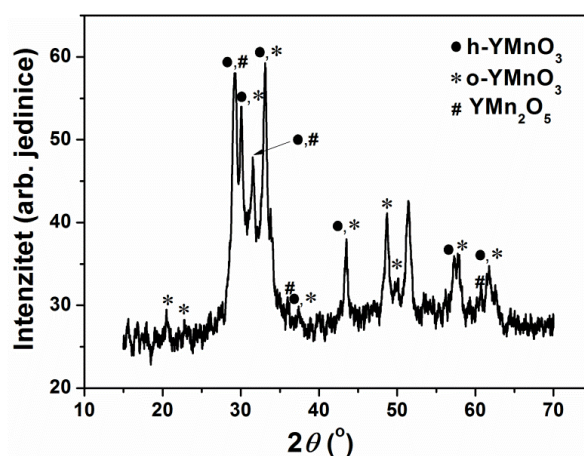


Slika 39. $P(E)$ histerzisne krive za SPS sinterovane uzorke merene na sobnoj temperaturi pri histerzisnom periodu od 1 ms.

4.2. Hemijska sinteza

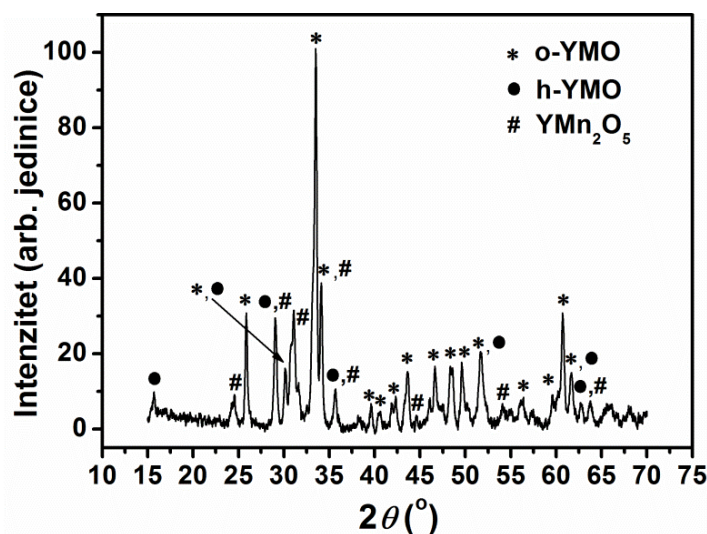
4.2.1. Analiza prahova itrijum-manganita dobijenih iz polimernih prekursora

Prah dobijen hemijskom sintezom kalcinisan je prvo na 800 °C. Temperatura kristalizacije hemijskim putem dobijenog praha YMO bi, na osnovu literaturnih podataka, trebalo da bude između 700 °C i 900 °C, tj. za oko 300 stepeni niža u odnosu na isti materijal dobijen klasičnim reakcijama u čvrstoj fazi [82]. Analizom difraktograma kalcinisanog praha (slika 40), na osnovu izgleda i širine pikova zaključuje se da materijal nije dobro iskristalisao i da u njemu i dalje postoji izvesna količina amorfne faze. Pozicije najintenzivnijih pikova ukazuju na prisustvo i h- i o- YMO, kao i YMn_2O_5 u sintetisanom prahu.



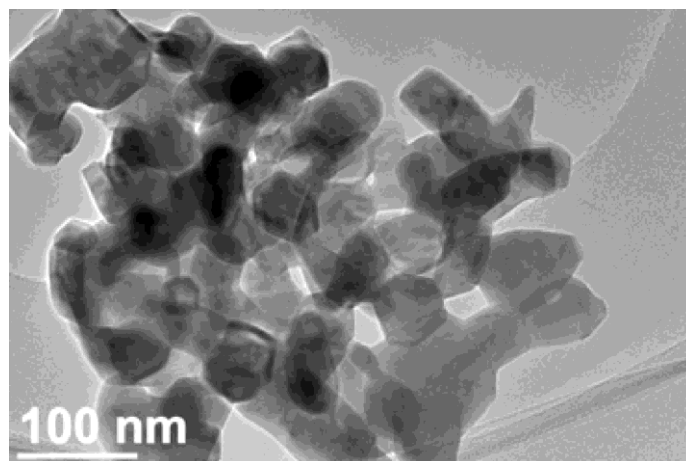
Slika 40. Difraktogram uzorka praha dobijenog PKP metodom, kalcinisanog na 800 °C.

Pošto je temperatura od 800 °C očigledno bila niska, temperatura kalcinacije je povećana na 900 °C. Difraktogram ovako kalcinisanog praha prikazan je na slici 41. Na osnovu izgleda pikova, koji su sada mnogo intenzivniji i uži, bez naznaka prisustva amorfne faze, može se zaključiti da je promena temperature doprinela poboljšanju kristaliničnosti sistema, ali da je hemijski sastav faza ostao gotovo nepromenjen. Fazni sastav ovih uzoraka je 58 mas.% o-YMnO₃, 20 mas.% h-YMnO₃ i 22 mas.% YMn₂O₅. Iako nije dobijen čist YMO (u bilo kojoj fazi) ovaj prah je dalje korišćen za dobijanje keramičkih uzoraka budući da u njemu više nema zaostale amorfne faze ili nečistoća koje mogu nastati nakon sagorevanja organskog materijala. Osim toga, na osnovu literaturnih podataka prekursorski prahovi uglavnom sadrže Y-Mn-O smešu oksida različitih sastava i kao takvi se dalje sinteruju. Često se prahovi dobijeni hemijskom sintezom, tj. sušenjem prekursorskog rastvora i sagorevanjem dobijenog ostatka, ne sinteruju već se tokom dužih vremenskih perioda termički tretiraju na temperaturama od 800 do 1400 °C [82, 87].



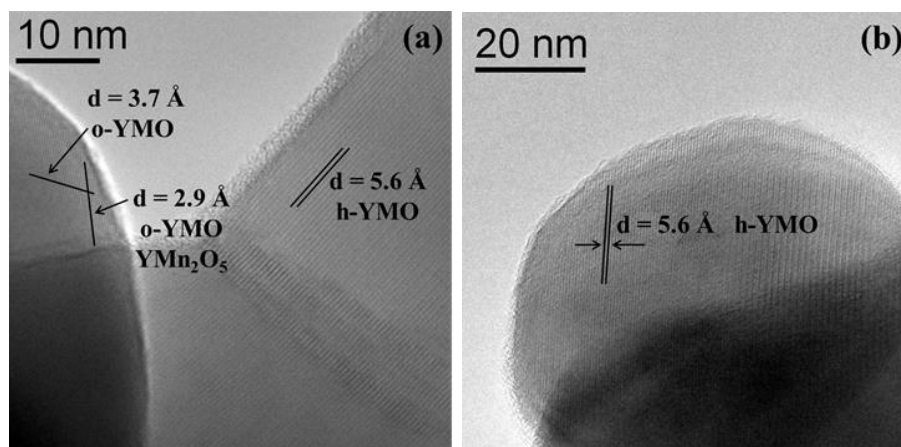
Slika 41. Difraktogram uzorka praha dobijenog PKP metodom kalcinisanog na 900 °C.

Detaljnija ispitivanja morfologije dobijenog praha vršena su metodom transmisiona elektronske mikroskopije (slika 42). Na ovim mikrografijama vide se dobro iskristalisane čestice veličine ispod 100 nm, od kojih su neke heksagonalnog oblika.



Slika 42. TE mikrografije uzorka praha YMO dobijenog hemijskom sintezom kalcinisanog na 900 °C.

Transmisiona elektronska mikroskopija potvrdila je rezultate rendgenske analize, po kojoj polikristalni uzorak sadži i heksagonalnu i rombičnu fazu YMnO_3 . Na slici 43a obeležena su međuplosna rastojanja od 3,7 i 2,9 Å koja odgovaraju kristalnim ravnima (002) i (020) metastabilne rombične faze (JCPDS 20-0732). Međuplosno rastojanje od 2,9 Å može se pripisati i YMn_2O_5 . Na osnovu kartice JCPDS 34-0667 ovo rastojanje odgovara kristalografskoj ravni (211) čije su refleksije najjačeg intenziteta (100 %). Prisustvo heksagonalne faze dokazano je postojanjem rastojanja $d = 5,6$ Å koje odgovara kristalografskoj ravni (002) u h-YMO (slika 43b). Ovi rezultati idu u prilog literaturnim podacima po kojima se, na standardnim uslovima, ipak ne može dobiti čist jednofazni o-YMO. Alkat (*Alqat*) i saradnici su takođe dobili smešu obe faze glicin-nitratnim postupkom uz termičke tretmane na 800 i 900 °C [88]. Do sličnih rezultata došlo se i iz drugačijih prekursorskih jedinjenja: smeša h- i o-YMO faze dobijena je iz Y_2O_3 i $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ [73], kao i sintezom iz itrijum-nitrata i mangan-acetata kompleksiranjem sa EDTA u prisustvu glukoze i derivata akrilamida [85].

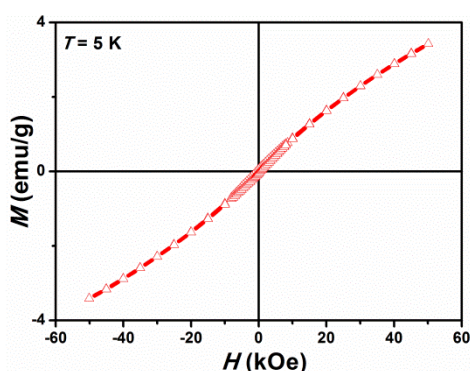


Slika 43. TE mikrografije uzorka dobijenog praha YMO kalcinisanog na 900 °C sa obeleženim ravnima prisutnih faza: o-YMO i YMn_2O_5 (a) i h-YMO (b).

Sam postupak sinteze metodom iz polimernih prekursora prvobitno je korišćen za sintezu perovksitskih jedinjenja. Tokom ove sinteze, oko katjona dolazi do formiranja koordinacionih sfera u čiji sastav ulaze citratni joni i molekuli vode koji su preko jona kiseonika vezani za katjon. Za vreme termičkog tretmana prvo dolazi do reakcije polimerizacije slobodnih karboksilnih grupa kiseline sa molekulima etilen-glikola i formiranja već pomenute poliestarske mreže (poglavlje 2), nakon čega polako sledi sagorevanje organskog materijala. Tokom trajanja svih ovih procesa koordinacija oko katjona bi trebalo da ostane nepromenjena. U tom smislu, očekivano je da se sintezom itrijum-manganita PKP metodom kao proizvod reakcije dobije rombična faza u kojoj je Mn^{3+} -jon u oktaedarskoj koordinaciji. Konkurentna reakcija je formiranje h- YMnO_3 , koja se očigledno ne može izbeći. Ipak, u predstavljenom reakcionom sistemu se kao konkurentna reakcija pojavila i sinteza YMn_2O_5 . Poznato je da je ovo jedinjenje stabilno u temperaturnoj oblasti 800 – 1100 °C [112] koja obuhvata i temperaturu kalcinacije hemijski sintetisanog praha. U sastavu YMn_2O_5 jon mangana se pojavljuje u dva različita oksidaciona stanja III i IV, a struktura YMn_2O_5 je takva da se u njoj joni mangana različitih naelektrisanja nalaze u dva različita kristalografska položaja. Četvorovalentni mangan se nalazi u oktaedarskom okruženju, dok je koordinacioni broj trovalentnog mangana 5 i on se nalazi u kvadratno-piramidalnom okruženju kiseonikovih jona. Literaturni podaci pokazuju da se YMn_2O_5 kao sekundarna faza javlja prilikom sinteze itrijum-manganita u kiseoniku, a da se ne formira u redukcionoj

atmosfera [82, 88]. Ako se uzmu u obzir podaci o strukturi i sintezi YMn_2O_5 može se zaključiti da je količina kiseonika iz vazduha dovoljna da uz reakciju sagorevanja organskog materijala dovede i do delimične oksidacije Mn^{3+} u Mn^{4+} pri čemu će četvorovalentni jon mangana zadržati svoju oktaedarsku koordinaciju što će na kraju dovesti do stvaranja YMn_2O_5 .

Izotermalna kriva magnetizacije dobijenog praha snimljena je na 5 K i prikazana na slici 44. U slučaju čistog antiferomagnetnog materijala ova kriva bi trebalo da pokaže linearnu zavisnost magnetizacije od jačine primenjenog magnetnog polja.

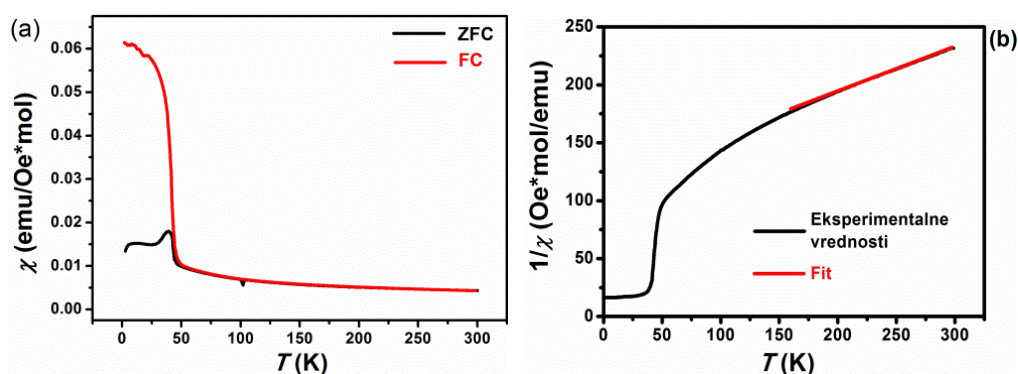


Slika 44. Izotermalna kriva magnetizacije uzorka praha YMO dobijenog PKP metodom i kalcinisanog na $900\text{ }^\circ\text{C}$ snimljena na 5 K.

Niskotemperaturna $M(H)$ kriva prikazuje histerezisnu petlju sa vrednošću koercitivnog polja od 470 Oe, ali koja ne pokazuje zasićenje ni na vrednostima polja od 50 kOe. Najčešći uzrok pojave histerezisa na ovoj krivoj mogu da budu feromagnetne ili ferimagnetne nečistoće. S obzirom na rezultate rendgenske strukturne analize kao i uzimajući u obzir vrednost koercitivnog polja ne može se govoriti o nečistoćama ovog tipa, jer bi u slučaju njihovog prisustva histerezisna petlja bila znatno šira. Ovakve vrednosti za H_C ukazuju na pojavu slabog feromagnetizma ili već pomenutog spinskog staklastog stanja.

Magnetna merenja na uzorcima pripremljenog praha kalcinisanog na $900\text{ }^\circ\text{C}$ su takođe potvrdila prisustvo više magnetnih faza u prahu. Na slici 45a prikazana je zavisnost susceptibilnosti uzorka od temperature, snimljena u ZFC i FC režimu. Kao i kod uzoraka dobijenih mehanohemijском sintezom i kod ovog uzorka dolazi do razdvajanja krivih na temperaturama ispod $Nelove$. Karakteristično je to da nakon

razdvajanja, ZFC kriva prolazi kroz maksimum na temperaturi od 39 K, dok susceptibilnost na FC krivoj raste do neke nove vrednosti na kojoj postaje konstantna. Sličan slučaj sreće se u literaturi kod uzoraka YMO sinterovanih SP metodom, gde je ova pojava objašnjena procesom reorijentacije spinova i prelaska u neko drugo magnetno stanje [120]. Slika 45b odnosi se na određivanje Nelove temperature, koja je za predstavljeni uzorak praha 42 K. Ova temperatura odgovara vrednostima Nelove temperature za o-YMO ($T_N = 42$ K) i YMn_2O_5 ($T_N = 44$ K) koje su procentualno najzastupljenije faze u dobijenom prahu. Pošto je količina heksagonalne faze manja od količine rombičnih faza itrijum-manganita u uzorku na $M(H)$ krivoj nije uočen prelaz na T_N koji dogovara heksagonalnoj fazi $YMnO_3$.



Slika 45. Magnetna svojstva praha YMO dobijenog PKP metodom i kalcinisanog na 900 °C.

Iz linearnog dela krive zavisnosti recipročne vrednosti susceptibilnosti od temperature, dobijaju se vrednosti za Kiri-Vajsovu konstantu i efektivni magnetni moment. Fitovanjem ovog dela, a to je oblast iznad 130 K, po formuli Kiri-Vajsovog zakona, dobijene su vrednosti: -276 K za Kiri-Vajsovu konstantu i $3,67\mu_B$ za efektivni magnetni moment.

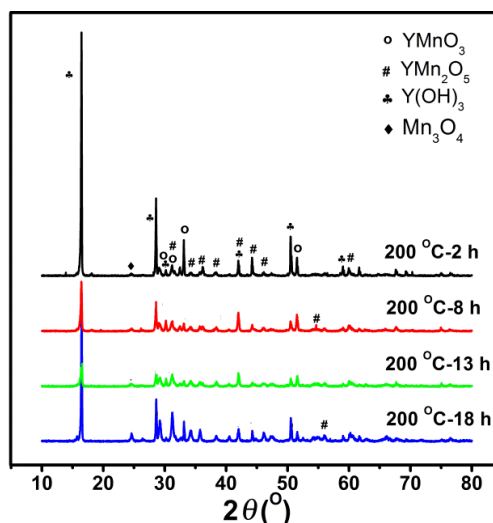
Uzimajući u obzir i eksperimentalne vrednosti magnetnih momenata za dobijene uzorke kao i teorijske vrednosti ovih momenata za pojedinačne jone mangana može se pretpostaviti da li je mangan u datom uzorku zastupljen u različitim oksidacionim stanjima. Rezultati magnetnih merenja su u potpunosti saglasni sa hemijskim sastavom analiziranog praha i može se sa sigurnošću reći da na dobijenu nižu vrednost efektivnog magnetnog momenta utiče Mn^{4+} , koji je u uzorku prisutan u YMn_2O_5 .

Na osnovu merenja magnetnih svojstava materijala, može se pretpostaviti da je u dobijenim prahovima došlo do pojave spinskog staklastog stanja. U prilog ovoj pretpostavci idu činjenice da $M(H)$ kriva ne pokazuje zasićenje ni na jako velikim primenjenim poljima, kao i pojava račvanja na ZFC-FC krivoj. Prisustvo različitih faza u sistem unosi neuređenost u smislu oksidacionog stanja Mn-jona, kao i koordinacije oko njih. Mala količina Mn^{4+} -jona onemogućava održavanje antiferomagnetnog uređenja i prekida reakcije superizmene kroz ceo sistem. U ovom slučaju, između Mn^{3+} i Mn^{4+} može doći do reakcija dvostruke izmene koje su feromagnetne a koje se na $M(H)$ krivoj mogu videti kao histerezis. Superizmena je mehanizam koji, kao što je već navedeno, u velikoj meri zavisi od uglova između Mn – O – Mn veza. Kada je taj ugao 180° , ova reakcije je potpuna. Međutim, odstupanje od idealne strukture, odnosno, promenom ovog ugla dolazi do otežanog transfera elektrona kroz sistem veza i prekida antiferomagnetnog uređenja [71]. U tom smislu, može se govoriti o spinskom staklastom stanju gde se javljaju feromagnetni klasteri kao uređenje kratkog dometa i onemogućavaju održavanje antiferomagnetnog uređenja na dužim rastojanjima [122].

Iako su hemijske metode sinteze itrijum-manganita istaknute u literaturi kao metode za dobijanje rombične faze u predstavljenim rezultatima u okviru ove disertacije to nije slučaj. Ipak, može se tvrditi da nezavisno od temperature, vremena i atmosfere u kojoj se vrši termički tretman uvek je proizvod sinteze smeša h- i o-YMO uz eventualno prisustvo sekundarne faze u obliku YMn_2O_5 .

4.2.2. Analiza prahova itrijum-manganita dobijenih hidrotermalnim postupkom

Kao što je navedeno u eksperimentalnom delu, mikrotalasno potpomognuta hidrotermalna sinteza vršena je u autoklavu tip I, na temperaturi od 200°C u trajanju od 2 do 18 h. U skladu sa vremenskim trajanjem tretmana, uzorci su obeleženi kao YMO2, YMO8, YMO13 i YMO18. Rezultati rendgenske difrakcione analize ovako dobijenih prahova prikazani su na slici 46.

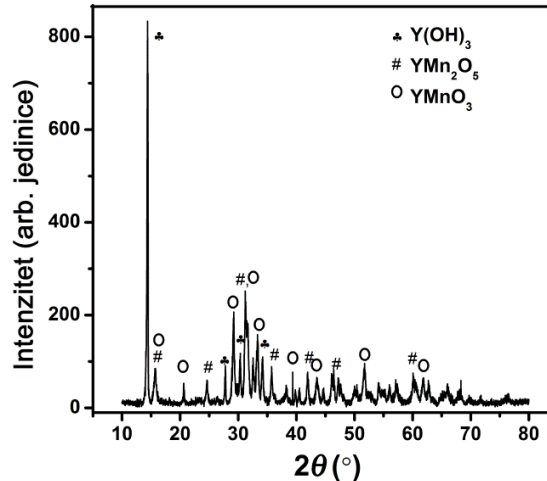


Slika 46. Difraktogram praha uzorka YMO2 – YMO18 sintetisanim hidrotermalnim postupkom u autoklavu tip I.

Na osnovu analize priloženih difraktograma vidi se da svi uzorci sadrže iste faze: YMnO_3 , Y(OH)_3 , Mn_3O_4 i YMn_2O_5 . Ovi rezultati dovode do zaključka da je temperatura od 200 °C bila niska za sintezu čistog itrijum-manganita. Produžavanje vremena takođe nije doprinelo boljem prinosu reakcije: došlo je do povećanja koncentracije YMn_2O_5 , ali ne i do transformacije YMn_2O_5 u YMnO_3 za šta je očigledno potrebna viša temperatura koja u datom tipu autoklava nije mogla da se postigne.

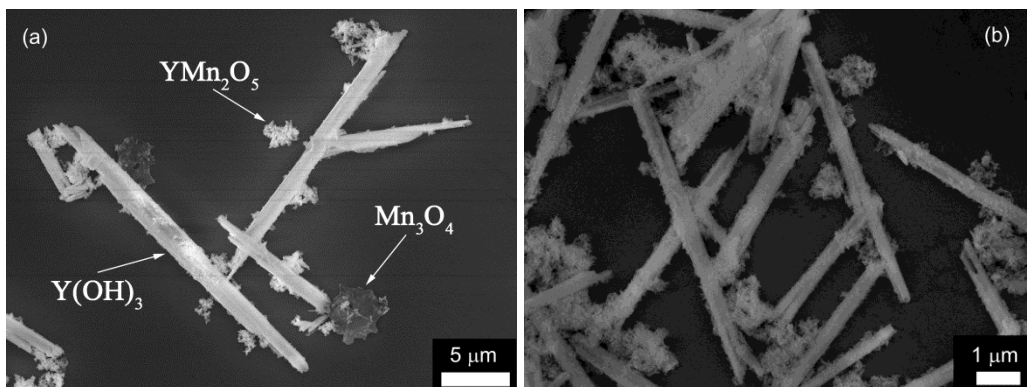
Zbog toga je urađen eksperiment ekvivalentan onom koji su predložili Ženg (*Zheng*) i saradnici [90]. Oni su čist itrijum-manganit dobili hidrotermalnom sintezom na 230 °C u trajanju od 48 h. Na žalost u ovoj disertaciji na ovaj način nije dobijen čist YMnO_3 , koristeći autoklav tipa II. Temperatura sinteze je menjana u opsegu 230 – 280 °C, a vreme trajanja reakcije je povećavano do 48 h. Ipak, kao proizvod reakcije uvek je dobijana smeša Y(OH)_3 , YMnO_3 i YMn_2O_5 (slika 47). Na difraktogramu uzorka koji je sintetisan na 280 °C tokom 48 h se vidi prisustvo sekundarnih faza uz h-YMO. Ovi rezultati ukazuju na to da na proizvod reakcije, osim reaktanata i temperature, utiču i parametri poput količine punjenja uloška autoklava, koncentracije i pH vrednosti polaznog rastvora, koji su se razlikovali u našem i Žengovom eksperimentu. S druge strane, rezultati hidrotermalne sinteze prikazani u ovoj tezi su u potpunosti usklađeni sa rezultatima koje su objavili Stampler i saradnici [91]. Oni su sintezu izvodili u autoklavu na 350 °C tokom 48 h. Njihovi rezultati ukazuju na to da će se u reakcionoj smeši, ukoliko je temperatura u autoklavu ispod

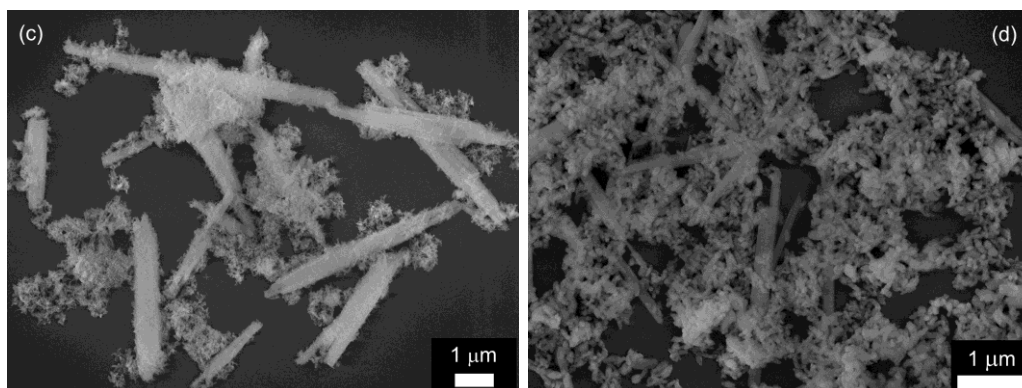
300 °C, prvo izdvojiti YMn_2O_5 , koji se tek na višim temperaturama može transformirati u YMnO_3 . Ovo je slično ponašanju YMn_2O_5 prilikom zagrevanja na standardnim uslovima, gde se ovo jedinjenje na visokim temperaturama razlaže na h-YMO i Mn_3O_4 .



Slika 47. Difraktogram praha YMO sintetisanog hidrotermalnim postupkom u autoklavu tip II na 280 °C tokom 48h.

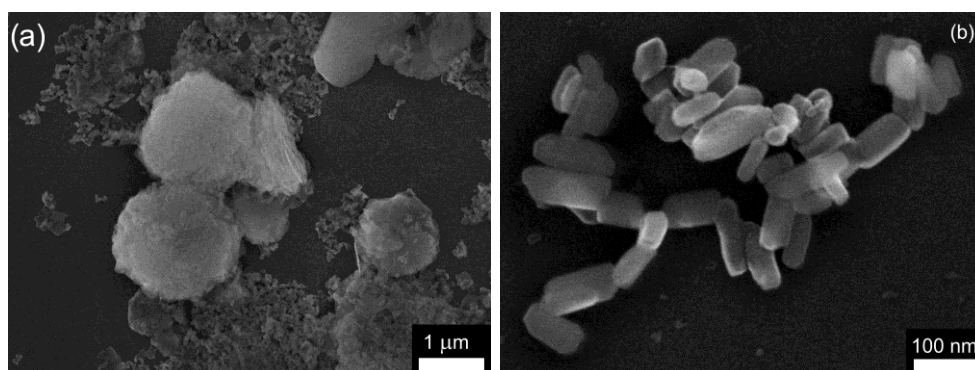
Skenirajućom elektronskom mikroskopijom urađena je analiza morfologije i mikrostrukture svih prahova dobijenih hidrotermalnom sintezom. Rezultati za prah dobijen u autoklavu tip I prikazani na slici 48. Na prikazanim mikrografijama vidi se prisustvo više faza. EDS analiza je potvrdila fazni sastav dobijen rendgenskom difrakcijom. Veliki štapići, dužine veće od 10 μm identifikovani su kao Y(OH)_3 , tamno siva faza sadrži uglavnom Mn_3O_4 . Mala kolumnarna zrna veličine nekoliko nanometara su YMn_2O_5 . U ovim uzorcima, EDS analizom nije lako uočiti YMnO_3 fazu jer je ima malo u uzorku, a i zbog toga što je maskira YMn_2O_5 .





Slika 48. SE mikrografije prahova dobijenih hidrotermalnom sintezom na 200 °C u autoklavu tip I, tokom a) 2 h, b) 4 h, c) 8 h i d) 13 h.

Količina YMn_2O_5 faze u uzorku povećava se sa produžavanjem vremena reakcije, što otežava detektovanje čestica YMnO_3 u sintetisanom prahu. Na slici 49 prikazana je mikrografija praha dobijenog sintezom na 280 °C tokom 6 h u autoklavu tipa II, na kojoj se mogu videti čestice različitih oblika i veličine. Ipak na mikrografijama sa većim uvećanjem (slika 49b) vidi se da u prahu postoje čestice različitog oblika i veličine, ali da preovlađuju kolumnarna zrna tipična za YMn_2O_5 .



Slika 49. SE mikrografija hidrotermalno sintetisanog praha na 280 °C tokom 6 h (autoklav tip II).

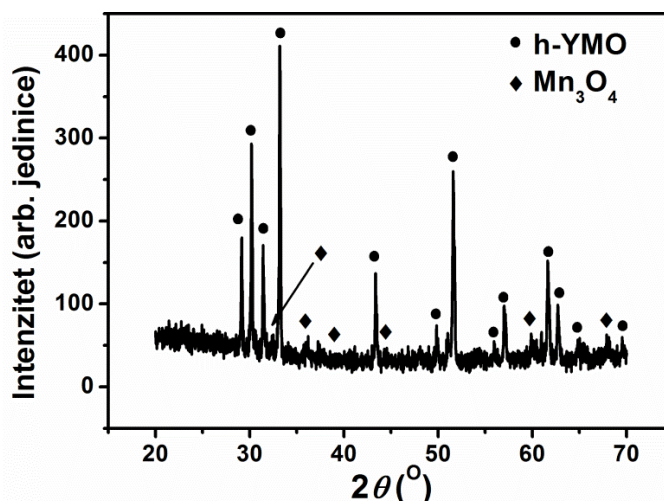
Iako je hidrotermalna sinteza pogodna za odvijanje reakcija na sniženim temperaturama, očigledno je da veliki broj hemijskih vrsta koje su od početka prisutne u ovom reakcionom sistemu nije moguće lako kontrolisati u cilju dobijanja čistog proizvoda itrijum-manganita. Osim broja reaktanata, na rezultate utiče i veoma veliki

broj parametara koji se tiču samog hidrotermalnog procesa, kao što su pH-vrednost, količina materijala u autoklavu itd.

4.2.3. Analiza keramičkih uzoraka dobijenih iz prahova sintetisanih hemijskom metodom iz polimernih prekursora

Prahovi dobijeni PKP metodom i kalcinirani na 900 °C dalje su iskorišćeni za dobijanje keramičkih uzoraka YMnO_3 . Iako se u literaturi susreće ideja da se hemijskim metodama sa blagim temperaturnim tretmanima do 960 °C [82] može dobiti čista rombična faza YMO, to ipak nije slučaj. Kao što je već navedeno, nemoguće je dobiti čistu rombičnu fazu bez prisustva nekih količina h-YMO. Zbog toga je za početnu temperaturu sinterovanja odabrana temperatura od 1300 °C s ciljem da se dobije jednofazni h-YMO bez prisustva YMn_2O_5 . Dobijeni uzorak je označen sa YMO1300.

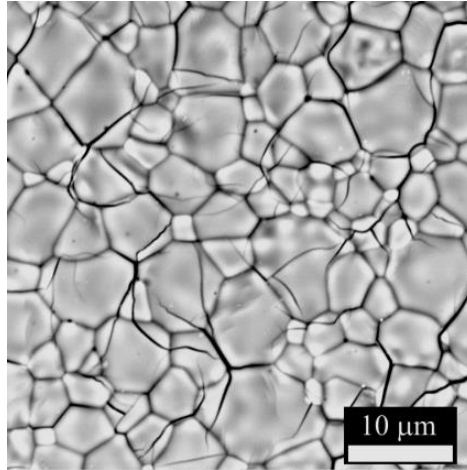
Analizom faznog sastava uzorka YMO1300 na osnovu dobijenog difraktograma (slika 50) utvrđeno je da se u njemu nalazi oko 94 mas.% h-YMO i oko 6 mas.% Mn_3O_4 . Prisustvo ovog oksida mangana može se objasniti hemijskim sastavom polaznog kalcinisanog praha u kome je, kao što je navedeno, bila prisutna i određena količina YMn_2O_5 .



Slika 50. Difraktogram keramičkog uzorka YMO1300.

Analizom faznog dijagrama sistema $\text{MnO}_x - \text{YO}_{1,5}$ i na osnovu ostalih sličnih literaturnih podataka utvrđeno je da je YMn_2O_5 stabilan na temperaturama do ~ 1200 °C

[112, 123, 113]. Iznad ove temperature dolazi do njegovog razlaganja na YMnO_3 , Mn_3O_4 i O_2 . Budući da je temperatura sinterovanja bila $1300\text{ }^\circ\text{C}$, a vreme sinterovanja čak 12 h, verovatno je tokom procesa zagrevanja došlo razlaganja YMn_2O_5 prisutnog u polaznom prahu i formiranja Mn_3O_4 .



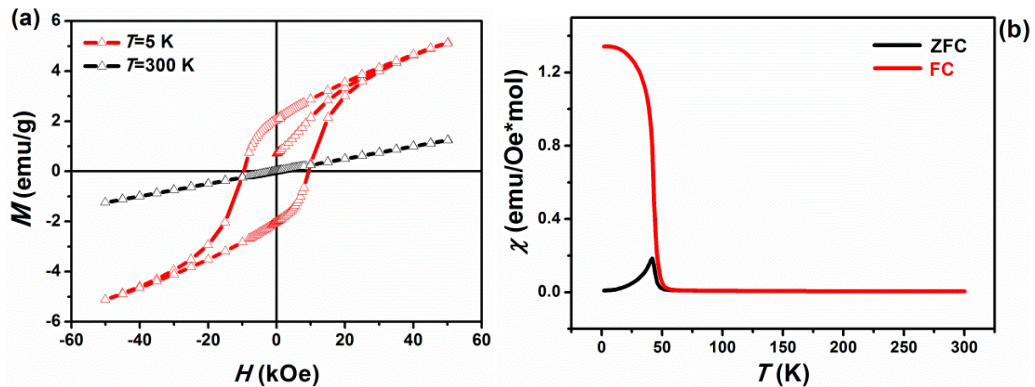
Slika 51. SE-Mikrografije površine keramičkih uzoraka YMO1300.

Mikrostrukturalna svojstva dobijenih keramičkih uzoraka analizirana su skenirajućom elektronskim mikroskopijom, a mikrografije slobodnih površina su prikazane na slici 51. Mikrostrukture ovih keramičkih uzoraka su sačinjene od pločastih zrna različitih veličina, u rasponu od 2 do $20\text{ }\mu\text{m}$. Takođe se vidi prisustvo pukotina, karakterističnih za ovaj materijal. Dobijen materijal je visoke gustine, 93 % od teorijske vrednosti. Imajući u vidu prisustvo sekundarne faze Mn_3O_4 , može se pretpostaviti da je i prisustvo ovog oksida u određenoj meri uticalo na gustinu i poroznost uzoraka.

Dalja karakterizacija sinterovanih uzoraka odnosila se na određivanje molskog odnosa itrijuma i mangana u dobijenim uzorcima, imajući u vidu rezultate rendgenske difrakcije. ICP analizom utvrđeno je da je u uzorku izražen njihov nestehiometrijski odnos i da postoji višak mangana. Izračunat odnos $n(\text{Mn}) / n(\text{Y})$ je 1,39 umesto 1.

Višak mangana u sinterovanim uzorcima koji je prisutan u Mn_3O_4 fazi, trebalo bi da značajno utiče na magnetna svojstva sinterovanih uzoraka, obzirom da je ovaj mešoviti oksid jak ferimagnetni materijal. Izotermalne krive magnetizacije, prikazane na slici 52a, za ovaj uzorak snimljene su na 300 K i 2 K. Kriva snimljena na sobnoj

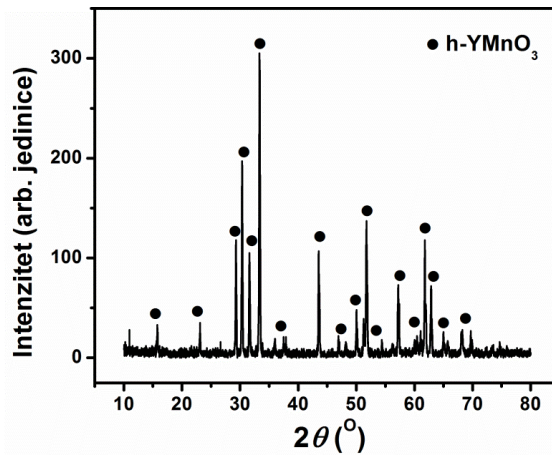
temperaturi pokazuje linearnu zavisnost magnetizacije od primenjenog polja, što je i očekivano jer je na ovoj temperaturi materijal paramagnetik. Kriva snimljena na 2 K pokazuje veoma široku histerezisnu petlju sa vrednošću za koercitivno polje od 9,4 kOe. Prisustvo histerezisa je očekivano jer uzorak sadrži Mn_3O_4 koji je veoma jak ferimagnetni materijal.



Slika 52. Izotermalne krive magnetizacije (a) i krive zavisnosti susceptibilnosti od temperature (b) za uzorke prahova dobijenih PKP metodom i sinterovane na 1300 °C.

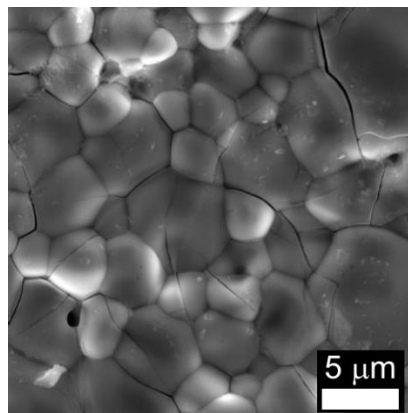
Ako se posmatraju krive termalne evolucije susceptibilnosti (slika 52b) vidi se da se one u velikom području preklapaju. Tek negde oko 70 K (temperatura koja odgovara T_N za h-YMO) dolazi do veoma blagog razdvajanja ove dve krive što uz činjenicu da vrednost magnetizacije na FC krivoj i nakon prolaska kroz maksimum raste sa opadanjem temperature može da ukazuje na prisustvo već pominjanog spinskog staklastog stanja. Ipak, Nelova temperatura, određena sa ove krive iznosi 43 K što je veoma blisko literaturnoj vrednosti za Kirijevu temperaturu Mn_3O_4 [88].

Pošto su temperatura od 1300 °C i dugotrajno vreme sinterovanja doveli do formiranja Mn_3O_4 u keramičkom uzorku, temperatura sinterovanja je povećana na 1400 °C, ali je vreme sinterovanja skraćeno na 2 h. Dobijeni uzorak je označen sa YMO1400.



Slika 53. Difraktogram keramičkog uzorka YMO1400 koji je dobijen sinterovanjem na 1400 °C/2h praha sintetisanog PKP metodom.

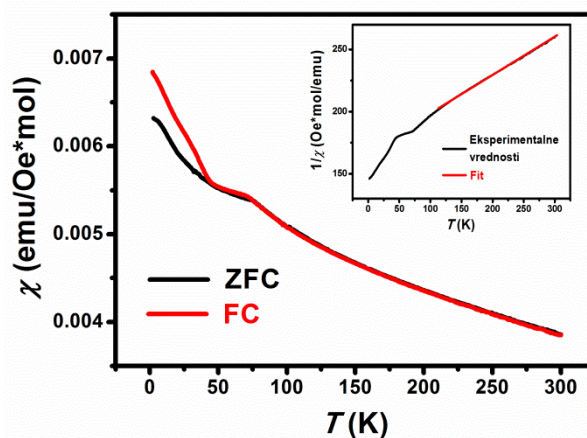
Rezultat rendgenske analize uzorka YMO1400 prikazan je na slici 53, a difraktogram ukazuje na dobro iskristalisani uzorak. Analizom dobijenog difraktograma pikovi se mogu pripisati samo heksagonalnoj fazi YMO uz prisustvo neidentifikovanih slabih refleksija koje verovatno pripadaju nečistoćama (manje od 3 mas.%). Može se zaključiti da u uzorku YMO1400 nema nečistoća koje su karakteristične za itrijum-manganit, kao što su YMn_2O_5 ili Mn_3O_4 . Očigledno je da je povećanje temperature i prvenstveno kraće vreme sinterovanja uticalo na suzbijanje reakcije formiranja Mn_3O_4 . Na osnovu XRD analize polaznih prahova, većinska faza u njima bila je o-YMO, ali je visoka temperatura sinterovanja onemogućila da se ova faza u određenoj koncentraciji zadrži i nakon sinterovanja.



Slika 54. SE-mikrografija slobodne površine keramičkog uzorka YMO1400 koji je dobijen sinterovanjem na 1400 °C/2h praha sintetisanog PKP metodom.

Mikrostrukture slobodnih površina pokazuju prisustvo pukotina i u uzorku YMO1400, kao što je bio slučaj i kod ostalih keramičkih uzoraka. Već je objašnjeno da se ove pukotine javljaju zbog faznog prelaza iz rombične u heksagonalnu fazu, kao i zbog različitog koeficijenta termičkog širenja heksagonalne faze u različitim pravcima u oblasti temperatura između 600 i 1000 °C [114]. Sve strukturne promene koje se javljaju tokom sinterovanja mogu da dovedu do pojave pukotina u keramičkim uzorcima. Gustine uzoraka su 93 % teorijske vrednosti. Zrna su različitog oblika i veličine i na osnovu predstavljenih mikrografije zaključuje se da se kreću u rasponu od nekoliko mikrona do više desetina mikrona.

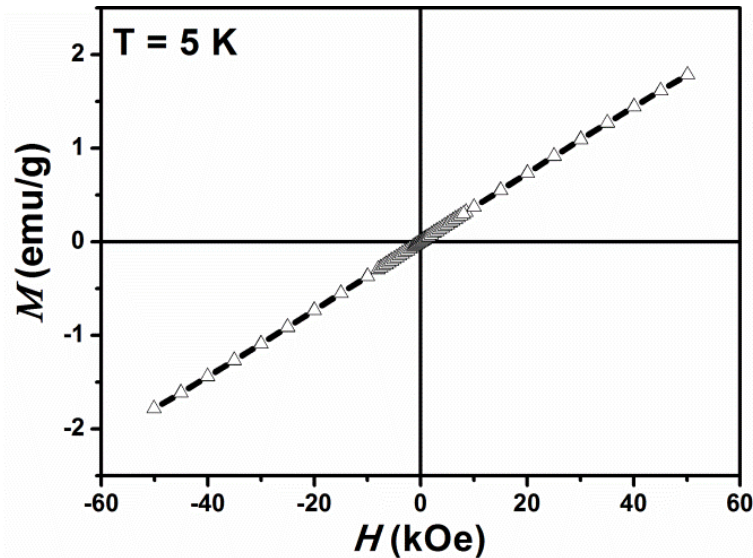
Interesantne rezultate dala su magnetna merenja uzoraka YMO1400. Na slici 55 predstavljena je temperaturna zavisnost magnetizacije uzorka. Kao što je i očekivano, i u ovom uzorku dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivih, uz rast vrednosti magnetizacije na FC krivoj sa smanjenjem temperature. Karakteristično je i da na ovoj krivoj postoje dve prevojne tačke na temperaturama od 73 i 42 K.



Slika 55. Temperaturna zavisnost susceptibilnosti za keramički uzorak YMO1400 koji je dobijen sinterovanjem na 1400 °C / 2h praha sintetisanog PKP metodom. Umetak pokazuje temperaturnu zavisnost recipročne susceptibilnosti.

Kriva zavisnosti recipročne susceptibilnosti od temperature data je na umetku slike 55. Linearni deo krive iznad 120 K, ukazuje na jak antiferomagnetni karakter uzorka YMO1400. Fitovanjem ovog dela krive po jednačini za Kiri-Vajsov zakon mogu se dobiti sledeći parametri: Kiri-Vajsova konstanta -557 K, a $\mu_{\text{eff}} = 5,08 \mu_B$. Blago

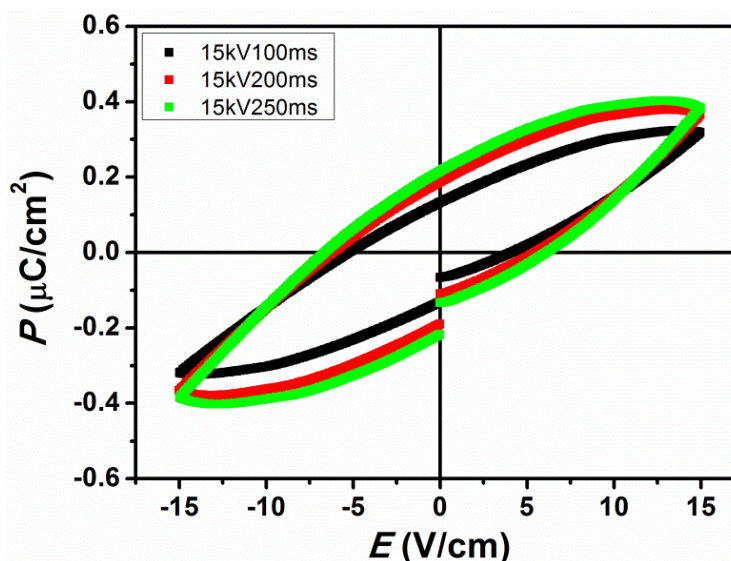
povećanje vrednosti za μ_{eff} u odnosu na teorijsku ($4,9 \mu_{\text{B}}$) moglo bi da bude posledica neznatne količine defekata prisutnih u obliku Mn^{2+} -jona.



Slika 56. Izotermalna kriva magnetizacije keramičkog uzorka YMO1400 koji je dobijen sinterovanjem na $1400\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ praha sintetisanog PKP metodom.

Ipak, može se reći da je sinterovanjem na $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobijen čist antiferomagnetni materijal, što potvrđuje i izotermalna kriva magnetizacije koja je prikazana na slici 56. Vidi se da je zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja linearna u celokupnoj oblasti primenjenih polja..

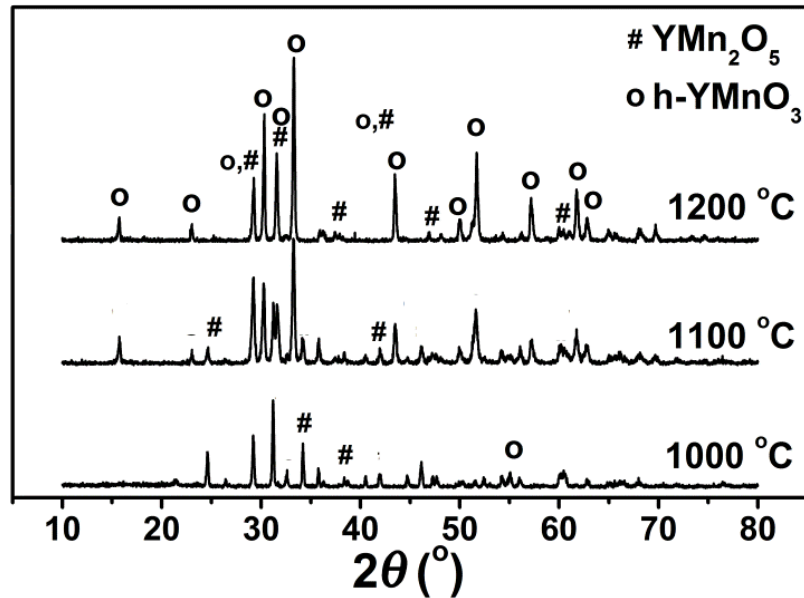
Na slici 57 prikazani su standradni bipolarni histerezisi uzorka sinterovanog na $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vrednosti za remanentnu polarizaciju i koercitivna polja rastu sa povećanjem trajanja naponskog profila i kreću se u oblastima $0,13 - 0,21\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $4,1 - 6,1\text{ kV}/\text{cm}$, redom. Iako se zbog jačine primenjenog napona ne mogu direktno upoređivati sa spark plazma sinterovanim uzorcima predstavljenim u ovoj disertaciji, ova feroelektrična svojstva hemijski sintetisanih keramičkih uzoraka su bliska onima koje je u svom radu predstavio Liu [87].



Slika 57. $P(E)$ histerezisne krive za keramičke uzorke dobijene sinterovanjem hemijski sintetisanih prahova PKP metodom na 1400 °C.

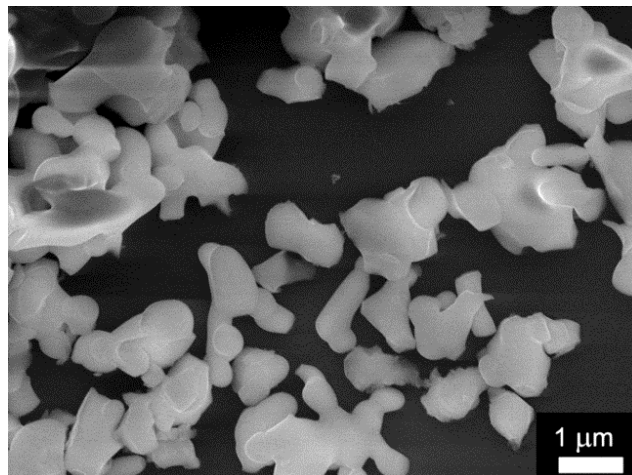
4.2.4. Analiza keramičkih uzoraka dobijenih iz prahova sintetisanih hidrotermalnim postupkom

Nakon hidrotermalnih sinteza u oba tipa autoklava, dobijeni su multikomponentni prahovi. Sinteza u autoklavu tip I kao rezultat dala je YMnO_3 , YMn_2O_5 , Mn_3O_4 i $\text{Y}(\text{OH})_3$, dok je prah dobijen u autoklavu tip II sadržavao YMnO_3 , YMn_2O_5 i $\text{Y}(\text{OH})_3$. Obe navedene smeše su zatim podvrgnute procesu kalcinacije na različitim temperaturama 1000 – 1200 °C u trajanju od 2 h. Zaključeno je da je kalcinacijom praha YMO_2 na 1200 °C tokom 2 h dobijen jednofazni h- YMnO_3 dok je nakon kalcinacije na nižim temperaturama od 1000 i 1100 °C dobijena je smeša h-YMO i YMn_2O_5 . To znači da je s tačke gledišta energetske efikasnosti hidrotermalna sinteza uz kalcinaciju na 1200 °C bolja od klasične sinteze u čvrstom stanju, koja može da traje i po nekoliko dana jer podrazumeva više koraka zagrevanja, mlevenja i ponovnog zagrevanja na temperaturama iznad 1200 °C. Efikasnija je i od drugih predloženih hidrotermalnih sinteza koje se odvijaju na 350 °C u trajanju od 48 h. Difraktogrami kalciniranih prahova dobijenih iz početnog praha YMO_2 prikazani su na slici 58.



Slika 58. Difraktogrami prahova dobijenih hidrotermalnim postupkom (200 °C, 2 h) i kalciniranih na temperaturama 1000 – 1200 °C tokom 2 h.

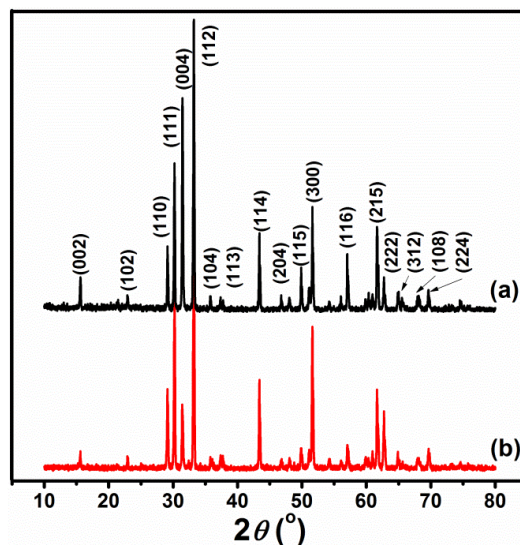
Na slici 59 prikazana je mikrografija praha koji je sintetisan hidrotermalnim putem (YMO₂) a, zatim i kalcinisan na 1200°C tokom 2 h. Sa prikazane mikrografije vidi se da su primarne čestice YMO submikronske veličine, i da dolazi do njihove aglomeracije i stvaranja skupova od nekoliko čestica.



Slika 59. SE mikrografija kalcinisanog YMO praha koji je dobijen hidrotermalnom sintezom na 200 °C/ 2 h (autoklav tip I).

Iako je potvrđeno da se kalcinisanjem dobija jednofazni prah koji se dalje može sinterovati, izvršeno je i direktno sinterovanje svih prahova sintetisanih hidrotermalnom sintezom na 200 i 280 °C bez prethodnog procesa kalcinacije. Uslovi sinterovanja određeni su na osnovu dilatometrijskih merenja koja su pokazala da u temperaturnoj oblasti od 1100 do 1400 °C dolazi do intenzivnog skupljanja, što je ukazalo na to da dodatno povećanje temperature sinterovanja ne bi značajno doprinelo poboljšanju svojstava keramičkog materijala. Odabrani uslovi sinterovanja su 1400 °C tokom 2h.

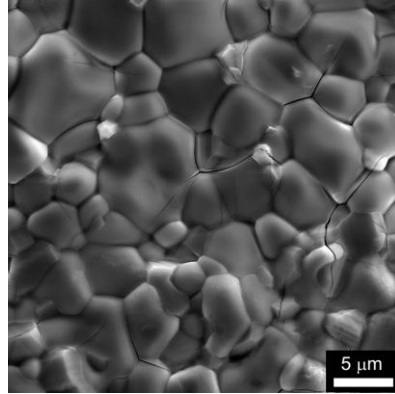
Difraktogrami ovako sinterovanih prahova (slika 60) ukazuju na to da se nezavisno od istorije hidrotermalne sinteze dobijaju jednofazni keramički materijali u vidu h-YMO, pa se može zaključiti da povećanje temperature hidrotermalne sinteze sa 200 na 280 °C ni na koji način ne doprinosi sintezi YMO. U tom smislu kao optimalni parametri za sintezu keramike itrijum-manganita mogu se predložiti hidrotermalna sinteza praha na 200 °C, pri čemu je sledeći korak sinterovanje na 1400 °C tokom 2 h, bez prethodne kalcinacije praha. Upoređujući sa drugim načinima sinteze predloženi metod se može predstaviti kao najbolji i u pogledu energetske efikasnosti.



Slika 60. Difraktogrami keramičkih uzoraka $YMnO_3$ sinterovanih na 1400 °C, 2 h dobijenih iz nekalciniranih prahova sintetisanih na a) 280 °C, 6 h i b) 200 °C, 2 h.

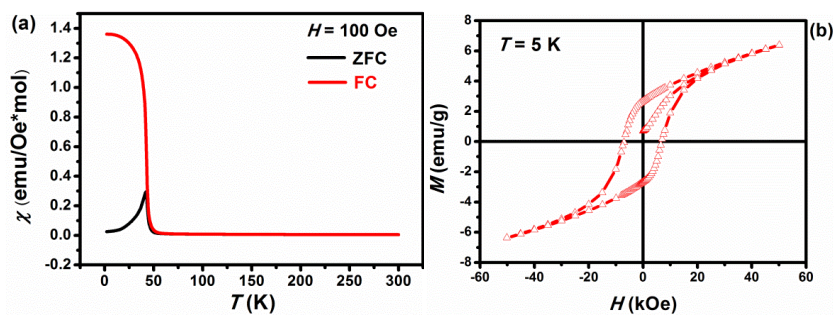
Izmerene gustine keramičkih uzoraka dobijenih sinterovanjem na 1400 °C tokom 2 h su 95 % od teorijske vrednosti. Na slici 61 prikazana je SEM mikrografija sa koje se može zaključiti da se radi o veoma gustoj strukturi sa zrnima različite veličine do

10 μm . Ona predstavlja karakterističnu sliku površine sinterovanih uzoraka YMO na kojoj su vidljive intra i intergranularne pukotine što je već pominjano i u ovoj disertaciji i kod nekoliko drugih autora [77, 118].



Slika 61. SE mikrografija keramičkog uzorka YMO sinterovanog na 1400 °C tokom 2 h dobijenog iz nekalcinisanog praha sintetisanog na 200 °C, 2 h.

Rezultati merenja magnetnih svojstava keramičkih YMO uzoraka prikazani su na slici 62. Sa krivih koje pokazuju temperaturnu zavisnosti susceptibilnosti (slika 62a) se vidi da sa snižavanjem temperature dolazi do račvanja ZFC i FC krive i pojave maksimuma na temperaturi $T_N = 43$ K, nakon čega susceptibilnost ponovo raste. Ova pojava ukazuje na pojavu magnetnog prelaza (fero ili ferimagnetnog) na nižim temperaturama ili pojavu spinskog staklastog stanja. Određena Nelova temperatura od 43 K je znatno niža od vrednosti temperature magnetnog prelaza za h-YMO koja se sreće u literaturi, a koja ima vrednost oko 70 K.

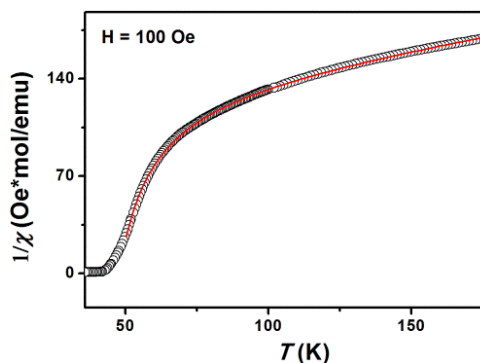


Slika 62. Magnetna svojstva uzorka YMnO_3 dobijenog sinterovanjem hidrotermalno sintetisanog praha na 1400 °C / 2 h (autoklav tipa I): a) Temperaturna zavisnost susceptibilnosti; b) $M(H)$ kriva istog uzorka.

Na slici 62b prikazana je kriva $M(H)$ kriva merena na 5 K. Njen izgled, tj. prisustvo histerezisne petlje, takođe ukazuje na to da u uzorku postoji i neka feromagnetna ili ferimagnetna faza. Oba efekta zapažena u našim sinterovanim uzorcima, tj. sniženje temperature magnetnog prelaza kao i pojava histerezisa već su viđeni u literaturi [84, 90,83]. Obično su ove pojave uočavane kod nanoprahova i povezivane su ili sa malom veličinom čestica [79, 84, 90, 83] ili uticajem slabe feromagnetne površinske faze. U ovom smislu YMO nanočestice su posmatrane kao jezgro-ljuska (core-shell) strukture koje se sastoje antiferomagnetnog jezgra i feromagnetne ljuske. Prema Žengu (*Zheng*) i saradnicima kada su u pitanju nanočestice sa antiferomagnetnim jezgrom, očekuje se da spinovi atoma sa površine (tj. iz ljuske) dominiraju magnetnim svojstvima [90]. Osim sa veličinom zrna, kao što je navedeno, feromagnetna svojstva u antiferomagnetnim materijalima u literaturi se povezuju i sa nestehiometrijom [77].

Prema rezultatima ICP analize u sinterovanom uzorku izražena je katjonska nestehiometrija: odnos Mn i Y bio je 1,15 umesto 1. Ova nestehiometrija može da bude uzrok velike razlike između teorijskih i izmerenih vrednosti za magnetna svojstva u analiziranom keramičkom uzorku. U literaturi se mogu naći primeri auto-dopiranja $YMnO_3$ manganom gde povećanje koncentracije mangana dovodi do pojave histerezisa. Čen i koautori su publikovali rezultate slične našima za istu vrednost viška mangana [77].

Uzimajući u obzir uzorke sintetisane PKP metodom, moglo bi se pretpostaviti da i u uzorcima dobijenim sinterovanjem hidrotermalno sintetisanih prahova ima nečistoća prisutnih u obliku ferimagnetnog Mn_3O_4 . Ipak ni rendgenska difrakcija ni skenirajuća elektronska mikroskopija nisu ukazale na prisustvo Mn_3O_4 u uzorku. S druge strane izražena nestehiometrija se ne može isključiti kao mogućnost. Posebno imajući u vidu rad Čena i saradnika koji su pokazali da upravo povećanje koncentracije mangana dovodi do snižavanja T_N i da je u uzorcima h-YMO u kojima je višak mangana bio 15 %, Nelova temperatura bila 42 K. U svakom slučaju, ovakvo ponašanje itrijum-manganita i uticaj viška mangana na njegova svojstva treba dodatno ispitati.



Slika 63. Temperaturna zavisnost recipročne susceptibilnosti za keramički uzorak dobijen sinterovanjem na 1400 °C hidrotermalno sintetisanog praha u autoklavu tipa I: eksperimentalna kriva (otvoreni simboli) i fitovana kriva (crvena linija).

Na slici 63 prikazana je kriva zavisnosti recipročne magnetizacije od temperature, $\chi^{-1}(T)$, za keramički uzorak sinterovan na 1400 °C hidrotermalno sintetisanog praha u autoklavu tipa I. Kako bi se bolje protumačili rezultati i objasnilo poreklo ovakvog magnetnog ponašanja (slika 63), eksperimentalni podaci su fitovani hiperboličnom funkcijom (jednačina 13). Ova funkcija je tipična za ferimagnetna svojstva i pokazala je izuzetno poklapanje sa našim eksperimentalnim rezultatima.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_1}{C_{eff}} - \frac{\xi}{T - \theta_2} \quad (13),$$

gde θ_1 , C_{eff} , ξ i θ_2 predstavljaju parametar fitovanja. Izračunati parametri fitovanja za predstavljene uzorke iznose: $\theta_1 = -573$ K, $C_{eff} = 5,13 \cdot 10^{-5}$, $\xi = 1,70 \cdot 10^8$, $\theta_2 = 32,8$ K. Negativna vrednost za parametar θ_1 govori o predominantnim antiferomagnetnim interakcijama u uzorku. Relativne količine Mn^{2+} i Mn^{3+} -jona u uzorku izračunate su korišćenjem parametara dobijenih fitovanjem po jednačini 13 i uzimajući u obzir uslov o elektroneutralnosti (jednačina 14).

$$C_{eff} = \frac{N_0 \mu_0 g^2 \mu_B^2}{3k_B} [C_{Mn^{2+}} (S_{Mn^{2+}} (S_{Mn^{2+}} + 1)) + C_{Mn^{3+}} (S_{Mn^{3+}} (S_{Mn^{3+}} + 1))] \quad (14)$$

gde su N_0 Avogadrova (Avogadro) konstanta, μ_0 permeabilnost vakuuma, g Landeov (Landé) faktor, μ_B Borov (Bohr) magneton, $S(Mn^{2+}$ ili $Mn^{3+})$ su spinski kvantni brojevi

za Mn^{2+} i Mn^{3+} -jone, $C(\text{Mn}^{2+}$ ili $\text{Mn}^{3+})$ su relativne koncentracije Mn^{2+} i Mn^{3+} -jona i k_B Bolcmanova (*Boltzman*) konstanta.

Treba istaći da u uzorku očigledno postoji i ferimagnetno uređenje. Prisustvo ferimagnetnog ponašanja u h- YMnO_3 prvi put je objavio Kumar Svami (*Kumar Swamy*) sa saradnicima 2015. godine [118]. On je dao moguće objašnjenje prelaza iz paramagnetne u ferimagnetnu fazu, po kome, na temperaturama ispod 50 K, usled kantovanja spinova Mn^{3+} -jona za određeni ugao dolazi do narušavanja antiferomagnetnog uređenja i pojave ferimagnetnih interakcija među Mn^{3+} -jonima.

Na osnovu izračunatih koncentracija Mn^{2+} i Mn^{3+} možemo predložiti formulu jedinjenja sintetisanog kao $\text{YMn}_{1,152}\text{O}_3$ što je u dobrom slaganju sa rezultatima ICP-a, što dodatno potvrđuje pretpostavko o ferimagnetnim interakcijama u sinterovanim uzorcima.

5. Zaključak

Cilj ove doktorske disertacije bio je optimizacija sinteze materijala na bazi itrijum-manganita mehanohemijskom i hemijskim metodama, kako bi se dobio jednofazni antiferomagnetni materijal zadovoljavajućih mikrostrukturnih i feroelektričnih svojstava.

Mehanohemijska sinteza vršena je iz ekvimolarne smeše Y_2O_3 i Mn_2O_3 mlevenjem u kugličnom planetarnom mlinu tokom vremenskog perioda od 60 – 240 min. Ispitivan je uticaj vremena mlevenja na tok hemijske reakcije između ova dva oksida. Polikristalni proizvodi identifikovani su rendgenskom difrakcijom. Ispitivana su i magnetna svojstva dobijenih proizvoda. Na osnovu rezultata mogu se izvesti zaključci:

- U sistemu dolazi do mehanohemijske reakcije: $Y_2O_3 + Mn_2O_3 \rightarrow 2YMnO_3$.
- Reakcija započinje tokom mlevenja od 60 min, nakon čega u sistemu počinje da se formira itrijum-manganita, ali su i dalje prisutni polazni oksidi.
- Vreme dovoljno da se reakcije izvede u potpunosti je 240 min.
- Mehanohemijskom reakcijom je sintetisana metastabilna rombična faza $YMnO_3$. Budući da se ova faza uvek dobija dugotrajnim termičkim tretmanima na visokim pritiscima i visokim temperaturama, sa energetske tačke gledišta mehanohemijska sinteza $o\text{-}YMnO_3$ je znatno povoljnija.
- Mlevenje duže od 240 min može se posmatrati kao mehanička aktivacija sintetisanog $o\text{-}YMO$. Među jednofaznim prahovima najsitnije čestice i najužu raspodelu veličina čestica imaju prahovi mleveni 240 min, dok duže mlevenje dovodi do intenzivnog rasta čestica i pojave agregata i aglomerata.
- Na niskim temperaturama, $T = 5$ K, odgovarajuće $M(H)$ krive svih jednofaznih prahova pokazuju uzak magnetni histerezis koji je posledica postojanja Mn^{4+} -jona u sistemu usled oksidacije Mn^{3+} -jona. Prisustvo Mn^{4+} -jona dovodi do narušavanja antiferomagnetnog uređenja spinova u $o\text{-}YMO$, što dovodi do pojave spinskog staklastog stanja u uzorcima.
- Linearnim fitovanjem krive temperaturne zavisnosti recipročne susceptibilnosti po Kiri – Vajsovom zakonu, dobijaju se vrednosti za Nelovu temperaturu i efektivni

magnetni momenat pojedinačnih uzoraka. Za uzorak mleven 240 min ove vrednosti su $T_N = 42$ K, a $\mu_{\text{eff}} = 4,57$ što ukazuje na minimalnu količinu defekata u vidu Mn^{4+} . Produžavanje vremena mlevenja unosi dodatne defekte u sistem pa su ove vrednosti nešto drugačije u odnosu na teorijske za uzorke mlevene 360 i 720 min.

- Konvencionalno sinterovanje mehanohemijski sintetisanih prahova rađeno je na tri temperature: 900, 900 / 1100 (dvostepeno sinterovanje) i na 1400 °C. Sinterovanjem na 900 °C dobijaju se uzorci koji po faznom sastavu predstavljaju smešu o-YMO i h-YMO, ali sa veoma malim gustinama, ispod 60 % teorijske vrednosti. Uzorci dobijeni dvostepenim sinterovanjem imali su nešto veće gustine, uz promenu faznog sastava u odnosu na uzorke sinterovane na 900 °C. Utvrđeno je da u ovim uzorcima osim h-YMnO₃ postoji i određena količina YMn₂O₅. Uzorci sinterovani na 1400 °C su jednofazni, po sastavu h-YMO.

- Nezavisno od faznog sastava polaznih prahova svi uzorci keramike sinterovani na isti način imaju isti fazni sastav, ali sa različitim masenim udelom pojedinih faza. Može se zaključiti da je mala količina polaznih oksida Y₂O₃ i Mn₂O₃, koji su postojali u prekursorskim prahovima mlevenim 60 i 120 min, tokom termičkih tretmana izreagovala klasičnom reakcijom u čvrstom stanju.

- Uzorci keramike dobijeni sinterovanjem mehanohemijski sintetisanih prahova, nezavisno od uslova sinterovanja, imaju slične mikrostrukturne karakteristike, tj. mikronska i submikronska zrna različite veličine i oblika, sa izraženim inter- i intragranularnim pukotinama. Ove pukotine su posledica faznih transformacija i promene zapremine jedinične ćelije tokom zagrevanja, kao i anizotropije koeficijenta termičkog širenja.

- Magnetna svojstva ovih uzoraka u skladu su sa njihovim faznim sastavom. Male količine Mn⁴⁺-jona (u sastavu YMn₂O₅) u dvostepeno sinterovanim uzorcima dovode do pojave uskog magnetnog histerezisa i spinskog staklastog stanja i u ovim uzorcima. Ipak, negativne vrednosti Kiri-Vajsove konstante ukazuju na antiferomagnetna svojstva dobijenih uzoraka. Osim toga, i vrednosti za T_N i μ_{eff} su bliske literaturnim vrednostima za h-YMO. Magnetna svojstva uzoraka YMO keramike sinterovane na 1400 °C, takođe ukazuju na prisustvo Mn⁴⁺-jona u strukturi. Budući da u uzorcima nema YMn₂O₅, zaključuje se da su Mn⁴⁺-joni posledica prisustva defekata u strukturi koji su nastali tokom mehanohemijske aktivacije jednofaznih prahova i da tokom termičkog tretmana

nije došlo do njihove anihilacije. Veća količina ovih defekata prisutna je u duže mlevenim prahovima, pa je u tom smislu i prisustvo Mn^{4+} -jona izraženije u keramičkim uzorcima dobijenim iz duže mlevenih prahova.

- Spark plazma sinterovanje na 1100 °C, uz kasniji termički tretman na 1200 °C, primenjeno je na jednofazni prah YMO360. Iako je polazni prah bio o-YMnO₃, u faznom sastavu keramike prisutni su h-YMO i Mn₃O₄. Redukciona atmosfera prilikom procesa sinterovanja pogodovala je stvaranju ovog oksida mangana. Ovi keramički uzorci imaju najveću gustinu i najmanju količinu pukotina u poređenju sa svim ostalim sinterovanim uzorcima.

Hemijska sinteza prahova na bazi YMO urađena je na dva načina: metodom iz polimernih prekursora i hidrotermalnom metodom. Optimalna temperatura kalcinacije prahova dobijenih iz citratnih prekursora je 900 °C, kada u fazni sastav kalcinisanog praha ulaze o-YMnO₃, h-YMnO₃ i YMn₂O₅, što je osim rendgenskom difrakcijom potvrđeno i transmisijom elektronskom mikroskopijom. Veličina čestica ovog praha je ispod 100 nm. Prisustvo Mn^{4+} -jona, koje dovodi do spinskog staklastog stanja, u dobijenim uzorcima potvrđeno je i merenjem njihovih magnetnih svojstava. Na to ukazuje pojava uskog magnetnog histerezisa, snižavanje vrednosti za μ_{eff} kao i račvanje dve krive temperaturne zavisnosti magnetizacije snimanih u ZFC i FC režimu.

- Kalcinirani prahovi su sinterovani na 1300 i 1400 °C. Keramički uzorci dobijeni na 1300 °C u svom faznom sastavu sadrže i Mn₃O₄ koji je nastao termičkim razlaganjem YMn₂O₅ iz sinterovanog praha. Prisustvo Mn₃O₄ odrazilo se na magnetna svojstva keramičkog uzorka kod koga su preovladala ferimagnetna svojstva.

- Sinterovanjem na 1400 °C dobijen je čist jednofazni keramički materijal h-YMnO₃. Magnetna merenja izvršena na ovim uzorcima su pokazala da je zavisnost magnetizacije od spoljašnjeg magnetnog polja linearna u celokupnoj oblasti primenjenih polja, što potvrđuje antiferomagnetna svojstva dobijenog materijala. Feroelektrična merenja ovog uzorka su pokazala da su dobijeni histerezisi slabo zasićeni i da postoji značajna provodna komponenta. Remanentna polarizacija je iznosila 0,21 $\mu\text{C cm}^{-2}$, a koercitivno polje 6,0 kV cm^{-1} . Obe vrednosti su za jedan do dva reda veličine veće od vrednosti polarizacije i koercitivnog polja kod uzoraka dobijenih spark plazma sinterovanjem mehanohemijski sintetisanih uzoraka.

- Hidrotermalna sinteza prahova u standardnom autoklavu i mikrotalasno potpomognuta hidrotermalna sinteza kao proizvod reakcije nisu dale čiste prahove na bazi itrijum-manganita, već smeše različitih jedinjenja. Čisti jednofazni nanoprahovi $h\text{-YMnO}_3$ su dobijeni kombinacijom hidrotermalne sinteze i naknadnog termičkog tretmana: 200 °C tokom 2 h u autoklavu uz sinterovanje na 1400 °C. Ovaj metod je energetski efikasniji u odnosu na druge uobičajene metode sinteze jer faza kalcinacije sintetisanih prahova može da se preskoči. Dobijeni keramički uzorci nisu stehiometrijski, tj. imaju višak Mn od oko 15 % koji je najverovatnije uzrok pojave ferimagnetnog odziva u jednofaznoj keramici.

Najvažniji zaključak ovog istraživanja jeste da se čista metastabilna faza rombičnog itrijum-manganita može dobiti mehanohemijском sintezom iz Y_2O_3 i Mn_2O_3 tokom mlevenja od 240 minuta u visokoenergetskom mlinu. Sinterovanjem prahova rombične faze ne može se zadržati isti sastav, već se uvek dobijaju smeše oksida na bazi Y–Mn – O ili čist heksagonalni itrijum-manganit.

Pokazano je da je najoptimalnija temperatura sinterovanja 1400 °C za sve sintetisane prahove. Keramika sa najboljim magnetnim i feroelektričnim svojstvima je dobijena sinterovanjem hemijski sintetisanih prahova iz polimernih prekursora na temperaturi od 1400 °C u trajanju od 2 h. Zaključeno je da se, nezavisno od metode sinteze prahova, defekti lako uvode u sistem i modifikuju magnetna svojstva delimičnim narušavanjem antiferomagnetnog uređenja spinova i da je nemoguće izbeći formiranje pukotina unutar uzoraka. Na osnovu analize magnetnih svojstava jednofaznih keramičkih uzoraka heksagonalnog itrijum-manganita, koji su dobijeni sinterovanjem hidrotermalno sintetisanih prahova, ponuđeno je objašnjenje za poreklo ferimagnetnog odziva u njima. Po predloženom objašnjenju, u ovom uzorku dolazi do pojave samodopiranja manganom, usled čega se javlja otklon spinova za određeni ugao i narušava antiferomagnetno uređenje u sistemu. Sve predložene metode sinteze su energetski povoljnije od klasičnih reakcija u čvrstom stanju.

6. Literatura

1. N.A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6694.
2. N.A. Spaldin, .W. Cheong, R. Ramesh, Multiferroics: Past, present, and future, *Phys. Today* (2010).
3. H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics*, **162** (1994) 317.
4. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, **426** (2003) 55.
5. L.W. Martin, S.P. Crane, Y.H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 434220.
6. G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, Ferroelectromagnets, *Sov. Phys. Usp.*, **25** (1982) 475.
7. M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R123.
8. D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*, **2** (2009) 20.
9. B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to Magnetic materials, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009)
10. N. A. Spaldin, Magnetic Materials, Fundamentals and Applications, Cambridge University press, New York (2011)
11. C.M.Hurd, Varieties of magnetic order in solids, *Contemp. Phys.*, **23** (1998) 469.
12. W.D. Callister, Fundamentals of Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA
13. C. Kittel, „Uvod u fiziku čvrstog stanja“, Savremena administracija, Beograd 1970
14. Blundell S., Magnetism in condensed matter, Oxford University Press, New York, USA (2001).

15. C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, Neutron Diffraction and Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances, *Phys. Rev.*, **83** (1951) 333.
16. Coey J.M.D, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University press, New York, USA (2009).
17. P.W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction, *Phys. Rev.* **79** (1950) 350.
18. K. Binder, R.P. Young, Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions, *Rev. Mod. Phys.* , **58** (1986) 801.
19. G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 797.
20. L. Takacs, M. Carey Lea, the first mechanochemist, *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 4987.
21. V. V. Boldyrev, Mechanochemistry and mechanical activation of solids, *Russ. Chem. Rev.*, **75** (3) 177.
22. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F.J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7571.
23. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2007, <http://old.iupac.org/goldbook/MT07141.pdf>
24. I. J. Lin, S. Nadiv, Review of the Phase Transformation and Synthesis of Inorganic Solids Obtained by Mechanical Treatment (Mechanochemical Reactions), *Mat. Sci. Eng.*, **39** (1979) 193
25. Q. Zhang, F. Saito, A review on mechanochemical syntheses of functional materials, *Adv. Powder Technol.*, **23** (2012) 523.
26. Marinković Stanojević Z, „Uticaj mehaničke aktivacije polaznih oksida na strukturu i svojstva spinela ZnCr₂O₄” , doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2007).
27. Tkačova K., Mechanical Activation of minerals, Elsevier, Amsterdam, (1989)
28. E. Boldyreva, Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different?, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7719.

29. L. Takacs, Mechanochemistry and the Other Branches of Chemistry: Similarities and Differences, *Acta Phys. Pol. A*, **121** (2012) 711.
30. S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J. W. Steedk, D.C. Waddelli, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 413.
31. W. Jones, M.D. Eddleston, Introductory Lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.*, **170** (2014) 9.
32. L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, Progress in synthesis of ferroelectricceramic materials via high-energy mechanochemical technique, *Prog.Mater. Sci.*, **53** (2008) 207.
33. C. F. Burmeister, A. Kwade, Process engineering with planetary ball mills, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7660.
34. K. Vojisavljević, „Modifikacija strukture i svojstava cink-oksida indukovana mehaničkom aktivacijom“, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2010)
35. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog.Mater Sci.* **46** (2001) 1.
36. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products, *Nuovo Cimento*, **13** (1991) 459.
37. V.Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K.-D. Beckerbe, P. Heitjans, Mechanochemical reactions and syntheses of oxides, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7507 .
38. B.D. Stojanović, Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure, *J Mater. Process. Tech.* **143–144** (2003) 78.
39. M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman and K. Salama, „Solution-derived textured oxide thin films – a review“, *Supercond. Sci. Technol.*, **19** (2006) R1-R2.
40. R.W.Schwartz, T. Schneller and R. Waser, „Chemical solution deposition of electronic oxide films“, *C. R. Chimie*, **7** (2004) 433.
41. M. Pechini, U. S. Patent No 3.330.697 (1967)

42. M. Počuča, G. Branković, Z. Branković, D. Vasiljević–Radović, D. Poleti, „Optimization of processing parameters for preparation of LaNiO₃ thin films from the citrate precursors“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 1083.
43. S. Sakka edited by „Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications“, vol. I, Kluwer Academic Publishers (2005).
44. K.M. Đuriš, Sinteza i karakterizacija nedopiranog i Ca, Sr-dopiranog LaMnO₃ dobijenog postupkom polimerizacije iz citratnog prekursora, Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2008).
45. A. Rabenau, The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 1026.
46. D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 1297.
47. G. Demazeau, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials, *J. Mater. Sci.*, **43** (2008) 2104.
48. D.T. Luković Golić, „Solvotermalna sinteza cink-oksida sa kontrolisanom veličinom čestica na nano i mikro skali“, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2013).
49. J. N. Lalena, D.A. Cleary, E.E. Carpenter and N.F. Dean, Inorganic materials synthesis and fabrication, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2008)
50. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials* **7** (2014) 2833.
51. S.E. Park, J.S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jung, J. S. Hwang, Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials, *Catal. Surv. Asia*, **8**, (2004) 91.
52. D.I. Khomskii, Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity, *J. Magn. Magn. Mater.*, **306** (2006) 1.
53. W. Prellier, M. P Singh, P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) R803–R832.
54. C. Moure, D. Gutierrez, O. Peña, P. Duran, Structural Characterization of YM_xMn_{1-x}O₃ (M = Cu, Ni, Co) Perovskites, *J. Solid State Chem.*, **163** (2002) 377.

-
55. Jiang, L.Q., Guo, J.K., Liu, H.B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P. and Li, C.H., „Prediction of lattice constant in cubic perovskites”, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, (2006) 1531.
 56. J.B. Goodenough, Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites, *Rep. Prog. Phys.*, **67** (2004) 1915.
 57. H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, E.F. Forrat, On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium, *Acta Cryst.*, **16** (1963) 957.
 58. J.A. Alonso, M.J. Martínez -Lope, M.T. Casais, M.T. Fernández-Díaz, Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO₆ Octahedra in RMnO₃ Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study, *Inorg. Chem.*, **39** (2000) 917.
 59. T. Katsufuji, M. Masaki, A. Machida, M. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, H. Takagi, Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO₃ (R=Y, Lu, and Sc) and the effect of doping, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 134434.
 60. J. S. Zhou, J.B. Goodenough, J.M. Gallardo-Amores, E. Morán, M.A. Alario-Franco, R. Caudillo, Hexagonal versus perovskite phase of manganite RMnO₃ (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 014422.
 61. A.K. Singh, S. Patnaik, S.D. Kaushik, V. Siruguri, Dominance of magnetoelastic coupling in multiferroic hexagonal YMnO₃, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 184406.
 62. Y. Aikawa, T. Katsufuji, T. Arima, K. Kato, Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal YMnO₃, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 184418.
 63. A. Filippetti, N.A. Hill, Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites, *Phys. Rev. B.*, **65** (2002) 195120.
 64. B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin, The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃, *Nat. Mater.*, **3** (2004) 164.
 65. C.N. Rao, C.N. Serrao, New routes to multiferroics, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 4931.

-
66. C. A.F. Vaz, J.Hoffman, C.H. Ahn, R. Ramesh, Magnetolectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 2900.
67. N. Jiang, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, X. Zhang, Applying a new interatomic potential for the modelling of hexagonal and orthorhombic YMnO₃, *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 4787.
68. J.E. Medvedeva, V.I. Anisimov, M.A. Korotin, O.N. Mryasov, A.J. Freeman, The effect of Coulomb correlation and magnetic ordering on the electronic structure of two hexagonal phases of ferroelectromagnetic YMnO₃, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 4947.
69. V.E. Wood, A.E. Austin, E.W. Collings, K.C. Brog, Magnetic properties of heavy-rare-earth orthomanganites, *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973) 859.
70. I. Filipović, S. Lipanović, „Opća i anorganska kemija I i II dio“, Školska knjiga, Zagreb (1984)
71. J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár, Mixed-valence manganites, *Adv. Phys.*, **48** (1999) 167.
72. S. Quezel, J. Rossat-Mignod, E.F. Bertaut, magnetic structure of rare earth orthomanganites – 1. YMnO₃, *Solid State Commun.*, **14** (1974) 941.
73. A. Munoz, J.A. Alonso, M.T. Casais, M.J. Martinez-Lope, J.L. Martinez, M.T. Fernandez-Diaz, The magnetic structure of YMnO₃ perovskite revisited, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 3285.
74. M.N Rao, N. Kaur, S.L. Chaplot, N.K. Gaur, R.K. Singh, Lattice dynamics of orthorhombic perovskite yttrium manganite, YMnO₃, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 355402.
75. Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu, Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO₃, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 2623.
76. M.N. Iliev, H.G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, A. Hamed, R.L. Meng, C.W. Chu, Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO₃: Experiment and lattice-dynamical calculations, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 2488.

77. W.R. Chen, F.C. Zhang, J. Miao, B. Xu, L.X. Cao, X.G. Qiu, B.R. Zhao, Magnetic properties of the self-doped yttrium manganites $YMn_{1+x}O_3$, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) 8029.
78. M. Tomczyk, A.M.O.R. Senos, I.M. Reaney, P.M. Vilarinho, Reduction of microcracking in $YMnO_3$ ceramics by Ti substitution, *Scripta Mater.* **67** (2012) 427.
79. M.F. Zhang, J.M. Liu, Z.G. Liu, Microstructural characterization of nanosized $YMnO_3$ powders: the size effect, *Appl. Phys. A*, **79** (2004) 1753.
80. D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Leeb, J.G. Park, V.P. Glazkov, B.N. Savenko, High-Pressure Effect on the Crystal and Magnetic Structures of the Frustrated Antiferromagnet $YMnO_3$, *JETP Lett.*, **82** (2005) 193.
81. M.C. Sekhar, N.V. Prasad, Dielectric, Impedance, Magnetic and Magnetoelectric Measurements on $YMnO_3$, *Ferroelectrics*, **345** (2006) 45.
82. B. Fu, W. Huebner, M.F. Trubelja, V.S. Stubican, Synthesis and properties of strontium-doped yttrium manganite, *J. Mater. Res.*, **9** (1994) 2645.
83. K. Bergum, H. Okamoto, H. Fjellvag, T. Grande, M.-A. Einarsrud, S.M. Selbach, Synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline $YMnO_3$, *Dalton Trans.* **40** (2011) 7583.
84. T.-C. Han, W.-L. Hsu, W.-D. Lee, Grain size-dependent magnetic and electric properties in nanosized $YMnO_3$ multiferroic ceramics, *Nanoscale Res. Lett.*, **6** (2011) 201.
85. S.F. Wang, H. Yang, T. Xian, X.Q. Liu, Size-controlled synthesis and photocatalytic properties of $YMnO_3$ nanoparticles, *Catal. Commun.*, **12** (2011) 625.
86. K. Uusi-Esko, J. Malm, N. Imamura, H. Yamauchi, M. Karppinen, Characterization of $RMnO_3$ (R = Sc, Y, Dy-Lu): High-pressure synthesized metastable perovskites and their hexagonal precursor phases, *Mater. Chem. Phys.*, **112** (2008) 1029.
87. S.H. Liu, J.C.A. Huang, X. Qi, W.J. Lin, Y.J. Siao et al., Structural transformation and charge transfer induced ferroelectricity and magnetism in annealed $YMnO_3$, *AIP Advances*, **1** (2011) 03217.

88. Alqat, Z. Gebrel, V. Kusigerski, V. Spasojevic, M. Mihalik, M. Mihalik, J. Blanusa, Synthesis of hexagonal YMnO₃ from precursors obtained by the glycine-nitrate process, *Ceram. Int.*, **39** (2013) 3183.
89. R.D. Kumar, R. Jayavel, Low temperature hydrothermal synthesis and magnetic studies of YMnO₃ nanorods, *Mater. Lett.*, **113** (2013) 210.
90. H. W. Zheng, Y.F. Liu, W.Y. Zhang, S.J. Liu, H.R. Zhang, K. F. Wang, Spin-glassy behavior and exchange bias effect of hexagonal YMnO₃ nanoparticles fabricated by hydrothermal process, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 053901.
91. E.S. Stamper, W.C. Sheets, W. Prellier, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier, Hydrothermal synthesis of LnMnO₃ (Ln=Ho–Lu and Y): exploiting amphotericism in late rare-earth oxides, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 4375.
92. G. Teowee, K.C. McCarthy, F.S. McCarthy, T.J. Bukowski, D.G. Davis, Jr. D.R. Uhlmann, Dielectric and Ferroelectric Properties of Sol-Gel Derived YMnO₃ Films, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **13** (1998) 899.
93. P.A. Salvador, T.D. Doan, B. Mercey, B. Raveau, Stabilization of YMnO₃ in a Perovskite Structure as a Thin Film, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 2592.
94. M.N. Iliev, M.V. Abrashev, H.G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu, Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO₃ and LaMnO₃, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 2872 .
95. M.N. Iliev, B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu, Structural, transport, magnetic properties and Raman spectroscopy of orthorhombic Y_{1-x}Ca_xMnO₃ (0≤x≤0.5), *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) 3333.
96. S. Ishiwata, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, High-Pressure Hydrothermal Crystal Growth and Multiferroic Properties of a Perovskite YMnO₃, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 13818.
97. SZABO G., These Doctorat ès Sciences, Lyon, 22 Mars 1969.
98. H. W. Brinks, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Synthesis of Metastable Perovskite-type YMnO₃ and HoMnO₃, *J. Solid State Chem.*, **129** (1997) 334.
99. C.G. Zhang, X.Z. Zhang, Y.H. Sun, S.Y. Liu, Atomistic simulation of dynamical and defect properties of multiferroic hexagonal YMnO₃, *Multiscale Model. Sim.*, **54** (2011) 836.

100. Y. Wang, X. Lu, Y. Chen, F. Chi, S. Feng, X. Liu, Hydrothermal synthesis of two perovskite rare-earth manganites, HoMnO_3 and DyMnO_3 , *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 1317.
101. R. A. Young, P. Desai, *Arch. Nauki Mater.*, **10** (1989) 71.
102. L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.*, **27** (1994) 892.
103. A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Laboratory Report LAUR 86-748 (2004) 1.
104. P. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (1999) 281.
105. Z. Branković, Z. Marinković Stanojević, L. Mančić, V. Vukotić, S. Bernik, G. Branković, Multiferroic bismuth manganite prepared by mechanochemical synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 277.
106. A. Moure, T. Hungria, A. Castro, J. Galy, O. Pena, J. Tartaj, C. Moure, Doping influence on the stability of YMnO_3 orthorhombic perovskite obtained by mechanosynthesis, *Mater. Chem. Phys.*, **133** (2012) 764.
107. T. Morya, Anisotropic Superexchange Interaction and weak ferromagnetism, *Phys. Rev.*, **120** (1960) 91.
108. K. Uusi-Esko, J. Malm, M. Karppinen, Atomic Layer Deposition of Hexagonal and Orthorhombic YMnO_3 Thin Films, *Chem. Mater.* **21** (2009) 5691.
109. X. Martí, V. Skumryev, V. Laukhin, F. Sánchez, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, J. Fontcuberta, Dielectric anomaly and magnetic response of epitaxial orthorhombic YMnO_3 thin films, *J. Mater. Res.*, **22** (2007) 2096.
110. T. Shimura, N. Fujimura, S. Yamamori, T. Yoshimura, T. Ito, Effects of Stoichiometry and A-site Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric YMnO_3 , *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 5280.
111. C. Moure, J. F. Fernandez, M. Villegas, P. Duran, Non-Ohmic Behaviour and Switching Phenomena in YMnO_3 -Based Ceramic Materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (1999) 131.
112. M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the Mn–Y–O system, *J. Alloy. Compd.*, **393** (2005) 114.
113. L.B. Vedmid', A.M. Yankin, O.M. Fedorova, V.F. Balakirev, Evolution of Phase Equilibrium States in the Y–Mn–O System in the Thermal Dissociation of the Compound YMn_2O_5 , *Russ. J. Inorg. Chem.*, **59** (2014) 519.

-
114. M. Tomczyk, A.M. Senos, P.M. Vilarinho and I.M. Reaney, Origin of microcracking in YMnO₃ ceramics, *Scripta Mater.*, **66** (2012) 288.
115. L. Jouvrey, O.Pena, A.Moure & C.Moure, Synthesis and magnetic properties of hexagonal Y(Mn,Cu)O₃ multiferroic materials, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324** (2012) 717.
116. D.G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, The magnetic susceptibility, specific heat and dielectric constant of hexagonal YMnO₃, LuMnO₃ and ScMnO₃, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13** (2001) 4543.
117. W.R. Chen, F.C. Zhang, J. Miao, B. Xu, X.L. Dong, L.X. Cao, X.G. Qiu, B.R. Zhao, P. Dai, Re-entrant spin glass behavior in Mn-rich YMnO₃, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 042508.
118. N. K. Swamy, N.P. Kumar, P.V. Reddy, M. Gupta, S.S. Samatham, D. Venkateshwarulu, V. Ganesan, V. Malik, B. K. Das, Specific heat and magnetocaloric effect studies in multiferroic YMnO₃, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **119** (2015) 1191.
119. Y. Gao, Y.J. Wu, X.M. Chen, J.P. Cheng, Y.Q. Lin, Y. Ma, Dense YMn₂O₅ Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 3728.
120. Y. Ma, Y. J. Wu, X.M. Chen, J.P. Cheng, Y.Q. Lin, In situ synthesis of multiferroic YMnO₃ ceramics by SPS and their characterization, *Ceram. Int.*, **35** (2009) 3051.
121. S.D. De la Torre, D. Oleszak, A. Kakitsuji, K. Miyamoto, H. Miyamoto, R. Martinez-S., F. Almeraya-C, A. Martinez-V., D. Rios-J., Nickel-molybdenum catalysts fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Mat. Sci. Eng A*, **276** (2000) 226.
122. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho, M. R. Ibarra, Structural and magnetic study of Tb_{1-x}Ca_xMnO₃ perovskites, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 5609.
123. O. M. Fedorova, V. F. Balakirev, Yu. V. Golikov, Homogeneity Regions of Yttrium and Ytterbium Manganites in Air, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **56** (2011) 173.

BIOGRAFIJA

Milica M. Počuča-Nešić je rođena 31.12.1976. u Beogradu gde je završila osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera. Školske 1995/96 upisala je Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju 2001. godine, sa prosečnom ocenom studiranja 8,51.

Poslediplomske studije iz oblasti Nauke o materijalima upisala je 2004. godine na Univerzitetu u Beogradu. Magistarsku tezu pod nazivom „Struktura i svojstva tankih filmova LaNiO_3 dobijenih iz polimernih prekursora“ odbranila je 2010. godine. U Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, bivšem Centru za multidisciplinarna istraživanja zaposlena je od aprila 2004. godine. Trenutno je angažovana na projektu „0 – 3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Aktuelne oblasti istraživanja su nauka o materijalima, neorganska hemija, hemija i fizika čvrstog stanja, sinteza i karakterizacija multiferoičnih materijala (YMnO_3 , BiMnO_3 , BiFeO_3) i tankih filmova (LaNiO_3 , PZT). Uže oblasti istraživanja su razvoj hemijskih metoda sinteze iz polimernih citratnih prekursora – ispitivanje uticaja različitih parametara na mikrostrukturna svojstva dobijenih materijala; optimizacija parametara hemijske i mehanohemijske sinteze u cilju njihove korelacije sa svojstvima dobijenog materijala (mikrostruktura, fazni sastav, magnetna i električna svojstva).

Autor je i koautor 11 radova objavljenih u međunarodnim časopisima i značajnog broja radova prezentovanih na međunarodnim i domaćim konferencijama. Dva rada objavljena u vodećim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

1. **M. Počuča-Nešić**, Z. Marinković Stanojević, Z. Branković, P. Cotič, S. Bernik, M. Sousa Góes, B.A. Marinković, J.A. Varela, G. Branković: „Mechanochemical synthesis of yttrium manganite“, *Journal of Alloys and Compounds*, **552** (2013) 451-456.
2. Z. Branković, G.O. Branković, **M. Počuča-Nešić**, Z.V. Marinković Stanojević, M. Žunić, D.T. Luković-Golić, R. Tararam, M. Cilense, M.A. Zaghete, Z.

Jagličić, M. Jagodič, J.A. Varela, „Hydrothermally assisted synthesis of YMnO_3 “, Ceram. Int. 41 (2015) 14293-14298.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милица М. Почуча-Нешић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Хемијска и механохемијска синтеза мултифероика на бази итријум-манганита

-
- 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.

Потпис докторанда

У Београду, 02.06.2016.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милица М. Почуча-Нешић

Број индекса:

Студијски програм: Наука о материјалима

Наслов рада: **Хемијска и механохемијска синтеза мултифероика на бази
итријум-манганита**

Ментори: др Зорица Маринковић Станојевић и проф. др Владимир Павловић

Потписани/а: Милица М. Почуча-Нешић

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, 02.06.2016.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Хемијска и механохемијска синтеза мултифероика на бази итријум-манганита

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).

Потпис докторанда

У Београду, 02.06.2016.

1. Ауторство - Дозвољавете умножавање, 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. Дозвољавете умножавање, 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. Дозвољавете умножавање, 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. Дозвољавете умножавање, 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. Дозвољавете умножавање, 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. Дозвољавете умножавање, 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.