

# Sinteza i strukturna karakterizacija novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja

Predrag Z. Dabić



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Sinteza i strukturna karakterizacija novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja | Predrag Z. Dabić |  
| 2022 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0006212>

UNIVERZITET U BEOGRADU  
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Predrag Z. Dabić

**SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA  
NOVIH CEZIJUMSKIH I KALIJUMSKIH SILIKATA SA  
ELEMENTIMA RETKIH ZEMALJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Predrag Z. Dabić

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL  
CHARACTERIZATION OF NEW CESIUM AND  
POTASSIUM RARE-EARTH SILICATES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

**Mentor:**

dr Aleksandar Kremenović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet  
uža naučna oblast: Kristalografija

**Komisija za odbranu doktorske disertacije:**

dr Aleksandar Kremenović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet  
uža naučna oblast: Kristalografija

dr Ljiljana Karanović, profesor emeritus  
Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet  
uža naučna oblast: Kristalografija

dr Jovica Stojanović, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina  
uža naučna oblast: Kristalografija

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## ZAHVALNOST

Doktorska disertacija realizovana je u okviru projekta integralnih interdisciplinarnih istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije iz oblasti novih materijala i nanonauke pod nazivom „0–3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje”, odnosno potprojekta „Strukturni aspekti nano i drugih savremenih materijala” (evidencioni broj projekta: III45007). Deo istraživanja urađen je i u okviru bilateralnog projekta finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i Federalnog ministarstva obrazovanja, nauke i istraživanja Republike Austrije (broj 451–03–02141/2017–09/14; WTZ project SRB 14/2018).

Zahvalnost dugujem Univerzitetu u Beogradu i Rudarsko-geološkom fakultetu, kao i Katedri za kristalografiju i Laboratoriji za kristalografiju.

Zahvaljujem se CEEPUS mreži broj CIII–RO–0038–08–1113 putem koje sam realizovao studijski boravak na Institutu za mineralogiju i petrografiju (Univerzitet u Inzbruku, Fakultet za geonauke i nauku o atmosferi). Zahvaljujem se pomenutom Institutu na pristupu laboratorijama, opremi i ostalim resursima, kao i kolegama i osoblju Instituta, a najviše Kliviji, Danieli i Biljani.

Posebno se zahvaljujem prof. Folkeru Kalenbergu (Volker Kahlenberg) sa gorepomenutog Instituta, pre svega na ideji za samu temu doktorske disertacije, a takođe i na velikoj i nesebičnoj pomoći u toku eksperimentalnog rada, kao i tokom procesa publikovanja rezultata rada.

Zahvalnost dugujem i dr Predragu Vuliću, koji je u početku rukovodio izradom ove teze i aktivno učestvovao u eksperimentalnom radu, a koji danas, nažalost, nije sa nama.

Zahvaljujem se Departmanu za fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, na omogućenom pristupu difraktometru za monokristal i dr Marku Rodiću na pomoći u radu, Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet), dr Marku Nikoliću (Univerzitet u Beogradu – Institut za fiziku), dr Jovanu Blanuši (Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča”), dr Zvonku Jagličiću (Univerzitet u Ljubljani – Fakultet za građevinu i geodeziju; Institut za matematiku, fiziku i mehaniku), dr Vaclavu Petričeku (Institut za fiziku – Akademija nauka Republike Češke).

Zahvaljujem se svim članovima Departmana za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geohemiju, kolegama i svima koji su doprineli izradi ove disertacije. Posebno bih istakao prof. Aleksandru Rosić, zbog svesrdne podrške (i profesionalne i ljudske) od samog početka studiranja, prof. emeritus Ljiljanu Karanović, zbog uvek korisnih saveta, kritika, velikog znanja i volje da ga podeli i koleginicu dr Sabinu Kovač, zbog ogromne podrške i pomoći tokom svih ovih godina.

Zahvaljujem se članovima Komisije za sve sugestije, primedbe i ispravke koje su poboljšale kvalitet doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru, prof. Aleksandru Kremenoviću, na rukovođenju i usmeravanju prilikom izrade doktorske disertacije, ali i na strpljenju, nesebičnoj pomoći, podršci, ljudskosti, savetima (kristalografskim i nekristalografskim) i prenetom znanju tokom svih studija.

Na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj porodici, a takođe i svojim roditeljima i bratu na snažnoj podršci, pomoći, razumevanju i strpljenju. Njima ujedno i posvećujem ovaj rad.

*Predrag Dabić*

## Sinteza i strukturna karakterizacija novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja

### SAŽETAK

Predmet i ciljevi naučnog istraživanja ove doktorske disertacije su sinteza i strukturna karakterizacija novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja. Istraživanja su izvedena u okviru sistema  $\text{SiO}_2\text{-REE}_2\text{O}_3\text{-XF}$ , gde *REE* predstavlja trovalentni katjon elementa retkih zemalja (Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), dok *X* predstavlja jednovalentni katjon alkalnih metala (K, Cs).

Rad na disertaciji bio je fokusiran na sintezu monokristala, određivanje kristalnih struktura, kao i na kristalografsko i kristalohemijsko ispitivanje sintetisanih monokristala. Monokristali su sintetisani metodom rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa. Kristalne strukture rešene su pomoću rendgenske difrakcije na monokristalu. Kvalitet monokristala proveravan je pomoću stereomikroskopa, dok je polarizacioni mikroskop korišten za posmatranje optičkih osobina. Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu služila je za proveru faznog sastava. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) dopunjena sa energetske-disperzivnom spektroskopijom (EDS) korištena je za određivanje morfoloških karakteristika i za semikvantitativno određivanje hemijskog sastava.

U toku izrade disertacije određeno je osam (8) kristalnih struktura. Kristalna struktura  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  predstavlja novi strukturni tip, dok je struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  prvi put rešena kao modulirana struktura. Jedinjenja  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  izostrukturalna su sa  $\text{Cs}_2\text{YSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Za jedinjenje  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  određena je kristalna struktura u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$  i pokazalo se da je izostrukturalno sa  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  (*REE* = Nd, Sm, Gd–Yb, Y,  $\text{Y}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}$ , Sm i Er). Jedinjenja  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$  i izostrukturalna su sa jedinjenjima  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  (*REE* = Lu, Sc i Y).

**Ključne reči:** alkalni silikati elemenata retkih zemalja, kristalna struktura, sinteza metodom fluksa, rendgenska difrakcija na monokristalu, elementi retkih zemalja

**Naučna oblast:** Geo-nauke

**Uža naučna oblast:** Kristalografija

**UDK:** 372.853.3:539.198

542:543:544:548:549

55:552.54:553

66.017/.18(043.3)

## Synthesis and structural characterization of new cesium and potassium rare-earth silicates

### ABSTRACT

The subject and goals of the scientific research of this doctoral dissertation are the synthesis and structural characterization of new cesium and potassium rare-earth silicates. The investigation was carried out in the  $\text{SiO}_2\text{-REE}_2\text{O}_3\text{-XF}$  system, where *REE* represents a trivalent cation of a rare-earth element (Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), while *X* represents a monovalent cation of alkali metals (K, Cs).

Dissertation work was focused on the synthesis of single crystals, the determination of crystal structures, as well as on crystallographic and crystallochemical investigation. Single crystals were synthesized by high-temperature flux crystal growth. The crystal structures were solved using single-crystal X-ray diffraction. The quality of single crystals was inspected using a stereomicroscope, while a polarizing microscope was used to observe the basic optical properties. The phase composition was tested using powder X-ray diffraction. Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS) was used for morphological and chemical characterization.

Eight (8) crystal structures were determined during the work on the dissertation. The crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  represents a new structural type, while the crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  was solved for the first time as a modulated structure. Compounds  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  and  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  are isostructural with  $\text{Cs}_2\text{YSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . For the compound  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ , the crystal structure in the space group  $P6_3/mcm$  was determined and it was shown to be isostructural with  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  ( $\text{REE} = \text{Nd, Sm, Gd-Yb, Y, Y}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}, \text{Sm}$  and  $\text{Er}$ ). Compounds  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  and  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  crystallize in the space group  $P6_3/mmc$  and they are isostructural with  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  ( $\text{REE} = \text{Lu, Sc}$  and  $\text{Y}$ ) compounds.

**Key words:** alkali rare-earth silicates; crystal structure; flux synthesis; single-crystal X-ray diffraction; rare-earth elements

**Scientific field:** Geo-sciences

**Scientific subfield:** Crystallography

**UDC:** 372.853.3:539.198

542:543:544:548:549

55:552.54:553

66.017/.18(043.3)

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Elementi retkih zemalja.....	3
2.1.1. Elektronska struktura elemenata retkih zemalja.....	5
2.1.2. Silikati sa elementima retkih zemalja .....	7
2.2. Rast kristala metodom fluksa .....	7
2.3. Modulirane strukture .....	10
2.4. Metode karakterizacije .....	11
2.4.1. Optička ispitivanja.....	11
2.4.2. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza.....	13
2.4.3. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza .....	16
2.4.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS).....	18
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	20
3.1. Sinteze monokristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa.....	20
3.1.1. Sinteze $Cs_2ErSi_6O_{14}F$ , $Cs_3ScSi_6O_{15}$ , $Cs_2HoSi_4O_{10}F$ , $Cs_2ErSi_4O_{10}F$ , $Cs_2TmSi_4O_{10}F$ .....	21
3.1.2. Sinteza $K_3EuSi_2O_7$ .....	22
3.1.3. Sinteza $K_3ErSi_2O_7$ .....	22
3.1.4. Sinteza $K_3YbSi_2O_7$ .....	22
3.2. Optička ispitivanja .....	22
3.3. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza.....	23
3.4. Određivanje valenci veza .....	25
3.5. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza .....	26
3.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS).....	27
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	29
4.1. Kristalna struktura $Cs_2ErSi_6O_{14}F$ .....	30
4.1.1. Uvod .....	30
4.1.2. Rezultati i diskusija .....	30
4.2. Kristalna struktura $Cs_3ScSi_6O_{15}$ .....	38
4.2.1. Uvod .....	38
4.2.2. Rezultati i diskusija .....	38
4.3. Kristalne strukture $Cs_2REESi_4O_{10}F$ ( $REE = Ho, Er, Tm$ ).....	45



4.3.1.	Uvod .....	45
4.3.2.	Rezultati i diskusija .....	45
4.4.	Kristalna struktura $K_3EuSi_2O_7$ .....	59
4.4.1.	Uvod .....	59
4.4.2.	Rezultati i diskusija .....	59
4.5.	Kristalne strukture $K_3REESi_2O_7$ ( $REE = Er, Yb$ ).....	67
4.5.1.	Uvod .....	67
4.5.2.	Rezultati i diskusija .....	67
5.	ZAKLJUČAK.....	77
	LITERATURA.....	79
	PRILOZI.....	85

# 1. UVOD

Istraživanje u okviru ove doktorske disertacije bilo je usmereno na sintezu i strukturnu karakterizaciju novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja. Istraživanja su bila izvedena u okviru sistema  $\text{SiO}_2\text{-REE}_2\text{O}_3\text{-XF}$ , gde *REE* predstavlja trovalentni katjon elementa retkih zemalja - skandijum, itrijum i odabrane lantanoide (Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), dok *X* predstavlja jednovalentni katjon alkalnih metala (K, Cs). Rad na disertaciji bio je fokusiran na: 1) sintezu monokristala metodom rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu rastopljenog rastvarača koji se naziva fluks i 2) kristalografsko i kristalohemijsko ispitivanje sintetisanih monokristala.

Istraživanje je bilo motivisano dinamičnim razvojem nauke o materijalima. Sintetički silikati u čiju se strukturu mogu inkorporirati oksidi elemenata retkih zemalja su zbog širokog opsega primene veoma aktuelni i tema su mnogih naučnih istraživanja. Očekivani rezultat ove doktorske disertacije je dobijanje kvalitetnih kristala novih cezijumskih i kalijumskih silikata elemenata retkih zemalja metodom rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa. Sinteza metodom rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa omogućila je kristalizaciju brojnih novih jedinjenja silikata koja sadrže elemente retkih zemalja. Alkalni fluoridi smatraju se jednim od najboljih flukseva za sintezu silikata elemenata retkih zemalja. Preliminarni rezultati pokazali su da se ovom metodom uspešno mogu sintetisati kvalitetni monokristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Modifikovanje uslova sinteze u cilju dobijanja novih tipova kristalnih struktura, kao i dobijanje dobro formiranih monokristala visokog kvaliteta i čistoće, predstavlja istraživački izazov.

Silikatna jedinjenja elemenata retkih zemalja izuzetno su važna i predstavljaju posebno poglavlje u hemiji silikata velikih katjona (Felsche, 1973). Pregledom literature može se uočiti velika raznovrsnost ove grupe jedinjenja kako u hemijskom sastavu tako i u strukturnim topologijama i postupcima njihove sinteze. Kristalohemijske osobine elemenata retkih zemalja omogućavaju veliki broj jonskih izmena u istom tipu strukture što menja njihove osobine i čini ova jedinjenja interesantnim za različite primene. Zbog relativno malih, ali sistematskih razlika u jonskim radijusima elemenata retkih zemalja, određeni tipovi struktura mogu ugraditi više različitih jona sličnog jonskog radijusa. Za ova jedinjenja karakteristična je jonska veza i postojanje  $\text{REE}^{3+}$ -jona. Radijusi  $\text{REE}^{3+}$ -jona kontinualno opadaju od lantana do lutecijuma što menja koordinacioni broj i celokupnu geometriju koordinacionih poliedara elemenata retkih zemalja, a samim tim strukturu i svojstva. Zbog širokog opsega primene, sintetički silikati, u čiju se strukturu mogu inkorporirati elementi retkih zemalja, veoma su aktuelni i tema su mnogih naučnih istraživanja. Pored brojnih sintetičkih analoga, u prirodi postoje mnogi primeri silikatnih minerala u čijoj strukturi se nalaze elementi retkih zemalja.

Značaj primene ovih jedinjenja je sve veći na šta ukazuje i rastući broj publikacija vezanih za ispitivanje svojstava i primenu ovih materijala, kao i za korištenje i usavršavanje raznih metoda za njihovu sintezu. Savremeno društvo se umnogome oslanja na njihovu tehnološku upotrebu. Različite optičke, magnetne, katalitičke, nuklearne, metalurške, hemijske i električne karakteristike ovih elemenata dovele su do njihove široke primene. Neka od polja primena su: katalizatori, legure, keramika, staklo, magneti, fosfore\*, laseri, senzori, baterije, superprovodnici, nuklearne tehnologije,

---

\* Neki oksidi imaju fluorescentne osobine i takve supstance nazivaju se fosfore.

biomedicina... Posljednjih godina, potražnja za elementima retkih zemalja se povećava, posebno na poljima energetske efikasnosti i visoke tehnologije.

Dobijeni strukturni podaci treba da omogućé uspostavljanje korelacije između sinteze, strukture i karakteristika ovih materijala. Karakterizacija jedinjenja sa različitim katjonima može da pomogne u razumevanju složenih mehanizama formiranja kristala, promene njihovih struktura i svojstava. Potencijalna primena zasniva se na svojstvima koja direktno zavise od kristalne strukture. Dobijanje materijala određenih strukturnih, fizičko-hemijskih i morfoloških karakteristika, kao i njihova potencijalna primena predstavlja važan cilj u ovom polju istraživanja.

Uzimajući u obzir sve navedeno, predmet ove doktorske disertacije je u skladu sa tendencijama u oblasti procesiranja strukturnih materijala i potrage za potencijalno novim materijalima. Ova tema je savremena i u akademskom pogledu veoma interesantna. Očekuje se da rezultati ovih istraživanja doprinesu fundamentalnim saznanjima u oblasti kristalografije i kristalohemije, kao i nauke o materijalima.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. Elementi retkih zemalja

Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) definisala je elemente retkih zemalja (skraćeno *REE* od engleskog naziva „rare-earth elements”) kao grupu od 17 hemijski sličnih elemenata metala koja uključuje grupu lantanoida i elemente skandijum (Sc) i itrijum (Y) (Connelly *et al.*, 2005). Grupa lantanoida obuhvata 15 hemijskih elemenata i to: lantan (La), cerijum (Ce), prazeodimijum (Pr), neodimijum (Nd), prometijum (Pm), samarijum (Sm), europijum (Eu), gadolinijum (Gd), terbijum (Tb), disprozijum (Dy), holmijum (Ho), erbijum (Er), tulijum (Tm), iterbijum (Yb) i lutecijum (Lu). Neformalni hemijski simbol Ln se koristi za označavanje bilo kog hemijskog elementa iz grupe lantanoida. Svi ovi elementi su hemijski veoma slični lantanu pa se iz tog razloga i nazivaju lantanoidima. S obzirom da naziv lantanoid znači „sličan lantanu”, grupa lantanoida ne bi trebala uključivati lantan. Ipak, u praksi je često priključen ovoj grupi. Skandijum i itrijum se ubrajaju u elemente retkih zemalja zbog sličnih fizičkih i hemijskih karakteristika sa lantanoidima. Itrijum je hemijski mnogo sličniji lantanoidima nego skandijum. Elementi retkih zemalja čine najveću grupu hemijski srodnih elemenata u periodnom sistemu elemenata.

U literaturi se upotrebljavaju i nazivi *metali retkih zemalja* ili *retke zemlje*. Naziv retke zemlje vodi poreklo još iz 19. veka, kada je većina elemenata iz ove grupe otkrivena. Iako nisu u pitanju elementi koji su retki u prirodi, u vreme njihovog otkrića oksidi ovih elemenata smatrani su retkim, pa odatle i naziv *retke*. Termin *zemlje* u to doba u francuskom i nemačkom jeziku koristio se za označavanje oksida nekog elementa. Pošto su se elementi retkih zemalja u prirodi prvobitno eksploatisali iz njihovih oksida, odatle je i potekao naziv *zemlje* (Voncken, 2016).

Veoma slično hemijsko ponašanje elemenata retkih zemalja dugo je zadavalo probleme prilikom njihovog otkrivanja, razdvajanja i izolovanja u čistom stanju. Naučnicima je bilo potrebno više od jednog veka da ih sve razdvoje i otkriju (van der Krogt, 2003). Poslednjih nekoliko decenija razvile su se pouzdane metode za njihovo izdvajanje, što je omogućilo da se izvrše detaljnija hemijska i fizička ispitivanja.

U literaturi se mogu sresti različite klasifikacije elemenata retkih zemalja. Najčešća karakteristika koja se koristi prilikom klasifikacije je atomski broj elementa (*Z*) (tabela 1), odnosno njegova elektronska konfiguracija. Elementi retkih zemalja najčešće se dele na lake elemente retkih zemalja (*LREE*) i teške elemente retkih zemalja (*HREE*). U lake elemente retkih zemalja ubrajaju se redom elementi od lantana (sa atomskim brojem 57) do gadolinijuma (sa atomskim brojem 64), dok se u teške elemente retkih zemalja ubrajaju redom elementi od terbijuma (atomski broj 65) do lutecijuma (atomski broj 71). Teški elementi retkih zemalja se razlikuju u odnosu na lake elemente po tome što imaju sparene elektrone (spinove različite orijentacije). Itrijum se svrstava u teške elemente retkih zemalja zbog sličnosti u jonskim radijusima i hemijskim karakteristikama sa ostalim teškim elementima retkih zemalja. Skandijum se po karakteristikama dovoljno razlikuje od ostalih elemenata retkih zemalja da se ne svrstava niti u lake niti u teške elemente retkih zemalja (Voncken, 2016). Ponekad se u literaturi izdvaja i srednja grupa elemenata retkih zemalja, u koju se svrstavaju elementi od samarijuma do disprozijuma (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

Tabela 1. Osnovne hemijske karakteristike elemenata retkih zemalja.

naziv	simbol	Z	atomska težina
skandijum	Sc	21	44,956
itrijum	Y	39	88,906
lantani cerijum prazeodimijum neodimijum prometijum samarijum europijum gadolinijum terbijum disprozijum holmijum erbijum tulijum iterbijum lutecijum	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71	138,91 140,12 140,91 144,24 144,91 150,36 151,96 157,25 158,93 162,50 164,93 167,26 168,93 173,05 174,97

Elementi retkih zemalja se u prirodi ne nalaze u čistom obliku (kao samородni elementi) već samo u mineralima. Ti minerali često sadrže više različitih elemenata retkih zemalja zbog njihovih veoma sličnih karakteristika. Najčešći minerali u prirodi u kojima se oni nalaze su monacit  $[(Ln,Th)PO_4]^*$ , bastnezit  $[(Ln,Y)CO_3F]^*$  i ksenotim  $(YPO_4)^*$ . Prvi mineral iz kojeg su dobijeni elementi retkih zemalja bio je gadolinit  $[(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}]^*$ , ali se za dobijanje ovih elemenata za industrijsku upotrebu prvo koristio mineral monacit (Voncken, 2016). Primećeno je da zastupljenost elemenata retkih zemalja u prirodi opada sa povećanjem atomskog broja. Samim tim, teških elemenata retkih zemalja ima manje u prirodi u odnosu na lake elemente retkih zemalja. Cerijum je najzastupljeniji laki element, dok je itrijum najzastupljeniji teški element retkih zemalja u prirodi (Binnemans *et al.*, 2013). Prometijum je jedini element retkih zemalja koji se ne javlja u prirodi, zato što je radioaktivan i nema stabilne izotope. Sintetički se dobija u nuklearnim reaktorima.

Savremeno društvo se umnogome oslanja na tehnološku upotrebu elemenata retkih zemalja. Različite nuklearne, metalurške, hemijske, katalitičke, električne, magnetne i optičke karakteristike ovih elemenata dovele su do njihove velike primene.

\* U zagradama su date nominalne formule minerala. Minerali imaju promenljiv hemijski sastav.

### 2.1.1. Elektronska struktura elemenata retkih zemalja

Elektronska struktura elemenata retkih zemalja u atomskom i oksidacionom stanju III predstavljena elektronskom konfiguracijom prikazana je u tabeli 2. U tabeli je data skraćena elektronska konfiguracija, uzimajući u obzir elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog gasa.

*Tabela 2.* Elektronska konfiguracija elemenata retkih zemalja u atomskom i oksidacionom stanju III sa vrednostima jonskih radijusa (Shannon, 1976) za trovalentni katjon elementa retke zemlje u koordinaciji 6.

Z	simbol	atomska stanje	jonsko stanje	jonski radijus (Å)
21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	0,745
39	Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	0,900
57	La	[Xe] 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>	1,032
58	Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1,01
59	Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	0,99
60	Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	0,983
61	Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	0,97
62	Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	0,958
63	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	0,947
64	Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	0,938
65	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	0,923
66	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	0,912
67	Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	0,901
68	Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	0,890
69	Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	0,880
70	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	0,868
71	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	0,861

Elektronska struktura lantanoida slična je za svih 15 elemenata iz te grupe. Oni čine najdužu kontinualnu seriju hemijski sličnih elemenata u periodnom sistemu. Lantanoidi sadrže jezgro plemenitog gasa ksenona (ksenonsko jezgro), kojem odgovara elektronska konfiguracija 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup>. Preostali elektroni, koji su u njihovom slučaju valentni elektroni, smešteni su u 6s i 4f orbitale. Izuzetak čine lantan, cerijum, gadolinijum i lutecijum u kojima se pored 6s i 4f orbitala, popunjava i 5d orbitala sa jednim elektronom. Lantanoidi se nazivaju i 4f elementima (još se nazivaju i unutrašnji prelazni elementi). Jedinstvene karakteristike ove grupe elemenata proističu iz 4f elektronskih orbitala.

Lantan ima elektronsku konfiguraciju [Xe] 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> zbog toga što u njegovoj strukturi 5d orbitale poseduju nižu energiju nego 4f orbitale. Dodavanjem jednog protona u jezgro lantana dolazi do kontrakcije 4f orbitala čiji elektroni prodiru u ksenonsko jezgro. Takve 4f orbitale postaju

stabilnije nego  $5d$  orbitale tako da cerijum ima elektronsku konfiguraciju  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ . Kod prazeodimijuma se ne popunjavaju  $5d$  orbitale, pa je njegova elektronska konfiguracija  $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$ . Popunjavanje  $4f$  orbitala nastavlja se sve do europijuma, tako da elementi ovog niza od neodimijuma do europijuma imaju elektronsku konfiguraciju  $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ , gde je  $n = 4-7$ . Posle europijuma stabilnost polupopunjenih  $4f$  orbitala je takva da se sledeći elektron dodaje u  $5d$  orbitalu, tako da gadolinijum postaje  $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ . Kod terbijuma se obrazac postepenog popunjavanja  $4f$  orbitala nastavlja, pa terbijum ima konfiguraciju  $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$ . Elementi u nizu od disprozijuma do iterbijuma predstavljeni su konfiguracijom  $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ , gde je  $n = 10-14$ . Poslednji lantanoid u nizu, lutecijum, pored popunjenih  $4f$  orbitala sadrži i jedan elektron u  $5d$  orbitali, te zato ima elektronsku konfiguraciju  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ . Skandijum sadrži jezgro argona  $[\text{Ar}]$  sa valentnim  $3d$  i  $4s$  elektronima, dok itrijum sadrži jezgro kriptonu  $[\text{Kr}]$ , sa valentnim  $4d$  i  $5s$  elektronima.

Kada se nalaze u kristalnoj strukturi elementi retkih zemalja se najčešće nalaze u trovalentnom stanju, mada je moguće dvovalentno ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ) i četvorovalentno stanje ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ). Gubitak jednog  $4f$  elektrona i dva  $6s$  elektrona kod lantanoida, jednog  $3d$  i dva  $4s$  elektrona kod skandijuma i jednog  $4d$  i dva  $5s$  elektrona kod itrijuma dovodi do stvaranja karakterističnih trovalentnih katjona. U nekim slučajevima razlika u energijama između  $4f$  i  $5d$  elektrona je veoma mala, tako da  $4f$  elektroni mogu da se promovišu do  $5d$  orbitala. Kao rezultat, stvaraju se četvorovalentni joni (npr.  $\text{Ce}^{4+}$ ). Takođe,  $5d$  elektroni mogu preći u  $4f$  orbitale, što za rezultat ima stvaranje dvovalentnih jona, kao što su  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  (Choppin & Rizkalla, 1994).

Jonski radijusi imaju važnu ulogu u određivanju hemijskih karakteristika elemenata. Kod lantanoida su posebno važni jer su odgovorni za postepenu promenu njihovih karakteristika sa porastom ili smanjenjem atomskog broja elemenata. Izračunati su iz kristalnih struktura halida i halkogenida lantanoida. Lantanoidi pokazuju postepenu, gotovo linearnu promenu jonskih radijusa – od lantana, sa jonskim radijusom  $1,032 \text{ \AA}$ , do lutecijuma, sa jonskim radijusom  $0,861 \text{ \AA}$ , za koordinaciju 6 (tabela 2). Uticaj jonskog radijusa na koordinacioni broj i koordinacionu geometriju lantanoida je jedinstven u hemiji. Vrednost jonskog radijusa itrijuma ( $0,900 \text{ \AA}$ ) se nalazi između vrednosti jonskih radijusa holmijuma ( $0,901 \text{ \AA}$ ) i erbijuma ( $0,890 \text{ \AA}$ ). Po vrednostima jonskih radijusa, skandijum ( $0,745 \text{ \AA}$ ) se izdvaja od ostalih elemenata retkih zemalja. On se ne pojavljuje u mineralima u kojima se javljaju ostali elementi retkih zemalja i, generalno, hemijski se ponaša drugačije u odnosu na ostale elemente retkih zemalja (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

U periodnom sistemu elemenata lantanoidi se izdvajaju po tome što kod njih dolazi do specifične pojave koja se naziva kontrakcija lantanoida (lantanoidna kontrakcija). Ovaj fenomen predstavlja značajno i progresivno smanjenje atomskog, kao i jonskog radijusa sa povećanjem atomskog broja elemenata lantanoida. Kao što se vidi iz tabele 2, lantan ima najveći jonski radijus, dok lutecijum ima najmanji. Zbog velikog broja elemenata efekat je izraženiji nego kod bilo koje druge grupe u periodnom sistemu elemenata. Lantanoidi pokazuju kontrakciju atomskog i jonskog radijusa zbog zaklanjanja  $4f$  orbitala.  $4f$  elektroni se nalaze duboko unutar atoma (jona) zaklonjeni od dejstva kristalnog polja spoljašnjim  $5s$ ,  $5p$  i  $6s$  elektronima. Što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu strukturu. Na valentnu konfiguraciju ovih elemenata utiče privlačna interakcija između pozitivno naelektrisanog jezgra i negativno naelektrisanih elektrona u omotaču, kao i odbojna interakcija između samih negativno naelektrisanih elektrona. Privlačna energija elektrona i jezgra je proporcionalna masi jezgra, tako da se elektroni lantanoida

vezuju mnogo jače za jezgro, te se zato veličina jona elemenata retkih zemalja znatno više smanjuje nego što bi se očekivalo usled povećanja naelektrisanja jezgra (Platt, 2012).

Zbog ograničenog širenja  $4f$  orbitala, one se ne mogu preklapati sa orbitalama drugih jedinjenja koje ih okružuju. To znači da ne dolazi do kovalentnog vezivanja lantanoida u njihovom normalnom valentnom stanju. Zbog toga su elementi retkih zemalja veoma elektropozitivni. Pri njihovom vezivanju dolazi do stvaranja jonskih, odnosno elektrostatičkih veza, to jest građenja jonskih jedinjenja (Platt, 2012).

### 2.1.2. Silikati sa elementima retkih zemalja

Silikati predstavljaju neorganska jedinjenja silicijuma u kojima su atomi silicijuma koordinisani atomima kiseonika. Grade veliki broj različitih faza i pokazuju široku strukturnu raznolikost (Liebau, 1985), što dovodi do njihove velike primene. Među njima, silikati koji sadrže elemente retkih zemalja su predmet intenzivnog istraživanja već duži niz godina (Felsche, 1973; Rocha, 2003; Kolitsch & Tillmanns, 2004; Schäfer & Schleid, 2009; Liu *et al.*, 2014; Wierzbicka-Wieczorek *et al.*, 2015b). Oni poseduju veoma adaptibilnu trodimenzionalnu silikatnu mrežu koja može da ugradi skoro svaki element retke zemlje. To otvara mogućnost sintetisanja brojnih struktura i nizova struktura silikata koji sadrže elemente retkih zemalja. Mala, ali ipak sistematska razlika u jonskom radijusu katjona elemenata retkih zemalja omogućava ekstenzivnu katjonsku zamenu. Sve ove karakteristike čine ih veoma zanimljivim i obećavajućim materijalima za različite primene. Silikati elemenata retkih zemalja intenzivno se istražuju zbog širokog opsega njihovih optičkih i magnetnih osobina kombinovanih sa visokom termalnom stabilnošću (Huang *et al.*, 2005; Chiang *et al.*, 2007; Kitai, 2008; Zhao *et al.*, 2010; Latshaw *et al.*, 2015a; Latshaw *et al.*, 2015b; Latshaw *et al.*, 2015c; Latshaw *et al.*, 2016a; Latshaw *et al.*, 2016b; Morrison *et al.*, 2017; Figueiredo *et al.*, 2017).

Na polju primenjene neorganske hemije, silikati koji sadrže cezijum proučavani su zbog dobijanja materijala koji mogu da služe za imobilizaciju radioaktivnog izotopa  $^{137}\text{Cs}$ . Kao potencijalni domaćini za imobilizaciju radioaktivnog cezijuma predloženo je nekoliko faza, uključujući porozne mrežne strukture kao što su: polucit,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  (Rodriguez *et al.*, 2013),  $\text{CsAlSiO}_4$  (Gatta *et al.*, 2008),  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  (Fisch *et al.*, 2008) ili strukture liskunskog tipa kao što su Cs-anit  $\text{CsFe}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Klika *et al.*, 2006). Na kraju, u literaturi je pomenuto da se zbog svojih strukturnih osobina  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$  i jedinjenja koja mogu nastati od njega mogu koristiti za imobilizaciju radioaktivnog otpada poreklom od  $^{137}\text{Cs}$  (Kolitsch & Tillmanns, 2004; Kolitsch *et al.*, 2009).

Kao izuzetno uspešna metoda za sintezu silikata koji sadrže elemente retkih zemalja pokazala se metoda fluksa.

## 2.2. Rast kristala metodom fluksa

Rast kristala metodom fluksa (uz upotrebu fluksa) predstavlja metodu sinteze kristala pri visokoj temperaturi uz upotrebu rastopljenog rastvarača koji se naziva fluks. Često se za ovu metodu upotrebljava izraz rast kristala iz visokotemperaturnih rastvora. Specifičnost ove metode je ta što



upotreba fluksa ubrzava rastvaranje polaznih supstanci i dovodi do smanjenja temperature kristalizacije (Elwell & Scheel, 1975). Na taj način kristali mogu nastati pri nižoj temperaturi. Takođe, upotreba fluksa omogućava da se lakše sintetišu jedinjenja sa nekongruentnom tačkom topljenja (Wierzbicka-Wieczorek *et al.*, 2017). Upotreba fluksa u rastu kristala počela je još 1950-tih godina. Korišten je za sintezu novih, ali i za dobijanje kvalitetnijih poznatih kristala što je značajno zbog primene koja se odnosi na optičke, elektronske i magnetne osobine.

Fluks se topi na visokim temperaturama i ponaša se kao rastvarač. Polazni reaktanti se rastvaraju u odgovarajućem fluksu. Rastvor se drži na temperaturi nešto iznad temperature zasićenja dovoljno dugo da bi se formirao homogen rastvor. Celokupni proces rasta kristala sastoji se iz dva procesa – nukleacije i rasta. Formiranje kristala može započeti spontanom nukleacijom ili se može podstaći upotrebom kristalne klice. Nakon toga u rastvoru se pojavljuje niz mikroskopskih jezgara, odnosno centara kristalizacije. Kristalizacija se odvija na temperaturi koja je viša od temperature topljenja fluksa. Proces rasta kristala počinje kada rastvor dostigne kritičnu prezasićenost, odnosno kada koncentracija rastvorene supstance prelazi rastvorljivost rastvora. Prezasićenost se postiže hlađenjem rastvora, isparavanjem fluksa ili procesom transporta u kojem se rastvor kreće iz toplijeg regiona u hladnije područje ili na neki drugi način.

Jedna od glavnih prednosti rasta kristala pomoću fluksa je sposobnost rasta kristala na mnogo nižim temperaturama u odnosu na rast kristala iz rastopa. Niža temperatura kristalizacije omogućava dobijanje faza koje se inače ne mogu sintetisati. Ovom metodom se mogu dobiti dobro formirani kristali, visokog kvaliteta i čistoće. Upotreba fluksa omogućava rast kristala bez velikog temperaturnog gradijenta, koji zajedno sa relativno niskim temperaturama i sporim stopama rasta kristala utiču na smanjenje prisustva kristalnih defekata i na smanjenje mikronaprezanja u kristalima (Tachibana, 2017). Zbog toga što kristali rastu gotovo slobodno u rastvoru bez velikog temperaturnog gradijenta, oni često imaju prirodne pljosni rasta. Još jedna prednost ove metode rasta kristala je njena jednostavnost. Za izvođenje ovih eksperimenata nije potrebna skupa oprema, kao što su npr. aparatura za izvlačenje kristala ili aparati za stvaranje visokog pritiska. Sa druge strane, najveći nedostatak ove metode je činjenica da se veoma teško mogu sintetisati relativno veliki kristali (Tachibana, 2017). Takođe, problem može predstavljati i kontaminacija iz fluksa i posude u kojoj se nalazi rastvor. Međutim, u mnogim slučajevima problem se može u velikoj mери smanjiti odabirom optimalnog fluksa, posude i uslova rasta.

Fluks može činiti jedan hemijski element, jedno jedinjenje, kao i više jedinjenja. Pošto idealan fluks ne postoji, u većini slučajeva obično se pravi kompromis, a optimalni fluks se bira na osnovu najvažnijih karakteristika. Dobar fluks mora zadovoljiti određene kriterijume: 1) visoka rastvorljivost rastvarača, 2) niska tačka topljenja, 3) znatna promena rastvorljivosti sa promenom temperature, 4) niska volatilitnost, 5) niska viskoznost, 6) nereaktivnost prema posudi u kojoj se nalazi rastvor, 7) lako uklanjanje nakon rasta kristala, 8) komercijalna dostupnost po ekonomičnoj ceni, 9) mala toksičnost...

Upotreba fluksa sa nižom temperaturom topljenja obično omogućava da se eksperiment rasta kristala izvede na nižim temperaturama. Rastvorljivost fluksa utiče na njegove sposobnosti da oslabi hemijske veze koje postoje između jona supstance koja se rastvara. Poželjan je fluks niskog viskoziteta, jer doprinosi difuznom atomskom kretanju i formiranju homogenog rastvora. Volatilni fluks često zahteva upotrebu zapečaćenog lončića ili ampule, osim ako se metoda isparavanja ne koristi za rast kristala. Isparavanje fluksa često znatno utiče na kvalitet kristala jer dovodi do nekontrolisane nukleacije i rasta kristala na površini tečnosti. S druge strane, umereni gubitak fluksa

isparavanjem može rezultirati većim prinosem, a u nekim slučajevima može čak i poboljšati kvalitet kristala. Kombinacija fluksa i posude u kojoj se odvija eksperiment obično se bira tako da pri eksperimentu ne dolazi do reakcije između fluksa i posude ili se očekuje zanemarljiva reakcija. Međutim, fluks može da ima ulogu medijuma (sredine u kojoj se rastvaraju polazne supstance), ali i ulogu reaktanta – tada se naziva reaktivni fluks. Kod reaktivnog fluksa se jedna ili više komponenti fluksa inkorporiraju u kristalnu strukturu, bilo kao inkluzija ili kao gradivna jedinica samog kristala. U prvom slučaju kvalitet kristala je značajno smanjen, dok u drugom slučaju može dovesti do stvaranja kristala neočekivanog sastava i strukture. Najčešće korišćena jedinjenja u ulozi fluksa su jedinjenja iz grupe oksida, hlorida ili fluorida (Wierzbicka-Wieczorek *et al.*, 2017). Često se upotrebljava smeša koja sadrži dva ili tri fluksa.

Posude u kojima se nalazi rastvor i koje se koriste za izvođenje eksperimenata napravljene su od visoko stabilnog, nereaktivnog materijala koji ne reaguje sa rastvorom ili atmosferom u kojoj se nalazi. Zavisno od sastava polaznih supstanci, karakteristika fluksa i temperaturnog profila, posude u kojima se nalazi visokotemperaturni rastvor mogu biti napravljene od metala (Fe, Ni, Ta, V, Mo, Pt), kvarca ( $\text{SiO}_2$ ), grafita (C), nitrida (BN) ili oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{ZrO}_2$ ). Takođe, mogu biti različitog oblika i veličina. Da bi se smanjila korozija za rast jonskih kristala često se koriste metalne posude, dok se posude napravljene od jonskih materijala često koriste za rast kristala metala. Najčešći materijal od koga se prave posude su platina, silikatno staklo, aluminijum-oksidi i tantal. Platina visoke čistoće je najčešće korišćeni materijal za posude koje se koriste u ovim sintezama. Platinske posude su hemijski rezistentne na većinu flukseva. Platina je plemeniti metal i ima visoku tačku topljenja, visoku stabilnost u oksidacionim atmosferama i otpornost na mnoge hemikalije, uključujući kiseline i bazne rastvore. Tačka topljenja platine je  $1768\text{ }^\circ\text{C}$ , a maksimalna radna temperatura oko  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Platinske posude su takođe dovoljno kovne da se savijaju rukom, što je korisna karakteristika tokom nekoliko faza eksperimenta. Mana platinskih posuda je njihova visoka cena.

Upotreba visokotemperaturnih rastvora za rast kristala se pokazala kao veoma efikasna metoda. Iako se za sintezu određenih jedinjenja može koristiti više različitih flukseva, empirijski je utvrđeno da neki fluksevi daju mnogo bolji rezultat za određene klase jedinjenja. Primećeno je da fluoridni fluksevi omogućavaju nastajanje kompleksnih oksida u relativno kratkom vremenu reakcije. Naročit uspeh ova metoda pokazala je u sintezi silikata elemenata retkih zemalja, koji su upravo predmet rada ove disertacije. Alkalni fluoridi se smatraju jednim od najboljih flukseva za sintezu silikata retkih zemalja zato što lako rastvaraju početni materijal – silicijum-dioksid i okside elemenata retkih zemalja. Na taj način omogućavaju relativno brzu i uspešnu sintezu novih jedinjenja. Takođe, imaju relativno niske temperature topljenja ( $\text{KF} - 858\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CsF} - 703\text{ }^\circ\text{C}$ ), velike kapacitete za rastvaranje oksida, nisku viskoznost i druge korisne osobine koje fluks treba da poseduje. Fluksevi alkalnih fluorida su interesantni i zbog činjenica da mogu biti reaktivni ili nereaktivni, odnosno da mogu, a i ne moraju ulaziti u strukturu sintetisanog kristala. Upotreba raznih flukseva i njihovih smeša omogućila je kristalizaciju brojnih novih jedinjenja, uključujući jedinjenja koja sadrže elemente retkih zemalja.

Kristali sintetisani ovim postupkom ne moraju uvek imati savršenu kristalnu strukturu. Pošto je uticaj nesavršenosti strukture na makroskopska svojstva veliki, neophodno je proučavati nesavršene strukture u koje spadaju modulirane strukture.

### 2.3. Modulisane strukture

Kristalne strukture koje nemaju trodimenzionalnu periodičnost i ne mogu se opisati nekom od 230 kristalografskih prostornih grupa nazivaju se kvaziperiodične strukture. Kvaziperiodičnost predstavlja rezultat periodične deformacije osnovne strukture kojom se narušava prvobitna translaciona periodičnost rešetke (Janssen *et al.*, 2016.) Modulisane strukture predstavljaju jednu vrstu kvaziperiodičnih struktura. Strukture koje osim osnovnih refleksija imaju i satelitske refleksije nazivaju se modulisane strukture. Ovakve strukture poseduju uređenost na dužem rastojanju koja se eksperimentalno ogleda u jasnim difrakcionim maksimumima slabijeg intenziteta oko osnovnih refleksija, koje ukazuju na trodimenzionalnu periodičnost strukture. Periodična modulacija osnovne strukture dovodi do devijacije u translacionoj simetriji kristala koja se na difrakcionoj slici ogleda u pojavi takozvanih satelitskih refleksija (prvobitno nazvane „duhovi rešetke”). One se u recipročnom prostoru pojavljuju na jednakim udaljenostima  $\pm\mathbf{q}$  od osnovnih refleksija i slabijeg su intenziteta (van Smaalen, 2004). Osnovne ili glavne refleksije predstavljaju osnovnu strukturu sa periodičnom translacionom simetrijom, dok satelitske refleksije odgovaraju modulacionom talasu.

Modulisane strukture mogu se izvesti iz osnovne strukture – atomi, grupe atoma ili čak celi molekuli su pomereni ili rotirani u odnosu na okruženje tako da se trodimenzionalna translaciona simetrija gubi. Ovo pomeranje i rotacija u modulisanim strukturama prati određena pravila i u ovim modulacijama postoji posebna periodičnost koja se matematički može opisati pomoću atomske modulacione funkcije (Wagner & Schönleber, 2009). Oblik atomske modulacione funkcije se određuje eksperimentalno tokom rešavanja i utačnjavanja strukture. Najčešći problem u kristalografiji kvazikristalnih struktura upravo i leži u preciznom određivanju modulacione funkcije (van Smaalen, 2004).

Postoji više vrsta modulacija, ali najčešće su pomerajna modulacija i modulacija zauzeća (Karanović i Poleti, 2003). Pomerajna modulacija podrazumeva periodično odstupanje atoma od njihovog položaja u osnovnoj strukturi. Kod modulacije zauzeća dolazi do periodičnih promena zauzeća atomskih položaja u osnovnoj strukturi, tj. elektronska gustina u kristalu može se opisati talasnom funkcijom. Kada su period modulacije i period translacije rešetke osnovne strukture međusobno proporcionalni radi se o proporcionalno modulisanom strukturi. Kristalne strukture čija modulacija nije proporcionalna periodu translacije rešetke osnovne strukture nazivaju se neproporcionalno modulisane strukture.

Vektor modulacije ili talasni vektor modulacionog talasa predstavljen je izrazom:

$$\mathbf{q} = k_1\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + k_3\mathbf{c}^* \quad (1)$$

gde su  $k_1$ ,  $k_2$  i  $k_3$  komponente vektora modulacije, a  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  i  $\mathbf{c}^*$  recipročne ose. Komponente modulacionog vektora mogu biti racionalne ili iracionalne. Kada su iracionalne, koriste se simboli  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  i  $\gamma_i$ . Ako su sve komponente  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , vektora modulacije racionalni brojevi, postoji proporcionalna rešetka takvih translacija. Struktura je tada superstruktura osnovne strukture, proporcionalno je modulisana i ima simetriju jedne od 230 trodimenzionalnih prostornih grupa. Ukoliko je bar jedna komponenta iracionalna, odnosno ako su indeksi satelitskih refleksija iracionalni brojevi, struktura nema trodimenzionalnu translacionu simetriju rešetke već predstavlja neproporcionalno modulisanu strukturu. Indeksiranje tih refleksija sa tri celobrojne  $hkl$  vrednosti

nije moguće zbog gubljenja trodimenzionalne periodičnosti. Umesto toga potrebno je koristiti  $3 + d$  Milerova indeksa ( $d = 1, 2$  ili  $3$ ) (Wagner & Schönleber, 2009).

Recipročna rešetka neproporcionalno modulirane strukture se zbog neperiodičnosti u trodimenzionalnom prostoru ne može prikazati ni u jednoj od 230 trodimenzionalnih prostornih grupa simetrije. Da bi se ponovo uspostavila periodičnost kod ovakvih struktura, razvijen je koncept višedimenzionalnog prostora – superprostora (de Wolff, 1974; de Wolff 1977). Na taj način se kvaziperiodična neproporcionalno modulirana struktura može transformisati u periodičnu strukturu u višedimenzionalnom  $3 + d$  prostoru. Broj dimenzija  $d$  u  $3 + d$  prostoru zavisi od broja pravaca u kojima se pojavljuju modulacije. Prefiks „super” potekao je iz odnosa trodimenzionalnog i višedimenzionalnog prostora. Pošto je trodimenzionalni, fizički prostor subprostor višedimenzionalnog prostora, višedimenzionalni prostor je zbog tog odnosa nazvan superprostor. Sličnu situaciju imamo kod odnosa grupa, subgrupa i supergrupa (Janssen & Janner, 2014). Za opisivanje moduliranih struktura uveden je termin supergrupa ili superprostorna grupa.

S obzirom da se prema konceptu superprostora dodatne dimenzije definišu na način da su ortogonalne na sve tri dimenzije fizičkog prostora, sve dimenzije superprostora je nemoguće predstaviti u ravni papira. Moguće je koristiti projekciju (u recipročnom prostoru) ili presek (u direktnom prostoru) višedimenzionalnog prostora. Koncept superprostora omogućava precizan način predstavljanja i analize strukturnih karakteristika neproporcionalno moduliranih struktura. Svi  $t$ -preseki superprostora daju drugačiji, ali ekvivalentan prikaz trodimenzionalnog prostora. Varijacija  $t$  tokom perioda modulacije od  $t = 0$  do  $t = 1$  daje sva rastojanja atoma u strukturi. Svaka vrednost za  $t$  daje drugačiji prikaz lokalne strukture za datu grupu atoma. Na ovaj način mogu se proučavati odnosi između modulacija pojedinih atoma iz okruženja. Drugi aspekti strukture neproporcionalno moduliranih struktura mogu se takođe proučavati pomoću  $t$ -preseka, uključujući modulacionu funkciju, zauzeće položaja, uglove između veza, torzione uglove, parametre pomeranja atoma, kao i rotaciju i translaciju grupa atoma (van Smaalen, 2004).

Da bi se sintetisani kristali i njihova struktura detaljno ispitali neophodno je da se koristi više različitih metoda.

## 2.4. Metode karakterizacije

Metode ispitivanja strukturnih i fizičko-hemijskih osobina materijala koje su korištene u ovoj disertaciji su:

1. optička mikroskopija,
2. rendgenska difrakcija na monokristalu,
3. rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku,
4. skenirajuća elektronska mikroskopija.

### 2.4.1. Optička ispitivanja

Svetlost koja prolazi kroz čvrstu materiju ponaša se različito. Prilikom prolaska svetlosti kroz neku sredinu nastaju različite optičke pojave koje proučava kristalooptika. Te pojave koriste se za

određivanje optičkih karakteristika i identifikaciju neke optičke sredine, odnosno materije. Prolaskom kroz supstancu ili sredinu, svetlost menja brzinu zavisno od indeksa prelamanja te sredine, od pravca vibracija i drugih osobina koje uslovljava kristalna struktura i hemijski sastav sredine (Barić i Tajder, 1967). Prolaskom svetlosti kroz kristal svetlost se lomi na dva polarizovana zraka koja vibriraju u međusobno normalnim ravnima vibracija, tj. dolazi do pojave dvojnog prelamanja. Do pojave dvojnog prelamanja ne dolazi kod kristala koji kristališu teseralno (ili amorfni faza). Jedan zrak prolazi bez promene smera i izlazi iz kristala u vazduh i pokorava se Šnelovom zakonu – to je ordinarni zrak; drugi se prelama menjajući smer u odnosu na upadnu normalu, ali izlazi u istom pravcu kao prvi zrak, ne pokorava se Šnelovom zakonu i taj zrak naziva se ekstraordinarni.

Optičko ponašanje kristala (sa izuzetkom kristala koji pripadaju teseralnoj kristalnoj sistemi) zavisi od pravca svetlosti koja putuje kroz kristal. Prema načinu i brzini prostiranja svetlosti kroz kristal razlikujemo optički izotropne i anizotropne sredine. Kod optički izotropnih sredina svetlost se u svim pravcima širi istom brzinom, pa je tako u svim pravcima indeks prelamanja jednak (primeri: gasovi, tečnosti, amorfne materije i teseralne kristalne materije). Indeks prelamanja kod ovih kristala ostaje konstantan bez obzira na pravac prostiranja svetlosti. Kod optički anizotropnih sredina brzina prostiranja svetlosti zavisi od pravca širenja, pa kristali u različitim orijentacijama i preseccima pokazuju više različitih indeksa prelamanja (sva kristalna materija osim kristala teseralne simetrije).

Optički anizotropni kristali, prema broju pravaca duž kojih ne dolazi do dvojnog prelamanja, odnosno prema broju optičkih osa, dele se na optički jednoosne i dvoosne. Optički jednoosni kristali imaju jedan pravac duž kojeg ne dolazi do dvojnog prelamanja i to su kristali tetragonalne, heksagonalne i romboedarske simetrije. Optički dvoosni minerali imaju dva pravca duž kojih ne dolazi do dvojnog prelamanja i to su kristali rombične, monoklinične i triklinične sisteme. Treba naglasiti da i kod anizotropne sredine takođe postoje pravci u kojima se svetlost prostire kao kroz izotropnu sredinu (duž optičkih osa).

Za određivanje optičkih karakteristika providnih kristala najčešće se koristi tzv. polarizacioni mikroskop koji koristi linearno polarizovanu svetlost. Kada su kristali providni (kao što je slučaj sa svim kristalima sintetisanim tokom rada na ovoj disertaciji), govorimo o ispitivanjima u propuštenoj svetlosti. Linearno polarizovana svetlost dobija se refleksijom sa površine staklene ploče ili pomoću optičkih prizmi koje su napravljene od materijala koji pokazuje dvojno prelamanje – tzv. Nikolove prizme. Kod linearno polarizovane svetlosti oscilacije se dešavaju samo u jednom smeru u ravni koja je normalna na smer oscilovanja. U slučaju neprovidnih kristala uzorak se posmatra u odbijenoj svetlosti na tzv. rudnom mikroskopu.

Ispitivanja optičkih osobina u polarizacionom mikroskopu mogu da se rade sa svetlosnim zracima koji se prostiru paralelno (tzv. ortoskopska ispitivanja) i u konvergentno polarizovanoj svetlosti (tzv. konoskopska ispitivanja). Kod ortoskopskih ispitivanja deo optičkih osobina ispituje se sa uključenim jednim polarizatorom (tzv. ispitivanja sa polarizatorom) ili sa uključena oba polarizatora (tzv. ispitivanja sa analizatorom). Ortoskopskim ispitivanjima sa polarizatorom mogu da se odrede habitus, kristalni oblik (forma), veličina, pukotine, cepljivost, reljef, boja, polihroizam... Pri ortoskopskim ispitivanjima sa analizatorom mogu se razlikovati optički izotropni i anizotropni kristali, uočiti interferentne boje, pomračenje, optički karakter izduženja, zonarnost, bližnjenje, itd. Amorfne faze i teseralni kristali su među ukrštenim nikolima tamni, pa je to dijagnostička karakteristika izotropije. Kod jednoosnih kristala optička osa je paralelna sa glavnom

osom simetrije (osom šestog, trećeg ili četvrtog reda) i kada se posmatra duž glavne ose kristal izgleda izotropno.

Za preliminarni pregled uzoraka može se koristiti i stereomikroskop (binokularna lupa). Stereomikroskop je vrsta optičkog mikroskopa namenjena za posmatranje uzoraka pri manjim uvećanjima, koji najčešće koristi svetlost odbijenu od površine uzorka. Pomoću njega se ispituju uzorci veće debljine ili se mogu posmatrati uzorci koji su neprovidni za posmatranje pod polarizacionim mikroskopom. Neke binokularne lupe opremljene su i dodacima za propuštenu svetlost, s tim što se u odnosu na optički mikroskop propuštena svetlost ne usmerava kroz sistem kondenzatora.

#### 2.4.2. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza

Rendgenska difrakciona analiza ili rendgenska strukturna analiza na monokristalu je nedestruktivna analitička metoda koja pruža detaljne informacije o kristalnoj strukturi. Struktura kristala određuje se iz eksperimentalnih difrakcionih podataka dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka sa elektronskog omotača atoma u kristalu. Određivanjem kristalne strukture dobijaju se informacije o dimenzijama jedinične ćelije, položajima atoma, parametrima pomeranja atoma, a posredno i o dužini međuatomskih rastojanja ili veza, vrednostima uglova između veza i dr.

Strukturna analiza bazira se na četiri osnovne jednačine: 1. Bragovom zakonu, 2. izračunavanju strukturnih faktora iz kontinualne elektronske gustine, 3. izračunavanju elektronske gustine iz strukturnih amplituda i faza i 4. izračunavanju strukturnih faktora iz strukturnog modela. Kristalna struktura i njena difrakciona slika povezane su međusobno matematičkim procesom koji se naziva Furijeova transformacija: struktura je Furijeova transformacija difrakcione slike, a difrakciona slika je Furijeova transformacija strukture.

Korištenjem metode rendgenske difrakcije na monokristalu mogu se izmeriti položaji i intenziteti više hiljada refleksija (u zavisnosti od dimenzija jedinične ćelije i rezolucije podataka) iz kojih se mogu ekstrahovati strukturne informacije. Svaki difraktovani talas, odnosno svaka refleksija nastala difrakcijom na elektronskom omotaču nekog atoma ima svoj pravac, amplitudu i fazu. Pravac je određen Milerovim indeksima niza ravni  $hkl$ , amplituda zavisi od broja elektrona, a faza zavisi od položaja atoma u jediničnoj ćeliji. Za svaku refleksiju  $hkl$ , može se izračunati strukturni faktor  $F_{hkl}$ . Strukturni faktor predstavlja rezultatnu amplitudu i fazu rasipanja svih elektrona raspoređenih u jednoj jediničnoj ćeliji za neku ravan  $hkl$ . Računa se prema sledećoj formuli:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{n=1}^N f_n(\mathbf{h}) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2)$$

gde je  $\mathbf{h}$  vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksije  $hkl$ ,  $N$  - broj atoma u jediničnoj ćeliji,  $f_n(\mathbf{h})$  atomski faktor rasipanja  $n$ -tog atoma,  $h$ ,  $k$  i  $l$  predstavljaju Milerove indekse refleksija, a  $x$ ,  $y$  i  $z$  frakcione koordinate atoma  $n$ .

Strukturni faktor može da se predstavi i na sledeći način:

$$F(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})|e^{i\varphi(\mathbf{h})} \quad (3)$$

gde je  $|F(\mathbf{h})|$  amplituda vektora  $F$ , a  $\varphi(\mathbf{h})$  je fazni ugao ili faza refleksije  $hkl$ .

Kada bi strukturni faktori bili poznati, položaji atoma bi se mogli odrediti izračunavanjem elektronske gustine u jediničnoj ćeliji. Pošto je strukturni faktor Furijeova transformacija elektronske gustine onda je elektronska gustina inverzna Furijeova transformacija strukturnog faktora. Postupak izračunavanja elektronske gustine sumiranjem strukturnih faktora naziva se Furijeova sinteza. Kako je elektronska gustina u kristalu,  $\rho(\mathbf{r})$ , trodimenzionalna periodična funkcija, ona se predstavlja trostrukim Furijeovim redom:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l^{+\infty} F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4)$$

gde je  $\mathbf{r}$  vektor u kristalnom prostoru čije su komponente koordinate  $x, y, z$  posmatrane tačke,  $V$  je zapremina jedinične ćelije,  $\mathbf{h}$  je vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksije  $hkl$ , a  $F(\mathbf{h})$  je strukturni faktor.

Pošto se eksperimentalnim putem ne mogu direktno odrediti strukturni faktori, elektronska gustina se ne može izračunati pomoću izraza (4). Eksperimentalno se mogu odrediti samo intenziteti refleksija koji su sa strukturnim faktorima povezani izrazom:

$$I(\mathbf{h}) = KAL_p T |F(\mathbf{h})|^2 \quad (5)$$

gde je  $I(\mathbf{h})$  intenzitet refleksije sa datog niza ravni  $hkl$  u kristalu,  $K$  je faktor skale,  $A$  je apsorpcioni faktor,  $L_p$  je Lorenc-polarizacioni faktor,  $T$  je temperaturni faktor, a  $|F(\mathbf{h})|$  je strukturna amplituda.

Iz izmerenih intenziteta se mogu izračunati amplitude strukturnih faktora, ali ne i njihove faze, odnosno fazni uglovi. Problem nalaženja faznih uglova naziva se *fazni problem* i predstavlja osnovni problem u rendgenskoj strukturnoj analizi. Postoji nekoliko načina (metoda) za rešavanje faznog problema i dolaženja do početnog modela strukture. Najstarija od ovih metoda je metoda probe i greške. U njoj se strukturni model pretpostavlja, strukturni faktori se izračunavaju, a zatim se porede sa eksperimentalnim vrednostima. Danas ova metoda uglavnom ima samo istorijski značaj, iako rešavanje kristalne strukture uvek predstavlja neku vrstu probe i greške – svodi se na pretpostavljanje strukturnog modela i poređenje sa eksperimentalnim podacima. U novije doba postoji nekoliko metoda kojima se relativno brzo i jednostavno dolazi do početnog modela. Patersonova metoda ili metoda teškog atoma uglavnom se koristi kad u strukturi postoji jedan ili više teških atoma. Zasniva se na Patersonovoj funkciji i izračunavanju približnih vrednosti faznog ugla iz poznatog položaja samo jednog ili nekoliko teških atoma. Direktne metode uglavnom se preporučuju kad u strukturi nema teškog atoma. Zasnivaju se na direktnom određivanju vrednosti faznog ugla iz veza između strukturnih amplituda jakih refleksija. Direktne metode omogućavaju da se iz niza eksperimentalno određenih strukturnih amplituda nekog kristala, sa većom ili manjom tačnošću odrede faze, najpre jakih, a zatim i svih ostalih refleksija.

Kada se odredi strukturna amplituda i fazni ugao za svaku refleksiju, mogu se pomoću izraza (3) izračunati strukturni faktori. Iz dobijenih strukturnih faktora može se izračunati elektronska gustina pomoću izraza (4). Dobijanjem elektronske gustine, uz pretpostavku da su atomi smešteni u centrima maksimuma elektronske gustine, može se rešiti kristalna struktura. Ukoliko u strukturnom modelu nedostaje neki atom, on se može odrediti izračunavanjem diferentne Furijeove mape ( $\Delta F$ -mape):

$$\Delta\rho = \rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) e^{i\varphi_c} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (6)$$

gde je  $\rho_o(\mathbf{r})$  izmerena elektronska gustina,  $\rho_c(\mathbf{r})$  izračunata elektronska gustina,  $\varphi_c$  izračunata faza strukturnog faktora,  $F_o$  izmereni strukturni faktor,  $F_c$  izračunati strukturni faktor. Položaji maksimuma na diferentnoj Furijeovoj mapi predstavljaju položaje nedostajućih atoma. Za idealan strukturni model i idealne eksperimentalne podatke diferentna mapa je potpuno ravna, tj.  $|F_o| - |F_c| = 0$ , pa je elektronska gustina svuda jednaka nuli.

Kao primarni rezultat određivanja kristalne strukture dobijaju se koordinate atoma i njihovi parametri pomeranja. Parametri pomeranja su posledica vibracija oko njihovih ravnotežnih položaja. Nakon toga se pristupa utičnjavanju strukture. Utačnjavanje predstavlja proces poboljšanja strukturnih parametara atoma u pretpostavljenom strukturnom modelu. Proces se odvija u mnogobrojnim ciklusima utičnjavanja sve dok se ne dobije najbolje slaganje između izmerenih i izračunatih strukturnih faktora. Za utičnjavanje u rendgenskoj strukturnoj analizi se najčešće koristi metoda najmanjih kvadrata. Parametri koji se utičnjavaju tokom određivanja kristalne strukture su: položaji atoma, izotropni ili anizotropni parametri pomeranja atoma, faktor skale, faktor zauzeća, ekstinkcije, a ponekad i Flakov (Flack) parametar (u slučaju necentrosimetričnih struktura) i udeo bliznih individua (u slučaju bližnjenja). Tokom utičnjavanja posmatraju se promene parametara i njihovih odgovarajućih standardnih devijacija da bi se utvrdilo da li utičnjavanje konvergira. Nakon nekoliko ciklusa utičnjavanja treba analizirati diferentne mape i, ako je potrebno, dodati strukturnom modelu atome koji nedostaju i to ponavljati sve dok se ne odrede položaji svih atoma. Na samom kraju se utičnjavaju parametri pomeranja atoma – prvo izotropni, a kasnije, ako je moguće, anizotropni. Često se moraju primeniti blaga ograničenja, a ponekad i stroga ograničenja kako bi se dobila kristalohemijski logična međuatomska rastojanja i uglovi. Struktura se utičnjava do potpune konvergencije (svi odnosi pomak/greška treba da su manji od 0,01).

Kao opšti pokazatelji slaganja stvarnog i pretpostavljenog strukturnog modela koriste se različiti pokazatelji (indeksi, faktori) pouzdanosti. Najvažniji od njih su: konvencionalni netežinski faktor neslaganja -  $R$ , težinski faktor -  $R_w$  i faktor slaganja -  $GOF$ . Oni se definišu na sledeći način:

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_o|} = \frac{\sum ||F_o| - |kF_c||}{\sum |F_o|} \quad (7)$$

$$R_w = \left[ \frac{\sum w |\Delta F|^2}{\sum w |F_o|^2} \right]^{0,5} = \left[ \frac{\sum w (|F_o| - |kF_c|)^2}{\sum w |F_o|^2} \right]^{0,5} \quad (8)$$



$$GOF = \left[ \frac{\sum w(|F_o| - |kF_c|)^2}{m - n} \right]^{0,5} \quad (9)$$

gde je  $|\Delta F|$  - razlika između izmerene i izračunate strukturne amplitude,  $|F_o|$  - izmerena strukturna amplituda,  $k$  - faktor skale za izračunate strukturne amplitude,  $|F_c|$  - izračunata strukturna amplituda,  $w$  - težinska funkcija,  $m$  - broj eksperimentalnih podataka (refleksija), a  $n$  - broj utačnjanih parametara. Konačne vrednosti  $R$  faktora treba da budu manje od 0,1, a često i manje od 0,05. Kod preciznih eksperimentalnih podataka i tačnog strukturnog modela, vrednost faktora  $GOF$  teži jedinici.

Na osnovu poznatih koordinata atoma izračunavaju se međuatomska rastojanja (dužine veza) i uglovi, a često se posmatraju oblik i zapremina koordinacionih poliedara. U nekim slučajevima računaju se torzioni uglovi, srednje ravni kroz grupu atoma i sl.

### 2.4.3. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza

Rendgenska difraktometrija praha je metoda za analizu i karakterizaciju polikristalnih, odnosno sprasanih materijala difrakcijom rendgenskih zraka. Ova nedestruktivna metoda služi, pre svega, za kvalitativno određivanje kristalnih faza, odnosno njihovu identifikaciju. Metodom rendgenske difraktometrije praha moguće je razlikovati i polimorfne modifikacije neke kristalne faze, može se koristiti i za određivanje strukturnih parametara (položaja atoma, zauzeća položaja, parametara jedinične ćelije, itd.), kvantitativnu analizu (zastupljenost prisutnih faza), određivanje mikrostrukturnih parametara (veličine kristalita, mikronapreznja), mogu se pratiti fazne transformacije koje nastaju na povišenim temperaturama i pritiscima... U novije vreme metode difrakcije na polikristalnom uzorku često se koriste i za utačnjavanje kompleksnih kristalnih struktura, pa čak i za rešavanje struktura određenih tipova jedinjenja u tzv. *ab initio* postupcima koristeći Ritveldovu (H. M. Rietveld) metodu. Ovom metodom mogu se analizirati i tanki filmovi i masivni uzorci zbog čega ova metoda ima široku primenu.

Polikristalni materijal sastoji se od velikog broja različito orijentisanih kristalića jedne ili više kristalnih faza. Kod rendgenske difraktometrije praha snop rendgenskih zraka pada na sprasani uzorak koji sadrži veliki broj malih, u idealnom slučaju, haotično raspoređenih kristala. U svakom kristalu postoji više različitih nizova ravni i svaki niz ima karakteristično međupljosno rastojanje. Za svaki niz ekvidistantnih ravni  $hkl$ , čije je međupljosno rastojanje  $d_{hkl}$ , postoji određen broj kristala čije ravni  $hkl$  zadovoljavaju uslove za difrakciju. Kada rendgenski zraci padaju pod proizvoljnim uglom, difraktovani talasi sa niza ravni u kristalu će najčešće destruktivno interferirati. Reflektovani talasi složiće se u fazi samo ako se njihova faza međusobno razlikuje za ceo broj talasnih dužina. To se dešava kada na niz ravni u kristalu pada snop rendgenskih zraka pod specijalnim uglom pri kome dolazi do konstruktivne, pozitivne interferencije i pojavljuje se jaka refleksija (slika 1). Taj specijalni ugao naziva se Bragov ugao. Svako odstupanje od ovog ugla pri sabiranju talasa dovešće do smanjenog intenziteta talasa, pa čak i nule.

Do difrakcije rendgenskog zračenja dolazi kada se kristalne ravni pri određenim uslovima nađu u takvoj orijentaciji da zadovoljavaju Bragov zakon, odnosno Bragovu jednačinu:

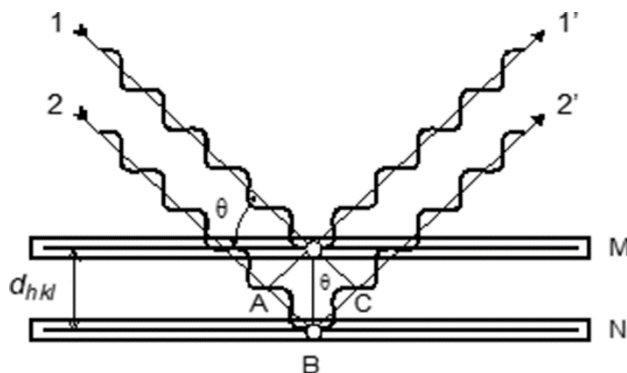
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

gde je  $n$  - red difrakcije (ceo broj),  $\lambda$  - talasna dužina rendgenskog zračenja,  $d$  - vrednost međupljosnog rastojanja,  $\theta$  - upadni ugao snopa rendgenskih zraka.

Ako je zadovoljen Bragov zakon, reflektovani snopovi sa pogodno orijentisanih kristala su u fazi i javlja se konstruktivna interferencija na određenom uglu  $\theta$ . Do konstruktivne interferencije će doći kada se zadovolji uslov da je putna razlika između dva talasa rendgenskog zračenja jednaka celom broju  $n$  talasnih dužina  $\lambda$ , tj. kad je:

$$AB + BC = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta = n\lambda \quad (11)$$

Zbog toga će se difrakcioni maksimumi pojaviti ako je ispunjen uslov da je  $n\lambda = 2d\sin\theta$  (Bragova jednačina).



Slika 1. Bragov zakon prikazan geometrijskim putem (Karanović i Poleti, 2003).

Difrakciona slika koja nastaje na ovaj način, dobija se i registruje pomoću rendgenskog difraktometra za prah. Osnovni delovi difraktometra za prah su: izvor visokog napona (generator), rendgenska cev, goniometar i uređaj za registrovanje intenziteta. Razvijen je niz različitih fokusirajućih geometrijskih postavki instrumenta koje omogućavaju kolimaciju upadnog i difraktovanog rendgenskog snopa. Većina komercijalnih difraktometara za prah koristi tzv. parafokusnu Brag-Brentano (Bragg-Brentano) geometriju. Nakon pripreme, sprašeni uzorak se izlaže rendgenskim zracima. Svi zraci difraktovani sa pogodno orijentisanih kristala u uzorku detektuju se detektorom. Impulsi se pojačavaju, a pomoću analizatora visine impulsa (diskriminatora) i filtera ili monohromatora odstranjuje se neželjeno belo zračenje,  $K_{\beta}$  zračenje i ponekad zračenje koje nastaje usled fluorescencije uzorka. Nakon toga impulsi se beleže pomoću brojača analogno ili digitalno.

Difrakciona slika polikristalnog uzorka naziva se dijagram praha ili difraktogram. Dijagram praha monofaznog ili polifaznog uzorka sastoji se od niza difrakcionih maksimuma, odnosno refleksija različitog položaja, intenziteta i širina, gde su na apscisi date vrednosti ugla  $2\theta$ , a na ordinati intenziteti refleksija. Položaj refleksije (pika) određen je Bragovim uglom  $2\theta$ , dok njen

intenzitet zavisi od brojnih strukturnih, instrumentalnih i eksperimentalnih faktora. Dakle, jedan difraktogram će se sastojati od osnovne linije (fona) nastale u vreme kada nije dolazilo do difrakcije i pikova različitog intenziteta pri raznim uglovima  $2\theta$ . Bragov ugao je različit za različite talasne dužine upotrebljenog zračenja. Međutim, vrednosti međupljosnih rastojanja  $d$  ostaju ista u svim slučajevima, jer zavise isključivo od strukture ispitivanog kristalnog materijala. Intenziteti refleksija zavise od brojnih faktora. Da bi se izbegao njihov uticaj na merenje refleksija koriste se tzv. relativni intenziteti. Refleksiji sa najvećim intenzitetom dodeli se relativni intenzitet 100, a intenziteti ostalih refleksija preračunaju se u odnosu na njega. Iz Bragove jednačine može se izračunati vrednost međupljosnog rastojanja  $d$  za svaku refleksiju, koja se koristi, zajedno sa relativnim intenzitetom refleksija, za identifikaciju određene kristalne faze. Može se reći da difraktogram predstavlja karakterističan „otisak prsta” svake kristalne faze jer dve različite kristalne materije ne mogu da daju iste dijagrame praha. Kada je ispitivani uzorak višefazni sistem, dijagram praha predstavlja sumu pikova svih prisutnih faza. Dobijene eksperimentalne vrednosti se porede sa literaturnim podacima koji se mogu naći u bazama podataka kao što je ICDD (engl. The International Centre for Diffraction Data) datoteka. Kada se utvrdi prisustvo jedne faze preostali pikovi koriste se za identifikaciju ostalih faza. Pikovi jedne faze se mogu preklapati sa pikovima drugih faza, što može da oteža njihovu identifikaciju.

#### **2.4.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS)**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (skraćeno SEM, engl. „scanning electron microscopy”) je metoda koja koristi fokusirani snop elektrona da bi „skenirao” površinu uzorka i proizveo njegovu sliku. Snop emitovanih elektrona u interakciji sa elektronima u uzorku proizvodi različite vrste signala koji daju informacije o topografiji površine uzorka i njegovom hemijskom sastavu. Skenirajućim elektronskim mikroskopom može se dobiti slika objekta uvećana više od 300 000 puta. SEM može da se kombinuje sa energo-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (skraćeno EDS, engl. „energy dispersive X-ray spectroscopy”) koja omogućava da se pored slike površine sa velikim uvećanjem uradi i hemijska analiza čvrstih uzoraka mikrometarskih veličina. Može se dobiti tačkasta hemijska analiza, ali i mapa raspodele hemijskih elemenata na površini uzorka.

Snop elektrona visokih energija, koje variraju od 100 eV do 50 keV, emituje se iz elektronskog topa – katode. Kao emiter elektrona najčešće se koristi katoda od volframa, ali i drugi emiteri, kao što je kristal lantan-heksaborida ( $\text{LaB}_6$ ). Volfram se koristi jer ima najveću tačku topljenja i najniži pritisak pare od svih metala što omogućava zagrevanje katode do termoelektronske emisije. Na svom putu snop elektrona prolazi kroz niz magnetnih sočiva koji elektrone fokusiraju u vrlo finu tačku. Niz skenirajućih zavojnica (kalemova) pomera fokusirani zrak napred i nazad preko uzorka, red po red. Skenirajući elektronski mikroskop može da proizvede sliku površine uzorka veoma visoke rezolucije. Zbog veoma uskog emitovanog snopa elektrona, SEM fotomikrografije imaju veliku dubinu polja stvarajući karakterističnu trodimenzionalnu sliku. Kada primarni elektronski snop interaguje sa uzorkom, energetska razmena između elektronskog snopa i uzorka rezultuje u obliku emisije sekundarnih elektrona, povratno-rasutih elektrona,

karakterističnih rendgenskih zraka, kao i drugih vrsta zračenja. Svaka od ovih emisija proizvodi različite signale koji mogu da se detektuju pomoću specijalizovanih detektora.

Kada snop elektrona velike energije dospe u interakciju sa uzorkom, može doći do elastičnog rasejanja elektrona iz primarnog snopa na atomima uzorka, bez značajnog gubitka energije. Takvi elektroni imaju nešto nižu energiju od elektrona iz primarnog snopa i poznati su kao povratno-rasuti elektroni (skraćeno BSE, engl. „backscattered electrons”). Povratno-rasuti elektroni prikazuju kontrast između područja sa različitim hemijskim sastavom pružajući na taj način informacije o distribuciji različitih elemenata u uzorku. Povratno rasuti elektroni se često koriste u analitici zajedno sa spektrima nastalim od karakterističnih rendgenskih zraka jer je intenzitet signala povratno-rasutih elektrona direktno povezan sa atomskim brojem ( $Z$ ) elemenata od kojih se sastoji uzorak. Kod elemenata sa većim atomskim brojem signal povratnih elektrona je jači nego kod elemenata sa manjim atomskim brojem i zato se pojavljuju svetliji delovi na slici. Povratno-rasuti elektroni mogu da potiču iz dubine 1 do 2  $\mu\text{m}$ , tako da slika dobijena pomoću njih prikazuje dubinu uzorka.

Neki upadni elektroni se neelastično rasipaju i predaju deo svoje energije elektronima u atomima uzorka. Na taj način mogu dovesti do jonizacije atoma u uzorku i stvaraju uslove za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni (SE, engl. „secondary electrons”) obično imaju energiju manju od 50 eV. Zbog svoje niske energije ovi elektroni mogu da potiču samo sa nekoliko nanometara ispod površine uzorka tako da se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka.

Karakteristično rendgensko zračenje koristi se za identifikaciju i određivanje zastupljenosti elemenata na površini uzorka, jer svaki hemijski element daje karakterističan emisioni spektar rendgenskog zračenja. Na tom principu zasniva se metoda energo-disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS), analitičke tehnike koja se koristi za elementarnu analizu, odnosno hemijsku karakterizaciju uzorka. Upadni zrak može ekscitovati jedan elektron u unutrašnjoj ljusci i izbaciti ga iz ljuske stvarajući tako prazninu na mestu gde je bio elektron. To mesto popunjava elektron iz spoljašnje ljuske koji ima veću energiju. Razlika u energiji između ljuske sa višom i nižom energijom može biti oslobođena u obliku rendgenskih zraka. Ta razlika u energiji karakteristična je za svaki element i omogućava određivanje elementarnog sastava uzorka. Identifikaciju prisutnih elemenata omogućava merenje energija (ED, engl. „energy dispersive”) ili talasnih dužina (WD, engl. „wavelength dispersive”) emitovanog zračenja pomoću posebnih spektrometara (EDS ili WDS). S obzirom da SEM koristi fokusirani snop elektrona, uzorci za SEM moraju biti u stanju da provode naelektrisanje. Ukoliko to nije slučaj, uzorci na konvencionalnim SEM uređajima se moraju napaniti elektroprovodljivim materijalom, najčešće ugljenikom, zlatom ili nekim drugim metalom. Na taj način se sprečava nagomilavanje naelektrisanja na uzorku i njegovo zagrevanje. Tako pripremljen uzorak se smešta u vakuumiranu komoru, iako se mogu koristiti i drugačije sredine, sa specifičnim uslovima (za različite tipove uzoraka).

Veoma je značajna činjenica da je SEM-EDS analiza nedestruktivna metoda, iako ponekad elektronski snop može da ošteti uzorak. Analizu istog materijala je moguće ponoviti više puta. Prednost SEM-a je što se ispituje površina pa samim tim debljina uzorka nije ograničavajući faktor. Međutim, detektor može da apsorbuje samo malu energiju rendgenskih zraka, tako da se SEM-EDS metodom ne može prepoznati prisustvo elemenata sa atomskim brojem manjim od 3.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Svi monokristali dobijeni su postupkom sinteze iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa, a za njihovu karakterizaciju korištene su metode opisane u poglavlju 2.4. Eksperimentalni uslovi navedeni su u ovom poglavlju.

#### 3.1. Sinteze monokristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa

Svi monokristali dobijeni su postupkom sinteze pomoću metode fluksa uz upotrebu hemikalija koje su navedene u tabeli 3. Korištene su 2 vrste fluksa: cezijum-fluorid (CsF) i kalijum-fluorid (KF). Elementi retkih zemalja dodavani su u obliku oksida. Sve polazne supstance prethodno su sušene na 120 °C. Deo laboratorijskog pribora korištenog pri sintezama prikazan je na slici 2.

Tabela 3. Spisak hemikalija korištenih u sintezama.

r. br.	hemikalija	proizvođač	stepen čistoće
1	CsF	Alfa Aesar	99,8 %
2	KF	Centrohem	99 %
3	SiO <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99,9995 %
4	SiO <sub>2</sub>	Merck	p.a.
5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %
6	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,9 %
7	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %
8	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %
9	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %
10	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %



Slika 2. Laboratorijski pribor korišten prilikom sinteza.

Masa reaktanata merena je na analitičkoj vagi, a smeše reaktanata su nakon merenja homogenizovane u ahatnom avanu. Dobijene smeše prebačene su ili u platinske cevi dužine 20 mm i spoljnog prečnika 3 mm (sinteze u kojima je kao fluks korišten CsF) ili u platinske lončice sa poklopcem (sinteze u kojima je kao fluks korišten KF). Zbog naglašenog higroskopskog karaktera cezijum-fluorida, priprema je izvedena uz pomoć „glove box”-a u atmosferi azota. Pripremljeni materijal prebačen je u peć za sintezu (slika 3). Nakon zagrevanja smeše reaktanata u određenom temperaturnom režimu, peć je isključena i puštena da se ohladi do sobne temperature. Dobijeni materijal potom je ispran destilovanom vodom i sušen na vazduhu.



Slika 3. Peć za sintezu.

### 3.1.1. Sinteze $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ , $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$ , $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ , $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ , $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$

Prilikom ovih sinteza korištene su sledeće polazne supstance:  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (Alfa Aesar) i CsF. Na analitičkoj vagi izmereno je 0,1 g nutrijenta, koji se sastoji od mešavine  $\text{REE}_2\text{O}_3$  ( $\text{REE} = \text{Er}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Ho}$ ) i  $\text{SiO}_2$  u molarnom odnosu 1:4. Zatim je dodano 0,1 g CsF i sve zajedno je homogenizovano u ahatnom avanu. Dobijena smeša reaktanata prebačena je u platinske cevi dužine 20 mm i spoljnog prečnika 3 mm. Priprema reaktanata izvedena je uz pomoć „glove box”-a u atmosferi azota zbog velike higroskopsnosti cezijum-fluorida. Cevi su zatvorene kleštima, a potom su na spojevima zavarene. Tako pripremljen materijal prebačen je u peć za sintezu. Peć je zagrevana do  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $50\text{ }^\circ\text{C/h}$  i na toj temperaturi zadržana je 2 sata. Uzorak je postepeno hlađen do temperature od  $800\text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ , a potom je ohlađen na sobnu temperaturu brzinom od  $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ . Nakon završene sinteze i hlađenja, proizvodi reakcija ispirani su destilovanom vodom i sušeni na vazduhu.

---

\* „Glove box” je zatvoreni kontejner, koji je dizajniran tako da omogućí rad sa predmetima i supstancama u specifičnoj atmosferi. Deo ili ceo okvir „glove box”-a je providan, kako bi omogućio vidljivost i preglednost tokom rada.

### 3.1.2. Sinteza $K_3EuSi_2O_7$

Prilikom sinteze ove faze korištene su sledeće supstance:  $Eu_2O_3$ ,  $SiO_2$  (Merck, p.a.) i KF. Izmereno je 0,055 g smeše  $Eu_2O_3$  i  $SiO_2$  u molarnom odnosu 1:4. U smešu je dodan 1 g KF i smeša je homogenizovana u ahatnom avanu. Materijal je prebačen u platinski lončić sa poklopcem, a zatim je sve stavljeno u peć za sintezu. Peć je zagrevana do 900 °C brzinom od 200 °C/h i na toj temperaturi zadržana je 10 sati. Uzorak je hlađen brzinom od 2 °C/h do temperature od 700 °C, a potom je ohlađen na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja, proizvodi sinteze ispirani su destilovanom vodom i sušeni na vazduhu.

### 3.1.3. Sinteza $K_3ErSi_2O_7$

Za sintezu  $K_3ErSi_2O_7$  korištene su sledeće supstance:  $Er_2O_3$ ,  $SiO_2$  (Merck, p.a.) i KF. Izmereno je 0,1647 g smeše  $Er_2O_3$  i  $SiO_2$  u molarnom odnosu 1:4, a zatim je dodano 2 g KF. Dobijena smeša je homogenizovana u ahatnom avanu i prebačena u platinski lončić koji je zatvoren poklopcem. Sve zajedno je prebačeno u peć za sintezu koja je već bila zagrejana na temperaturu od 140 °C. Smeša reaktanata je žarena do 900 °C brzinom od 200 °C/h i zadržana 12 sati na toj temperaturi. Temperatura je brzinom od 5 °C/h spuštana na 700 °C, a zatim je peć nastavila hlađenje do sobne temperature. Proizvodi sinteze ispirani su destilovanom vodom i sušeni na vazduhu.

### 3.1.4. Sinteza $K_3YbSi_2O_7$

Sledeće polazne supstance korištene su za sintezu  $K_3YbSi_2O_7$ :  $Yb_2O_3$ ,  $SiO_2$  (Merck, p.a.) i KF. Na analitičkoj vagi izmereno je 0,0942 g nutrijenta  $Yb_2O_3$  i  $SiO_2$  u molarnom odnosu 1:12. Dodano je 2 g KF i sve zajedno je homogenizovano u ahatnom avanu. Dobijena smeša prebačena je u platinski lončić sa poklopcem, a potom je platinski lončić stavljen u peć za sintezu. Zagrevanje je vršeno do temperature od 1000 °C brzinom od 200 °C/h. Na ciljanoj temperaturi smeša je zadržana 12 sati, a zatim je postepeno hlađena do 750 °C brzinom od 2 °C/h. Po dostizanju temperature od 750 °C, peć je ohlađena do sobne temperature. Dobijeni materijal potom je ispran destilovanom vodom i sušen na vazduhu.

## 3.2. Optička ispitivanja

Sintetisani materijal iz svake sinteze pregledan je pod stereomikroskopom (slika 4a) da bi se videli produkti sinteza. Posmatranja su zatim vršena i pod polarizacionim mikroskopom u beloj svetlosti (slika 4b). Pregledanjem monokristala samo sa uključenim polarizatorom posmatran je habitus, kristalni oblik (forma), boja i veličina kristala. Uključivanjem analizatora posmatrani su efekti pomračenja, pojave interferentnih boja, kao i da li je došlo do pojave bližnjenja. Detaljnim pregledanjem sintetisanog materijala izdvojeni su monokristali koji su korišteni za dalje analize.



a



b

Slika 4. a) Stereomikroskop i b) polarizacioni mikroskop.

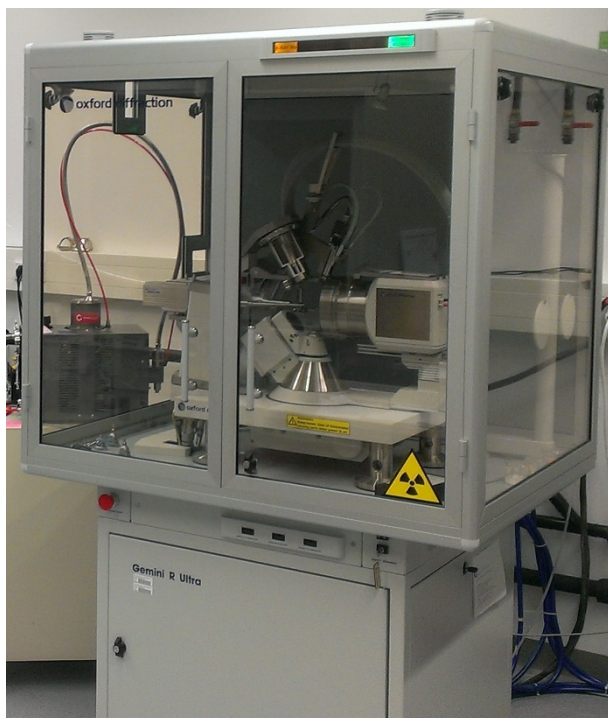
### 3.3. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza

Svi sintetisani monokristali tokom rada na ovoj tezi analizirani su metodom rendgenske difrakcije na monokristalu. Prikupljanje podataka izvedeno je na 2 difraktometra: difraktometru Oxford Diffraction Gemini R Ultra (slika 5a i 5c), na Institutu za mineralogiju i petrografiju (Univerzitet u Inzbruku, Fakultet za geonauke i nauku o atmosferi) i na difraktometru Agilent Gemini S (slika 5b i 5d), na Departmanu za fiziku (Univerzitet u Novom Sadu – Prirodno-matematički fakultet). Eksperimentalni podaci za faze  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$ ,  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  prikupljeni su na četvorokružnom difraktometru Oxford Diffraction Gemini R Ultra sa CCD detektorom Ruby. Eksperimentalni podaci za faze  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  prikupljeni su na difraktometru Agilent Gemini S, opremljenim sa detektorom Sapphire3 CCD. Na oba difraktometra korišten je grafitni monohromator i molibdensko  $K\alpha$  zračenje, a vrednost napona i jačina struje generatora rendgenskog zračenja bila je 50 kV i 40 mA.

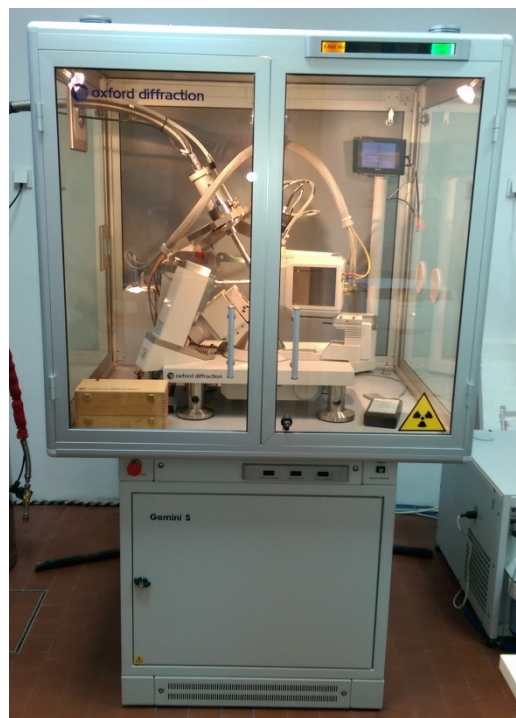
Prikupljanje podataka izvedeno je na sobnoj temperaturi korištenjem  $\omega$ -skana. Monokristali su zalepljeni na staklenu iglicu pomoću laka za nokte. Eksperimentalni uslovi prikupljanja podataka dati su u tabelama 6, 10, 12, 22 i 27. Kompletnost, odnosno potpunost prikupljenih podataka, koja govori koliko je od teorijski mogućih nezavisnih refleksija u određenoj prostornoj grupi eksperimentalno izmereno tokom prikupljanja podataka jednaka je ili veća od 97,5 % kod svih rešenih struktura. Pomoću programa *CrysAlisPro* (Rigaku Oxford Diffraction) obrađeni su prikupljeni eksperimentalni podaci. Izvršeno je integraljenje refleksija, skaliranje intenziteta, korekcija za Lorenc-polarizacioni faktor, korekcija za apsorpciju i utičnjavanje parametara jedinične ćelije. Kod svih kristala korištena je kombinacija numeričke i empirijske korekcije za apsorpciju. Kod numeričke korekcije na apsorpciju korišten je analitički metod, zasnovan na



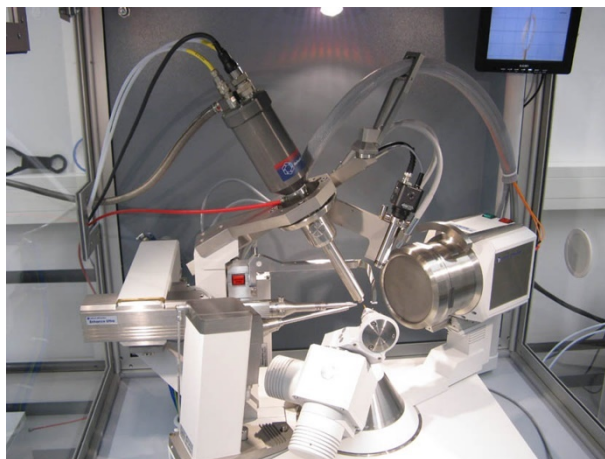
proceduri Klarka i Rida (Clark & Reid, 1995). Morfologija kristala aproksimirana je pomoću pljosni koje su potom indicirane i na osnovu njih je primenjena korekcija. Za empirijsku korekciju za apsorpciju metodom multiskana korišten je SCALE3 ABSPACK algoritam koji se nalazi u okviru *CrysAlisPro* softvera.



a



b



c



d

Slika 5. Difraktometri za monokristal: a) i c) Oxford Diffraction Gemini R ultra, b) i d) Agilent Gemini S (slika 5c preuzeta je sa internet stranice [https://www.uibk.ac.at/mineralogie/img/single\\_cryst\\_diff04.jpg](https://www.uibk.ac.at/mineralogie/img/single_cryst_diff04.jpg)).

Za rešavanje, utacnjavanje i analizu strukture iz difrakcionih podataka dobijenih na monokristalu korišten je programski paket *WinGX* (Farrugia, 2012). Strukture  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  rešene su direktnim metodama korištenjem programa *SIR92* (Altomare *et al.*, 1994) i utacnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL-97* (Sheldrick, 2008). Dobijeni

su kristalohemijski logični modeli, tj. atomi silicijuma koji su tetraedarski koordinisani sa četiri atoma kiseonika, određeni su položaji erbijuma i cezijuma, kao i dodatni fluoridni anjoni. S obzirom da su strukture  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  izostrukturalne sa  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ , kao početni model pri utičnjavanju ovih struktura korištene su atomske koordinate  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  rešena je „charge-flipping” metodom pomoću programa *SUPERFLIP* (Palatinus & Chapuis, 2007). Atomski položaji cezijuma, skandijuma, silicijuma i tri atoma kiseonika određeni su pomoću programa *JANA2006* (Petříček *et al.*, 2014). Za utičnjavanje struktura  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  korištene su atomske koordinate  $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$  (Vidican *et al.*, 2003), a za utičnjavanje strukture  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  korištene su atomske koordinate  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  (Vidican *et al.*, 2003). Kristalna struktura  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  utičnjena je pomoću programa *SHELXL-2015/1* (Sheldrick, 2015), dok su kristalne strukture  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  utičnjene pomoću programa *SHELXL-2018/3* (Sheldrick, 2015). Strukturni modeli su utičnjeni metodom najmanjih kvadrata. Svim atomima u svim strukturama utičnjavani su anizotropni parametri pomeranja.

### 3.4. Određivanje valenci veza

Valenca veze predstavlja kvantitativnu meru jačine hemijske veze i obrnuto je proporcionalna dužini veze. Model valenci veza (Brese & O’Keeffe, 1991; Brown, 2009) je veoma važan u proceni verodostojnosti neorganske strukture. Zasniva se na pravilu da je suma valenci veza oko nekog atoma jednaka formalnom oksidacionom stanju tog atoma:

$$V_j = \sum_i v_{ij} \quad (11)$$

gde je  $V_j$  oksidaciono stanje atoma  $j$ , a  $\sum_i v_{ij}$  predstavlja sumu valenci svih veza između atoma  $j$  i svih atoma  $i$  koji okružuju atom  $j$ .

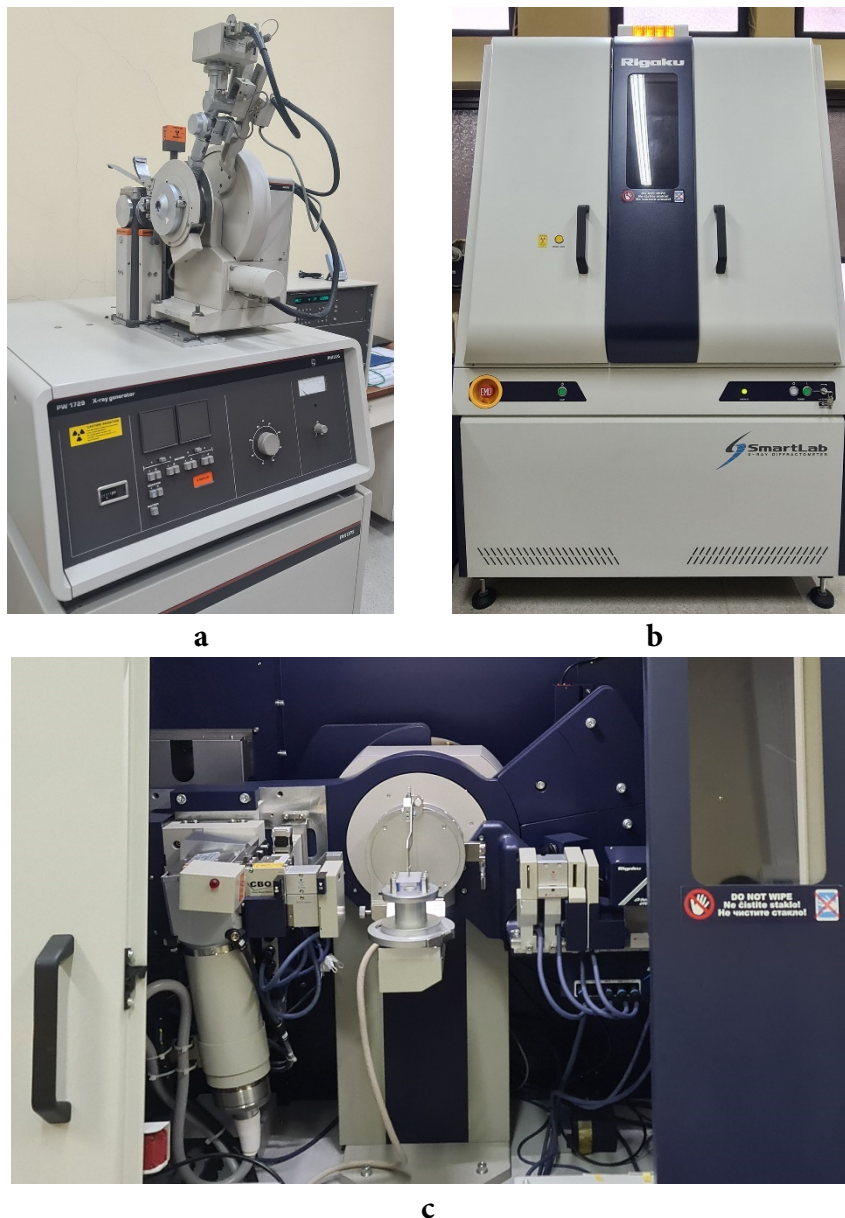
Valence veze izračunate su pomoću programa *VaList* (Wills, 2009) po formuli:

$$\sum v_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right) \quad (12)$$

gde je  $\sum v_{ij}$  suma valenci veze,  $R_0$  - teorijska dužina veze,  $R$  - izmerena dužina veze,  $B$  - konstanta čija je vrednost najčešće 0,37 (Brown & Altermatt, 1985). Važno je napomenuti da je ovaj model ograničen na jonska jedinjenja. Valence veza mogu poslužiti za otkrivanje grešaka u strukturnom modelu, za određivanje oksidacionog stanja atoma, koordinacione geometrije, nepotpunog zauzeća nekog položaja, itd.

### 3.5. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza

Produkti sinteza u kojima su dobijeni monokristali  $K_3EuSi_2O_7$ ,  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  ispitani su metodom rendgenske difrakcije na prahu radi provere faznog sastava. Mala količina materijala je sprášena i homogenizovana. Ispitivanja su vršena na difraktometrima za prah koji se nalaze u Laboratoriji za kristalografiju (Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet).



Slika 6. Difraktometri za prah: a) Philips PW 1710, b) i c) Rigaku SmartLab.

Produkti sinteza u kojima su dobijene faze  $K_3EuSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  ispitani su na difraktometru za prah Philips PW 1710 (slika 6a). Korišteno je rendgensko zračenje sa antikatode bakra (talasne dužine  $CuK\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ) i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je bio 40 kV, dok je jačina struje bila 30 mA. Svi uzorci ispitani su u opsegu  $4\text{--}60^\circ 2\theta$ . Korišten je korak od  $0,02^\circ 2\theta$  i vremenska konstanta od 1,25 s po koraku.

Produkti sinteze u kojoj je dobijena faza  $K_3ErSi_2O_7$  ispitani su na difraktometru za prah Rigaku SmartLab (slika 6b i 6c) sa izvorom zračenja bakarne antikatode. Korišten je 1D strip detektor D/teX Ultra 250. Radni napon na cevi je bio 40 kV, dok je jačina struje bila 30 mA. Uzorak je ispitan u opsegu  $3-60^\circ 2\theta$ . Korišten je korak od  $0,01^\circ 2\theta$ , a brzina snimanja iznosila je  $5^\circ/\text{min}$ .

Na osnovu dobijenih položaja difrakcionih maksimuma, vrednosti međupljosnih rastojanja  $d$  za sve refleksije  $hkl$ , odgovarajućih vrednosti relativnih intenziteta  $I/I_{\text{max}}$  i upoređivanjem sa literaturnim podacima i ICDD standardima, identifikovane su prisutne kristalne faze. Dobijeni podaci obrađeni su pomoću programa Rigaku PDXL 2, verzija 2.8.4.0. (Rigaku, 2007), a za identifikaciju faza korištena je PDF-2 2016 baza podataka.

### **3.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsko-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS)**

Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije zajedno sa energetsko-disperzivnom spektroskopijom korištena je za morfološku i hemijsku karakterizaciju dobijenih monokristala. Monokristali  $Cs_3ScSi_6O_{15}$  analizirani su na instrumentu Jeol JSM-6010LV, opremljenim energetsko-disperzivnim sistemom sa Bruker Xflash 410-M detektorom (slika 7a), koji se nalazi na Institutu za mineralogiju i petrografiju (Univerzitet u Inzbruku, Fakultet za geonauke i nauku o atmosferi). Analize monokristala  $K_3EuSi_2O_7$ ,  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  izvršene su na instrumentu Jeol JSM-6610LV opremljenim sa energetsko-disperzivnim spektrometrom Oxford INCA Energy 350 EDS detektorom (slika 7b), koji se nalazi u Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet).

Kristali  $Cs_3ScSi_6O_{15}$  zalepljeni su na nosač dvostrano lepljivom ugljeničnom trakom. Prilikom analiziranja uzoraka EDS detektorom, parametri samog uređaja bili su sledeći: jačina struje elektronskog snopa 30 pA, ubrzanje elektronskog snopa 15 kV i dužina trajanja analize 60 s.

Kristali  $K_3EuSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  zalepljeni su dvostrano lepljivom ugljeničnom trakom na nosač. U slučaju  $K_3ErSi_2O_7$  monokristal je poliran da bi se dobila površina kristala bez nečistoća. Nekoliko monokristala postavljeno je na komad dvostrano lepljive trake. Na traku je potom stavljen poseban plastični prsten da bi se ogradio prostor u koji je sipana topla epoksidna smola. Nakon hlađenja i stvrdnjavanja epoksidne smole u kojoj se nalaze monokristali, prsten je skinut, a tako dobijeni preparat valjkastog oblika poliran je na automatskoj mašini za poliranje da bi se dobila ravna površina, a naknadno je fino poliran dijamantskom pastom. Svi tako pripremljeni uzorci su pre analiziranja prekriveni slojem ugljenika od 15 nm na odgovarajućem naporivaču. Parametri samog uređaja bili su: ubrzanje elektronskog snopa 20 kV, jačina struje elektronskog snopa 50 pA, dužina trajanja analize 60 s, a širina elektronskog snopa na uzorku  $2\ \mu\text{m}$ .



a



b

Slika 7. Skenirajući elektronski mikroskopi sa energetske-disperzivnim spektrometrima: a) Jeol JSM-6010LV i b) Jeol JSM-6610LV (slika 7a preuzeta je sa internet stranice [https://www.uibk.ac.at/images/567x-auto/mineralogie/img/electron\\_microscopy.jpg](https://www.uibk.ac.at/images/567x-auto/mineralogie/img/electron_microscopy.jpg)).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

U toku izrade ove disertacije urađena je 21 sinteza i ukupno su sintetisani monokristali 24 jedinjenja. Određeno je 8 kristalnih struktura – jedna predstavlja jedinjenje sa novim strukturnim tipom, jedna je prvi put rešena kao modulirana struktura, a šest su strukture jedinjenja novog hemijskog sastava (tabela 4). Dobijeno je 16 jedinjenja sa već rešenim i poznatim strukturama koja zbog toga nisu opisivana (tabela 5).

Tabela 4. Jedinjenja kojima je određena struktura u okviru rada na ovoj disertaciji i odgovarajuća prostorna grupa (P.G.).

r.br.	formula	P.G.	
1	$\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$	<i>Cmca</i>	(br. 64)
2	$\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$	$X\bar{3}m1(00\gamma)0s0^*$	
3	$\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$	<i>Pnma</i>	(br. 62)
4	$\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$	<i>Pnma</i>	(br. 62)
5	$\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$	<i>Pnma</i>	(br. 62)
6	$\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mcm</i>	(br. 193)
7	$\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mmc</i>	(br. 194)
8	$\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mmc</i>	(br. 194)

\* superprostorna grupa (objašnjenje dato u poglavlju 2.3)

Tabela 5. Sintetisana jedinjenja sa poznatim strukturama.

r.br.	formula	P.G.		literatura
1	$\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$	<i>Pnma</i>	(br. 62)	Kolitsch & Tillmanns, 2004
2	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	<i>C_2/m</i>	(br. 12)	Zachariasen, 1930
3	$\text{K}_3\text{SmSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mcm</i>	(br. 193)	Latshaw <i>et al.</i> , 2016
4	$\text{Sm}_5\text{Si}_3\text{O}_{13}$	<i>P6_3/m</i>	(br. 176)	Morgan <i>et al.</i> , 2002
5	$\text{Eu}_{4,667}\text{Si}_3\text{O}_{13}$	<i>P6_3/m</i>	(br. 176)	Hartenbach & Schleid, 2006
6	$\text{K}_3\text{GdSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mcm</i>	(br. 193)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
7	$\text{Gd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	<i>P6_3/m</i>	(br. 176)	Smolin & Shepelev, 1969
8	$\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$	<i>P6_3/mcm</i>	(br. 193)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
9	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	<i>C2/m</i>	(br. 12)	Christensen, 1994
10	$\text{Er}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	<i>P63/m</i>	(br. 176)	Felsche, 1972
11	$\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	<i>P2_1/c</i>	(br. 14)	Mueller-Bunz & Schleid, 1999
12	$\text{Er}_2\text{O}_3$	<i>I2_13</i>	(br. 199)	Zachariasen, 1927
13	$\text{Yb}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	<i>P63/m</i>	(br. 176)	Felsche, 1972
14	$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	<i>B_2/b</i>	(br. 15)	Smolin, 1969
15	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	<i>I2_13</i>	(br. 199)	Zachariasen, 1927
16	$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	<i>C2/m</i>	(br. 12)	Soetebier & Werner, 2002

## 4.1. Kristalna struktura Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F

### 4.1.1. Uvod

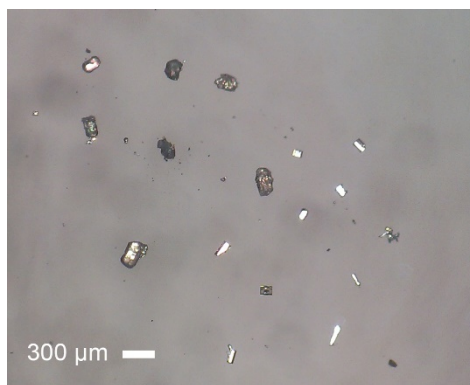
Struktura ovog jedinjenja rešena je iz difrakcionih podataka prikupljenih na monokristalu i predstavlja novi tip strukture. Strukturni podaci za fazu Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F, koji su ujedno i deo ove disertacije, objavljeni su u naučnoj publikaciji „Single-crystal X-ray diffraction study of Cs<sub>2</sub>Er[Si<sub>6</sub>O<sub>14</sub>]F and Cs<sub>2</sub>Er[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]F” (Dabić *et al.*, 2016), a deponovani su i u kristalografskoj bazi podataka neorganskih jedinjenja u Karlsruheu (Karlsruhe) pod brojem ICSD 430322.

Monokristali Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F sintetisani su metodom fluksa. Pored prisustva monokristala Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F faze, difrakcioni eksperimenti i pretraga baze podataka na osnovu parametara jedinične ćelije utvrdili su prisustvo monokristala još 2 kristalne faze: Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F (opisana u ovoj disertaciji u poglavlju 4.2) i već poznate, Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> faze (Christensen, 1994).

Difrakcioni podaci za odabrani kristal prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.3. Struktura je rešena direktnim metodama i utajenja metodom najmanjih kvadrata kako je opisano u poglavlju 3.3. Izabrani kristalografski podaci, uslovi prikupljanja podataka, kao i rezultati utajavanja dati su u tabeli 6. Odabrana međuatomska rastojanja i uglovi dati su u tabelama 7 i 8. Valence veza prikazane su u tabeli 9. Utačnjene koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma nalaze se u Prilogu 1, dok su anizotropni parametri pomeranja atoma dati u Prilogu 2. Grafički prikaz strukturnih detalja urađen je pomoću programa VESTA (Momma & Izumi, 2011).

### 4.1.2. Rezultati i diskusija

Optički pregled pokazao je prisustvo polikristalnog matriksa u kojem se nalaze providni, bezbojni, prizmatični monokristali (prinos oko 30 %) veličine do 300 μm (slika 8). Optički anizotropni kristali pokazali su oštro pomračenje pri ukrštenim nikolima.



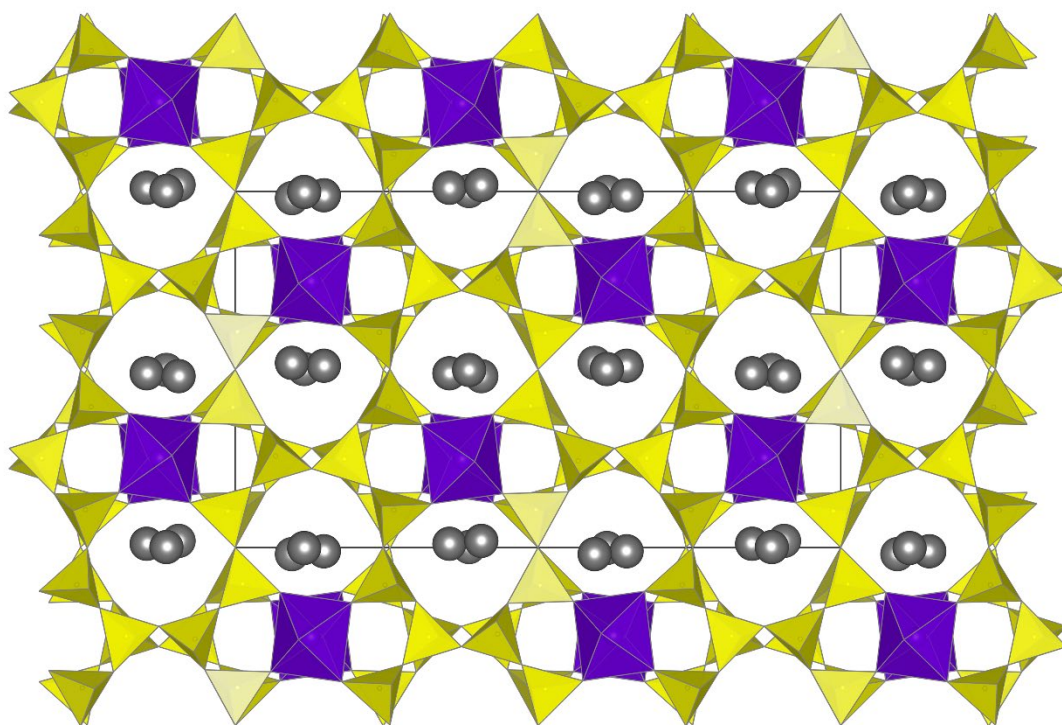
Slika 8. Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F (posmatrano pod stereomikroskopom).

Struktura je izgrađena od SiO<sub>4</sub>-tetraedara i ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedara koji su povezani u trodimenzionalnu mrežu u čijim se kanalima nalaze katjoni cezijuma (slike 9 i 10). U mešovitoj tetraedarsko-oktaedarskoj mreži tetraedri i oktaedri povezani su preko zajedničkih rogljeva. Osnovnu gradivnu jedinicu silikatne tetraedarske mreže čine nerazgranati *sechser* jednostruki lanci (slike 11 i 12). To su lanci čiji je period identiteta šest, odnosno lanci čija se strukturna jedinica od 6 (nem. *sechs* = šest) tetraedara ponavlja, tj. svaki sedmi tetraedar je identičan prvom. Oktaedri su preko atoma fluora u rogljevima povezani u cik-cak lance koji se pružaju u pravcu [100] (slika 13).

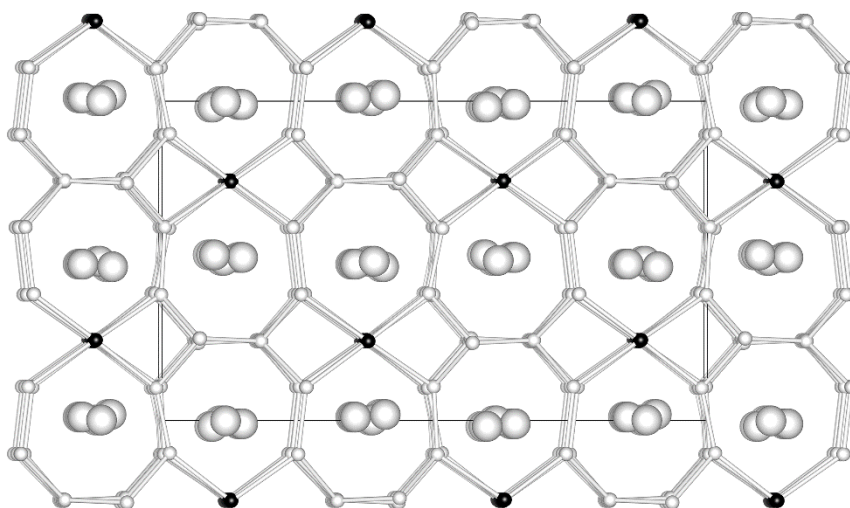
Tabela 6. Eksperimentalni podaci za Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F.

<i>kristalografski podaci</i>	
hemijska formula	Cs <sub>2</sub> ErSi <sub>6</sub> O <sub>14</sub> F
$M_r$	844,62
kristalna sistema	rombična
prostorna grupa	<i>Cmca</i>
temperatura prikupljanja podataka (K)	298
$a$ (Å)	17,2556 (6)
$b$ (Å)	24,6565 (7)
$c$ (Å)	14,4735 (5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	6157,9 (3)
$Z$	16
vrsta zračenja	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	10,66
veličina kristala (mm)	0,08 × 0,07 × 0,04
<i>prikupljanje podataka</i>	
difraktometar	Gemini R Ultra
korekcija na apsorpciju	analitička numerička + empirijska
$T_{\min}$ i $T_{\max}$	0,571 i 0,73
broj izmerenih refleksija	16625
broj nezavisnih refleksija	2920
broj primećenih [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksija	2381
$R_{\text{int}}$	0,031
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,602
<i>utačnjavanje</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,023
$wR(F^2)$	0,053
$S$	1,06
broj refleksija	2920
broj parametara	228
$\Delta\rho_{\max}$ i $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,66 i -1,17



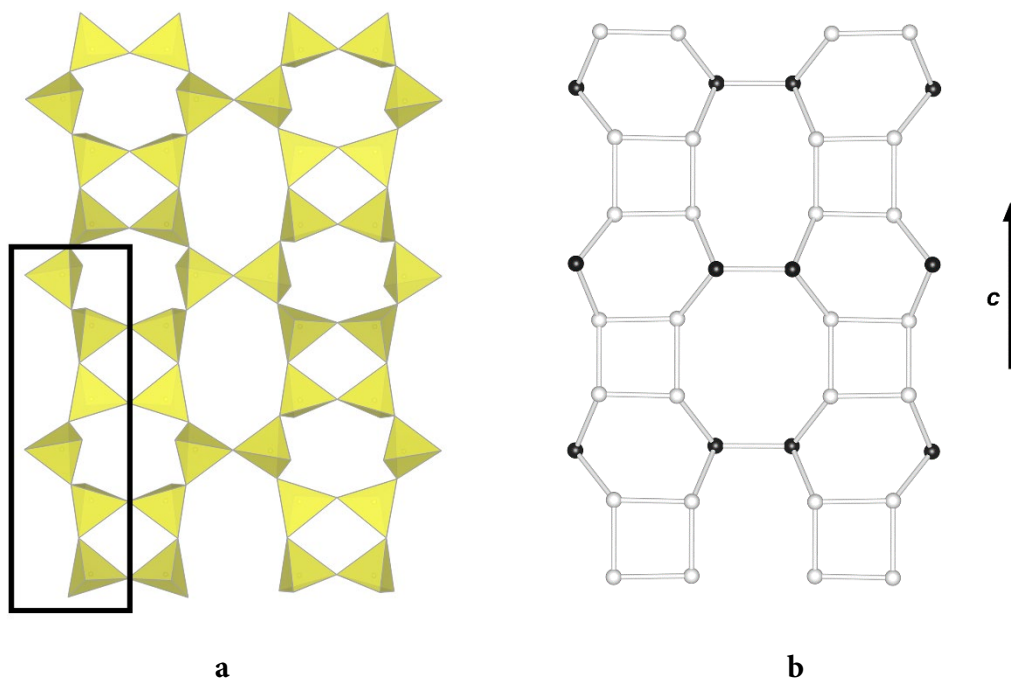


*Slika 9.* Poliedarski prikaz strukture  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  u projekciji duž pravca [100].  $\text{SiO}_4$ -tetraedri predstavljeni su žutom bojom,  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedri predstavljeni su ljubičastom bojom, dok sive sfere predstavljaju katjone cezijuma.



*Slika 10.* Topološki prikaz trodimenzionalne poliedarske mreže u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  duž pravca [100] sa međusobno povezanim oktaedarskim i tetraedarskim položajima. Crne sfere predstavljaju  $\text{ErO}_6$ -oktaedre, male bele sfere  $\text{SiO}_4$ -tetraedre, dok su katjoni cezijuma predstavljeni velikim belim sferama.

Stehiometrija 3D tetraedarske mreže je  $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$  sa O:Si odnosom od 2,33. Mreža se sastoji od  $Q^3$  i  $Q^4$  grupa u odnosu 2:1. Oznaka  $Q^3$  označava da je tetraedar povezan sa tri susedna tetraedra preko anjona kiseonika, dok  $Q^4$  označava da je povezan sa četiri susedna tetraedra.  $Q^3$  tip tetraedarskog okruženja formira se oko atoma Si1, Si3, Si4 i Si5, dok se  $Q^4$  tip formira oko atoma Si2 i Si6. Pojedinačna Si–O rastojanja pokazuju relativno veliko rasipanje, mada su vrednosti u normalnom rasponu za silikatne strukture (Liebau, 1985). Rastojanja Si–O kod  $Q^4$  tipa tetraedara su uniformna sa prosečnom dužinom veze od 1,603 Å. Kod  $Q^3$  tipa rastojanja između katjona silicijuma i anjona kiseonika koji povezuju  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedre i  $\text{SiO}_4$ -tetraedre su znatno kraća (prosečna dužina veze je 1,565 Å) od mostovnih Si–O veza tetraedarske mreže, čije je prosečno rastojanje oko 1,632 Å. Skraćivanje dužine ovih veza rezultat je jače privlačnosti između kiseonika i silicijuma nego između kiseonika i erbijuma. Vrednosti O–Si–O uglova kreću se od 101,60 (15) do 117,11 (17)°, dok se vrednosti Si–O–Si uglova nalaze u opsegu od 135,5 (2) do 154,9 (2)°. Ove vrednosti su takođe tipične za silikatne strukture (Liebau, 1985).



Slika 11. Nerazgranati *sechser* jednostruki lanci  $\text{SiO}_4$ -tetraedara u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  paralelni sa pravcem [001] i predstavljeni: a) poliedrima i b) topološki, gde bele i crne sfere predstavljaju poliedre međusobno povezane u  $Q^3$ - i  $Q^4$ -grupe.

Tabela 7. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F.

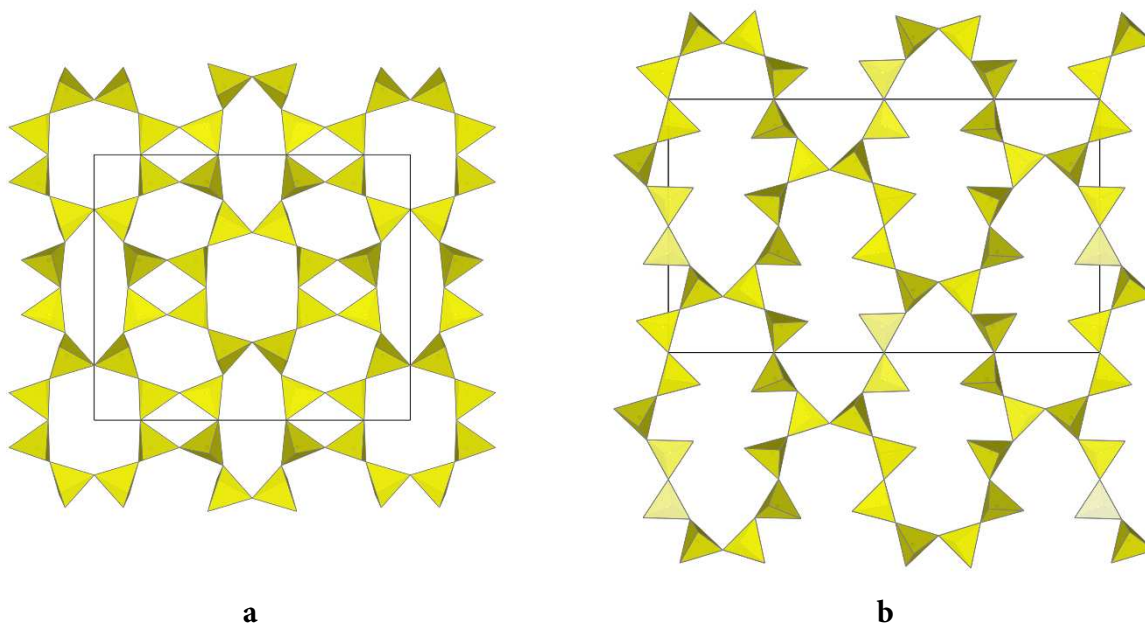
Er1–O5	2,200 (3)	Cs1–F2 <sup>vi</sup>	3,233 (3)
Er1–F2	2,2136 (9)	Cs1–O16 <sup>vii</sup>	3,314 (4)
Er1–F1	2,2151 (9)	Cs1–O2 <sup>viii</sup>	3,383 (3)
Er1–O2 <sup>i</sup>	2,217 (3)	Cs1–O2 <sup>ix</sup>	3,383 (3)
Er1–O17 <sup>i</sup>	2,222 (3)	Cs1–O10 <sup>ix</sup>	3,422 (3)
Er1–O9 <sup>ii</sup>	2,237 (3)	Cs1–O10 <sup>vii</sup>	3,422 (3)
Si1–O17	1,569 (3)	Cs1–O13 <sup>iii</sup>	3,667 (3)
Si1–O14	1,617 (3)	Cs1–O13 <sup>vii</sup>	3,667 (3)
Si1–O1	1,631 (3)	Cs2–O17 <sup>x</sup>	3,111 (3)
Si1–O7	1,6318 (18)	Cs2–O17 <sup>i</sup>	3,111 (3)
Si2–O8	1,589 (3)	Cs2–O7 <sup>x</sup>	3,357 (2)
Si2–O11	1,604 (3)	Cs2–O7	3,357 (2)
Si2–O12	1,6058 (16)	Cs2–O5 <sup>xi</sup>	3,444 (3)
Si2–O4	1,616 (3)	Cs2–O5	3,444 (3)
Si3–O2	1,560 (3)	Cs2–O1 <sup>xi</sup>	3,652 (3)
Si3–O14 <sup>iii</sup>	1,623 (3)	Cs2–O1	3,652 (3)
Si3–O10	1,6351 (17)	Cs2–O4 <sup>xi</sup>	3,764 (3)
Si3–O13	1,644 (3)	Cs2–O4	3,764 (3)
Si4–O5	1,558 (3)	Cs2–O3	3,582 (7)
Si4–O15	1,6223 (17)	Cs2–F2	3,734 (3)
Si4–O6	1,632 (3)	Cs3–O9 <sup>v</sup>	3,115 (3)
Si4–O11 <sup>ii</sup>	1,648 (3)	Cs3–O17 <sup>i</sup>	3,121 (3)
Si5–O9	1,574 (3)	Cs3–O11 <sup>iii</sup>	3,329 (3)
Si5–O8	1,631 (3)	Cs3–O2 <sup>ix</sup>	3,419 (3)
Si5–O3	1,6327 (17)	Cs3–O6 <sup>v</sup>	3,535 (3)
Si5–O6	1,635 (3)	Cs3–O5	3,444 (3)
Si6–O1	1,589 (3)	Cs3–O6	3,299 (3)
Si6–O13	1,597 (3)	Cs3–O8	3,702 (3)
Si6–O16	1,6103 (16)	Cs3–O14	3,746 (3)
Si6–O4	1,614 (3)	Cs3–O12	3,7952 (3)
Cs1–O9 <sup>iv</sup>	3,099 (3)	Cs3–F1	3,4663 (3)
Cs1–O9 <sup>v</sup>	3,099 (3)		

Simetrijski kodovi: (i)  $x, -y, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (iv)  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (v)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (vi)  $x+1/2, y, -z+3/2$ ; (vii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (viii)  $x+1/2, -y, z+1/2$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (x)  $-x, -y, -z+1$ ; (xi)  $-x, y, z$ .

Tabela 8. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F.

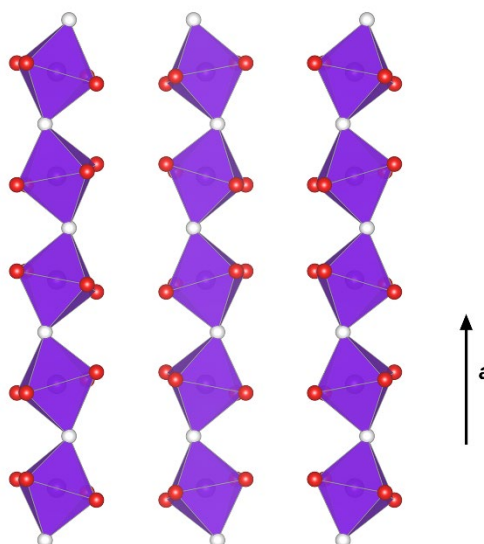
O5–Er1–F2	92,34 (12)	O5–Si4–O15	115,68 (19)
O5–Er1–F1	89,37 (11)	O5–Si4–O6	110,07 (15)
F2–Er1–F1	177,97 (9)	O15–Si4–O6	106,90 (18)
O5–Er1–O2 <sup>i</sup>	176,50 (11)	O5–Si4–O11 <sup>ii</sup>	114,50 (16)
F2–Er1–O2 <sup>i</sup>	91,15 (12)	O15–Si4–O11 <sup>ii</sup>	104,55 (19)
F1–Er1–O2 <sup>i</sup>	87,14 (11)	O6–Si4–O11 <sup>ii</sup>	104,25 (15)
O5–Er1–O17 <sup>i</sup>	85,02 (10)	O9–Si5–O8	112,16 (15)
F2–Er1–O17 <sup>i</sup>	89,45 (12)	O9–Si5–O3	115,11 (19)
F1–Er1–O17 <sup>i</sup>	91,78 (9)	O8–Si5–O3	107,99 (18)
O2 <sup>i</sup> –Er1–O17 <sup>i</sup>	94,82 (10)	O9–Si5–O6	111,19 (15)
O5–Er1–O9 <sup>ii</sup>	93,94 (10)	O8–Si5–O6	101,60 (15)
F2–Er1–O9 <sup>ii</sup>	86,13 (12)	O3–Si5–O6	107,85 (18)
F1–Er1–O9 <sup>ii</sup>	92,67 (9)	O1–Si6–O13	115,90 (16)
O2 <sup>i</sup> –Er1–O9 <sup>ii</sup>	86,50 (10)	O1–Si6–O16	108,83 (18)
O17 <sup>i</sup> –Er1–O9 <sup>ii</sup>	175,42 (10)	O13–Si6–O16	106,59 (17)
O17–Si1–O14	114,07 (16)	O1–Si6–O4	107,64 (16)
O17–Si1–O1	113,63 (16)	O13–Si6–O4	109,65 (17)
O14–Si1–O1	106,88 (15)	O16–Si6–O4	107,98 (19)
O17–Si1–O7	110,37 (12)	Si6–O1–Si1	149,9 (2)
O14–Si1–O7	107,34 (16)	Si5–O3–Si5 <sup>iv</sup>	142,4 (3)
O1–Si1–O7	103,88 (14)	Si6–O4–Si2	143,2 (2)
O8–Si2–O11	113,22 (16)	Si4–O6–Si5	139,4 (2)
O8–Si2–O12	110,28 (15)	Si1 <sup>i</sup> –O7–Si1	135,5 (3)
O11–Si2–O12	107,41 (13)	Si2–O8–Si5	154,8 (2)
O8–Si2–O4	106,85 (16)	Si3 <sup>v</sup> –O10–Si3	140,5 (3)
O11–Si2–O4	111,44 (17)	Si2–O11–Si4 <sup>vi</sup>	136,68 (19)
O12–Si2–O4	107,54 (19)	Si2–O12–Si2 <sup>iii</sup>	151,1 (3)
O2–Si3–O14 <sup>iii</sup>	117,11 (17)	Si6–O13–Si3	140,27 (19)
O2–Si3–O10	110,33 (14)	Si1–O14–Si3 <sup>iii</sup>	147,4 (2)
O14 <sup>iii</sup> –Si3–O10	107,06 (17)	Si4 <sup>iv</sup> –O15–Si4	143,7 (3)
O2–Si3–O13	114,49 (16)	Si6 <sup>iv</sup> –O16–Si6	141,3 (2)
O14 <sup>iii</sup> –Si3–O13	102,68 (16)	Er1–F1–Er1 <sup>vii</sup>	154,8 (2)
O10–Si3–O13	104,05 (13)	Er1–F2–Er1 <sup>iv</sup>	153,0 (2)

Simetrijski kodovi: (i)  $x, -y, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (iv)  $-x, y, z$ ; (v)  $x, -y, -z$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (vii)  $-x+1/2, y, -z+3/2$ .



Slika 12. Trodimenzionalna tetraedarska mreža u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  izgrađena od slojeva  $\text{SiO}_4$ -tetraedara paralelnih sa: a) ravni (010) i b) ravni (100).

Položaj erbijuma u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  koordinisan je sa četiri ekvatorijalna anjona kiseonika i dva aksijalna anjona fluora u *trans*-položaju. Prosečna dužina Er–O veza (2,224 Å) veća je od prosečne dužine Er–F veza (2,219 Å). Oktaedri u lancima su nagnuti u odnosu na susedne oktaedre. Nagib se ogleda u Er–F1–Er i Er–F2–Er uglovima koji iznose 154,8 (2)°, odnosno 153,0 (2)° (slika 13).



Slika 13. Bočni prikaz oktaedarskih lanaca formiranih međusobnim povezivanjem  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedara. Oktaedri su predstavljeni ljubičastom bojom, dok crvene i bele sfere predstavljaju atome kiseonika i fluora.

Koordinacioni brojevi za tri kristalografski nezavisna katjona cezijuma su sledeći: Cs1 se nalazi u koordinaciji 10, Cs2 u koordinaciji 12, dok je Cs3 u koordinaciji 11. Svaki od njih u svoje koordinaciono okruženje uključuje anjone kiseonika i po jedan anjon fluora. Dobijeni koordinacioni poliedri su nepravilni. Katjoni cezijuma nalaze se u kanalima (slika 10) koji se pružaju duž pravca [100]. Te kanale čine prstenovi izgrađeni od šest SiO<sub>4</sub>-tetraedara i jednog ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedra. Anjon fluora ima važnu ulogu u premošćavanju između ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedara. Pod pretpostavkom da Er–F rastojanja iznose oko 2,1–2,2 Å, anjon kiseonika koji bi bio smešten na poziciji fluora dobio bi svega oko 0,43 valentne jedinice od svakog katjona erbijuma koji ga okružuje (Kolitsch & Tillmanns, 2004). Takva valenca katjona kiseonika bi bila nedovoljna za ostvarivanje veze.

Sume valenci veza izračunate su pomoću programa *Valist* (Wills, 2010) i nalaze se u tabeli 9. Za izračunavanje sume valenci veza za Er–O, Er–F i Cs–O veze korišteni su parametri dati od strane Brauna i Altermata (Brown & Altermatt, 1985), dok su za veze Si–O i Cs–F korišteni parametri dati od strane Brezea i O’Kifa (Brese & O’Keeffe, 1991). Sume valenci veza za Si- i Er-katjone bliske su očekivanim vrednostima od 4 i 3 valentne jedinice. Nešto niže vrednosti sume valenci veza, u poređenju sa formalnom valencom od 1 valentne jedinice, javljaju se kod atoma cezijuma.

*Tabela 9.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F. Reference za parametre valence veze: Er–O, Er–F, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

	Er1	Si1	Si2	Si3	Si4	Si5	Si6	Cs1	Cs2	Cs3
O1		0,981					1,099		0,036 × 2	
O2	0,539			1,189				0,073 × 2		0,067
O3						0,976			0,043	
O4			1,022				1,027		0,026 × 2	
O5	0,564				1,195				0,062 × 2	0,062
O6					0,979	0,971				0,049
										0,092
O7		0,979							0,079 × 2	
O8			1,099			0,981				0,031
O9	0,51					1,145		0,158 × 2		0,152
O10				0,971				0,066 × 2		
O11			1,056		0,937					0,085
O12			1,05							0,024
O13				0,947			1,076	0,034 × 2		
O14		1,019		1,003						0,028
O15					1,005					
O16							1,039	0,089		
O17	0,531	1,16							0,153 × 2	0,149
F1	0,431									0,046
F2	0,433							0,087	0,022	
$\Sigma v_{ij}$	3,008	4,139	4,227	4,11	4,116	4,073	4,241	0,838	0,777	0,785

## 4.2. Kristalna struktura Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

### 4.2.1. Uvod

Struktura ovog jedinjenja rešena je iz difrakcionih podataka prikupljenih na monokristalu i predstavlja jedinjenje poznatog hemijskog sastava koje dosad nije bilo rešeno kao neproporcionalno modulirana struktura. Strukturni podaci za fazu Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, koji su ujedno i deo ove disertacije, objavljeni su u naučnoj publikaciji „(3+1)-Incommensurately modulated crystal structure of Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>” (Hejny *et al.*, 2016), a deponovani su i u Kembridžskoj kristalografskoj bazi podataka pod brojem CCDC 1437877.

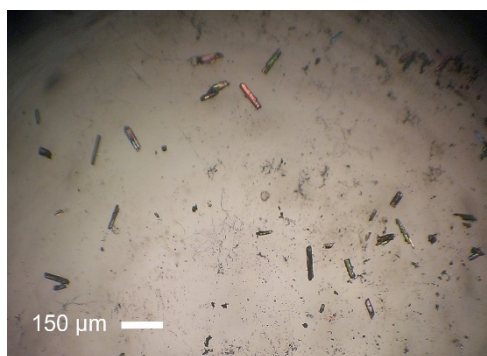
Jedinjenje Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> strukturno je povezano sa Cs<sub>3</sub>DySi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (Zhao *et al.*, 2010) i Cs<sub>1,86</sub>K<sub>1,14</sub>DySi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> (Wierzbicka-Wieczorek *et al.*, 2015a). Sve ove strukture imaju istu topologiju i identičan način povezivanja MO<sub>6</sub>-Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-lanaca ( $M = \text{Sc, Dy}$ ). Kristalna struktura Cs<sub>3</sub>DySi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ima čak i slične parametre jedinične ćelije ( $a = 13,996$  (1),  $c = 7,1775$  (6) Å), ali je opisana kao nemodulirana struktura u prostornoj grupi  $R\bar{3}m1$ , bez dodatnih satelitskih refleksija, primećenih u Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>. Jedinjenje Cs<sub>1,86</sub>K<sub>1,14</sub>DySi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> ( $a = 13,896$  (2),  $c = 35,623$  (7) Å, prostorna grupa  $R32$ ) poseduje translacionu periodičnost duž  $c$ -ose koja je 5 puta veća nego u Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, što je čini proporcionalno modulisanom strukturom sa vektorom modulacije  $\mathbf{q} = 1/5 \mathbf{c}^*$ . Za razliku od njih, kristalna struktura Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> opisana je kao (3+1)-dimenzionalna neproporcionalno modulirana struktura.

Monokristali Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> sintetisani su metodom fluksa. Pored prisustva monokristala Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub> faze, utvrđeno je prisustvo monokristala još jedne kristalne faze – Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>8</sub>O<sub>19</sub>, koja je već poznata (Kolitsch & Tillmanns, 2004).

Difrakcioni podaci za odabrani kristal prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.3. Struktura je rešena direktnim metodama i utičnjena metodom najmanjih kvadrata kako je opisano u poglavlju 3.3. Izabrani kristalografski podaci, uslovi prikupljanja podataka, kao i rezultati utičnjavanja dati su u tabeli 10. Odabrana minimalna, maksimalna i prosečna međuatomska rastojanja i uglovi dati su u tabeli 11. Utačnjene koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma nalaze se u Prilogu 1, dok su anizotropni parametri pomeranja atoma dati u Prilogu 2. Za grafički prikaz strukture korišten je program VESTA (Momma & Izumi, 2011).

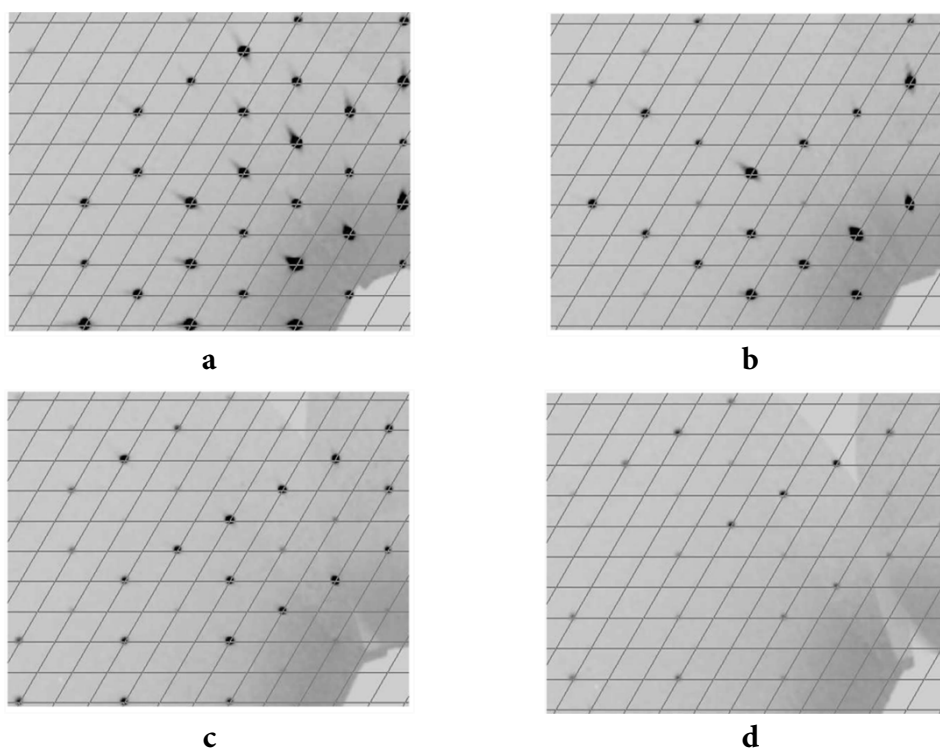
### 4.2.2. Rezultati i diskusija

Preliminarnim optičkim pregledom uočen je polikristalni matriks u kojem se nalazi veliki broj bezbojnih, providnih, pritkastih monokristala (prinos oko 50 %) veličine do 150 μm (slika 14). Monokristali su optički homogeni i pokazuju oštro i jasno pomračenje pri ukrštenim nikolima.



Slika 14. Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

Struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  rešena je u supergrupi  $X\bar{3}m1(00\gamma)0s0$  sa vektorima centriranja  $(0,0,0,0)$   $(1/3,2/3,2/3,1/3)$   $(2/3,1/3,1/3,2/3)$  posle 71 ciklusa utajavanja. Početni pokušaji nalaženja jedinične ćelije dali su nerealno velike vrednosti parametara jedinične ćelije, stoga je pokušano samo sa korištenjem refleksija najvećeg intenziteta. Na taj način određena je heksagonalna ćelija sa parametrima:  $a = 13,861(1)$ ,  $c = 6,992(1)$  Å. Histogram raspodele preostalih neindeksiranih refleksija nedvosmisleno je pokazao da se radi o satelitskim refleksijama do trećeg reda u  $c^*$  pravcu (slika 15).



Slika 15. Presek kroz recipročni prostor sa: a) glavnim refleksijama ( $m = 0$ ) u sloju  $hk0$ , b) satelitskim refleksijama prvog reda ( $m = 1$ ) u preseku  $hk0,14$ , c) satelitskim refleksijama drugog reda ( $m = 2$ ) u preseku  $hk0,28$  i d) satelitskim refleksijama trećeg reda ( $m = 3$ ) u preseku  $hk0,42$  (preuzeto iz Hejny *et al.*, 2016).

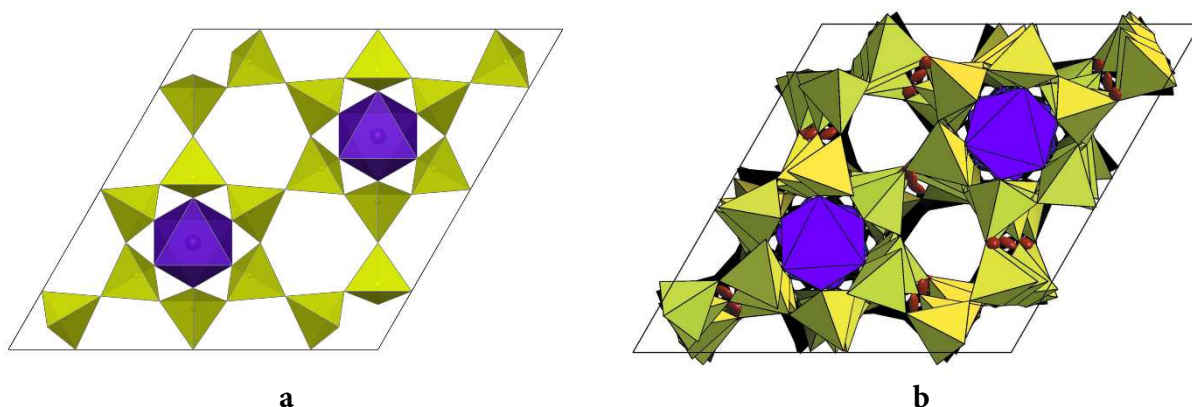


Tabela 10. Eksperimentalni podaci za Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>.

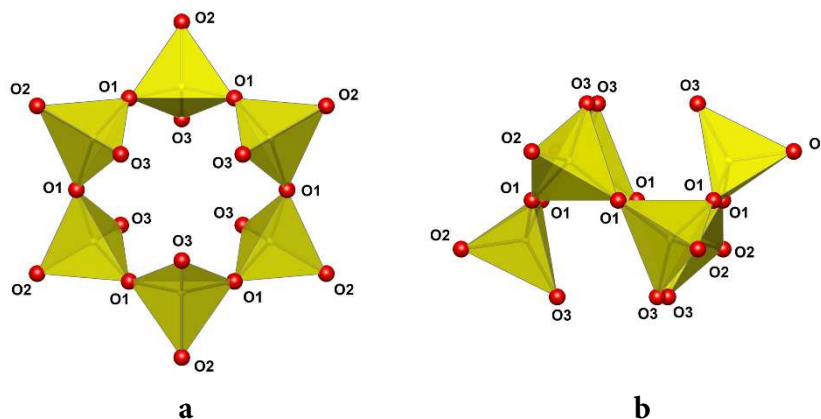
<i>kristalografski podaci</i>	
hemijska formula	Cs <sub>3</sub> ScSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub>
$M_r$	852,2
kristalna sistema	romboedarska
superprostorna grupa	$X\bar{3}m1(00\gamma)0s0$
temperatura prikupljanja podataka (K)	293
modulacioni talasni vektor	$\mathbf{q} = 0,141530 \mathbf{c}^*$
$a$ (Å)	13,8611 (13)
$c$ (Å)	6,9924 (10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1163,4 (2)
$Z$	3
vrsta zračenja	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7,95
veličina kristala (mm)	0,13 × 0,09 × 0,05
<i>prikupljanje podataka</i>	
difraktometar	Gemini R Ultra
korekcija na apsorpciju	analitička numerička + empirijska
$T_{\min}$ i $T_{\max}$	0,558 i 0,733
broj izmerenih refleksija	17243
broj nezavisnih refleksija	2193
broj primećenih [ $I > 3\sigma(I)$ ] refleksija	1838
$R_{\text{int}}$	0,032
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,675
<i>utačnjavanje</i>	
$R[F^2 > 3\sigma(F^2)]$	0,0200
$R_{\text{obs}}$ (glavne refleksije)	0,0166
$R_{\text{obs}}$ (satelitske refleksije, $m = \pm 1$ )	0,0181
$R_{\text{obs}}$ (satelitske refleksije, $m = \pm 2$ )	0,0214
$R_{\text{obs}}$ (satelitske refleksije, $m = \pm 3$ )	0,0303
$wR(F^2)$	0,026
$S$	1,16
broj refleksija	2193
broj parametara	130
$\Delta\rho_{\text{max}}$ i $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,38 i -0,35

Vektor modulacije utaćnjen je na vrednost  $\mathbf{q} = 0,141530 \mathbf{c}^*$ , što je blizu, ali ipak, značajno različito od vrednosti racionalnog indeksa  $1/7$ . Otkriveno je i postojanje satelitskih refleksija četvrtog reda, ali intenzitete ovih satelitskih refleksija nije bilo moguće integrisati i koristiti za dalja strukturalna utaćnjavanja. Utaćnjavanje vrednosti pozicionih i anizotropnih parametara pomeranja za tri talasa modulacije za svih šest atoma konvergiralo je do  $R_{\text{obs}}$  vrednosti od 0,02 za sve refleksije, kao i  $R_{\text{obs}}$  vrednosti za osnovne ( $R_{\text{obs}} = 0,0166$ ) i satelitske refleksije prvog ( $R_{\text{obs}} = 0,0181$ ), drugog ( $R_{\text{obs}} = 0,0214$ ) i trećeg ( $R_{\text{obs}} = 0,0303$ ) reda (tabela 10).

Struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  predstavljena je na slici 16 trodimenzionalnom tetraedarsko-oktaedarskom mrežom šestočlanih prstenova izgrađenih od  $\text{SiO}_4$ -tetraedara koji su međusobno povezani preko zajedničkih rogljeva i  $\text{ScO}_6$ -oktaedara. Tetraedri grade šestočlane prstenove oko ose  $\bar{3}$ . Međusobno su povezani preko atoma kiseonika O1 (slika 17a). Susedni tetraedri u šestočlanom prstenu rotirani su oko O1–O1 pravca naizmenično gore i dole u odnosu na ravan prstena (slika 17b).



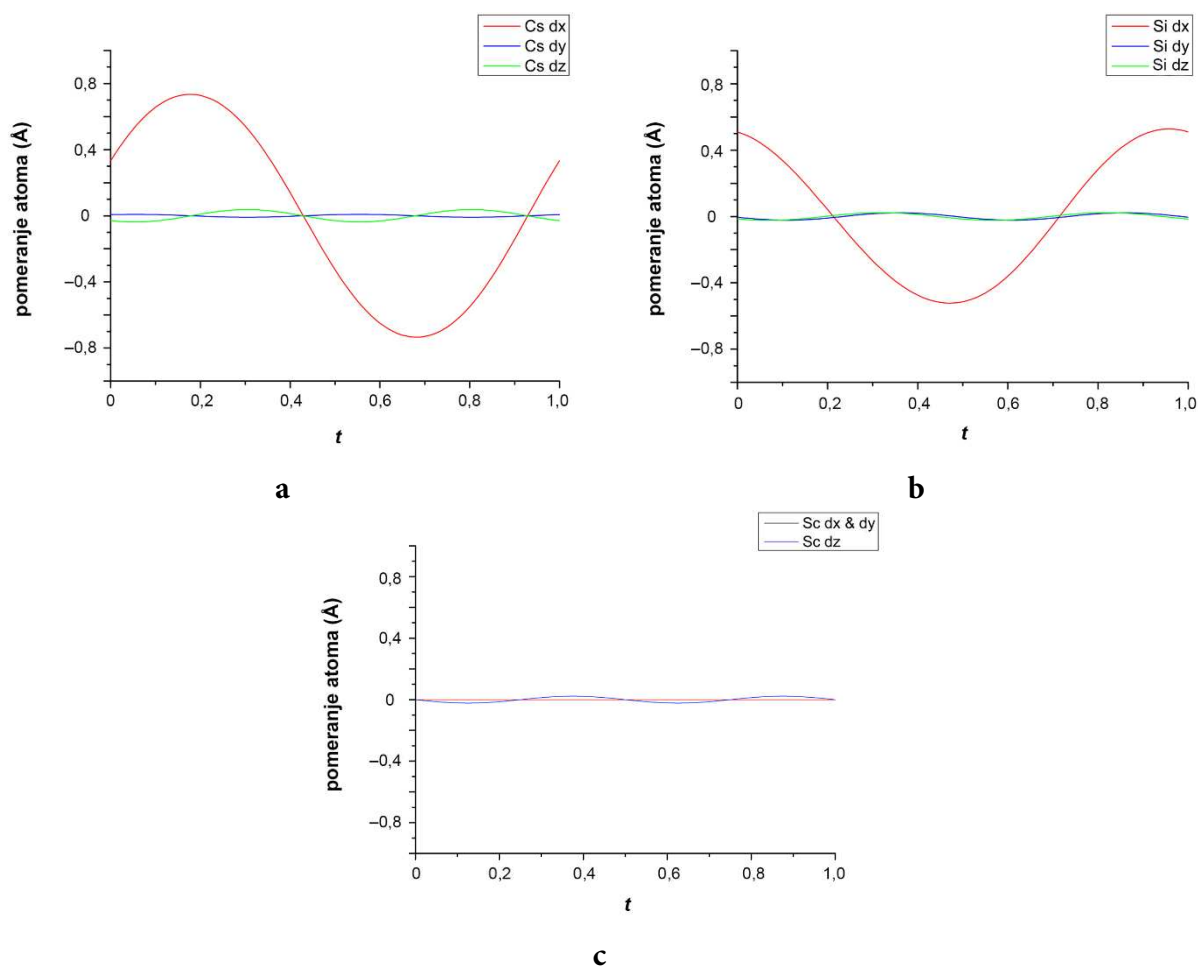
Slika 16. a) Prosečna trodimenzionalna struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  i b) približna (3+1)-neproporcionalno modulisana struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  u prikazu duž  $c$ -ose. Žuti poliedri predstavljaju  $\text{SiO}_4$ -tetraedre, ljubičasti poliedri  $\text{ScO}_6$ -oktaedre, a crvene sfere predstavljaju atome kiseonika. Atomi cezijuma nisu prikazani zbog jasnije vidljivosti.



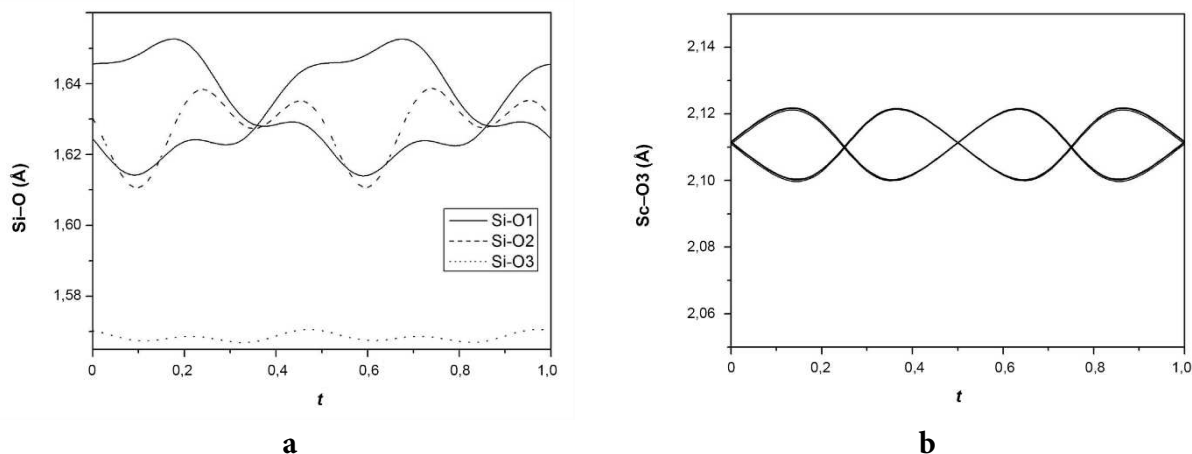
Slika 17. Šestočlani tetraedarski  $\text{SiO}_4$ -prsten: a) duž  $c$ -ose i b) paralelno sa  $c$ -osom.

Atomi kiseonika O2 međusobno povezuju šestočlane prstenove, dok atomi O3 povezuju ScO<sub>6</sub>-oktaedre. Na taj način se formiraju beskonačne kolone ScO<sub>6</sub>-Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-jedinica koje se smenjuju duž ose  $\bar{3}$ . Svaki ScO<sub>6</sub>-oktaedar je rotiran u odnosu na susedni ScO<sub>6</sub>-oktaedar. Atomi cezijuma nalaze se u velikim otvorenim kanalima duž pravca [11 $\bar{2}$ ] unutar tetraedarsko-oktaedarske mreže.

Svi atomi su pod jakim uticajem pozicione modulacije. Izuzetak čine atomi skandijuma, kod kojih maksimalno pomeranja atoma iznosi samo 0,02 Å (slika 18). Maksimalno atomsko pomeranje javlja se kod atoma O2 i iznosi do 0,93 Å duž x-ose. Poliedarska koordinacija atoma skandijuma i silicijuma je veoma rigidna, sa veoma malo varijacija u dužinama veza između atoma (tabela 11 i slika 19). Rastojanja Sc-O3 u moduliranoj strukturi variraju od 2,100 (2) do 2,122 (2) Å. Ipak, značajna poziciona modulacija atoma O3, koji su u koordinaciji atoma skandijuma, uzrokuje rotaciju ScO<sub>6</sub>-oktaedara oko ose  $\bar{3}$  za preko 38°, što za posledicu ima rotaciju Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-prstenova oko iste ose. Kao rezultat ovakvih modulacija dolazi do izuzetno velikog variranja vrednosti Si-O1-Si ugla koji iznosi od 124,7 (2) do 177,8 (3)°. Rastojanja između atoma silicijuma i atoma kiseonika O1 i O2, koji međusobno povezuju SiO<sub>4</sub>-tetraedre (prosečne vrednosti u moduliranoj strukturi – 1,622 (5) i 1,628 (2) Å) su veća od rastojanja između atoma silicijuma i terminalnih O3-atoma, kojim su SiO<sub>4</sub>-tetraedri povezani sa ScO<sub>6</sub>-oktaedrima (prosečna vrednost od 1,569 (2) Å).



Slika 18. Pomerajna modulaciona funkcija za atome: a) cezijuma, b) silicijuma i c) skandijuma (prilagođeno iz Hejny *et al.*, 2016).



Slika 19. Dužina veza u: a)  $\text{SiO}_4$ -tetraedru i b)  $\text{ScO}_6$ -oktaedru, data u funkciji od perioda modulacije  $t$  (prilagođeno iz Hejny *et al.*, 2016).

Tabela 11. Minimalna, maksimalna i prosečna međuatomska rastojanja (Å) i uglovi ( $^\circ$ ) u neproporcionalno moduliranoj strukturi  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  (prilagođeno iz Hejny *et al.*, 2016).

		min. - maks.	prosečna
Cs-O1	(4×)	3,187 (5) – 3,405 (5)	3,274 (4)
Cs-O3	(2×)	3,256 (2) – 3,360 (2)	3,309 (2)
Cs-O3	(4×)	3,204 (6) – 3,829 (6)	3,505 (6)
Cs-O2	(2×)	3,319 (7) – 5,022 (7)	4,193 (5)
Cs-O1	(2×)	3,262 (7) – 5,661 (7)	4,415 (6)
Sc-O3	(6×)	2,100 (2) – 2,122 (2)	2,111 (2)
Si-O1	(2×)	1,614 (5) – 1,653 (5)	1,633 (5)
Si-O2	(1×)	1,611 (3) – 1,638 (3)	1,628 (2)
Si-O3	(1×)	1,567 (2) – 1,571 (2)	1,569 (2)
O1-Si-O1		105,0 (2) – 107,2 (2)	106,0 (2)
O1-Si-O2		101,8 (2) – 107,1 (2)	104,6 (2)
O1-Si-O3		114,0 (2) – 115,7 (2)	114,8 (2)
O2-Si-O3		110,6 (1) – 111,6 (1)	111,1 (1)
Si-O1-Si		124,7 (2) – 177,8 (3)	149,7 (2)
Si-O2-Si		144,8 (4) – 179,9 (2)	154,9 (3)

Specifičnost strukture predstavlja i velika varijacija u Cs-O rastojanjima u zavisnosti od perioda modulacije  $t$  (tabela 11). Cs-O rastojanja za šest atoma kiseonika koji su najbliži atomima cezijuma (O1 i O3) ostaju u vrednostima manjim od 3,4 Å. Međutim, neki atomi kiseonika, koji se nalaze na većim rastojanjima od 3,4 Å od atoma cezijuma, su zbog vrednosti dužine Cs-O veze za određenu vrednost  $t$  u moduliranoj strukturi uključeni u koordinacionu sferu cezijuma. To znači da

se atomi kiseonika pomeraju unutar ili van koordinacione sfere cezijuma u funkciji od  $t$ . Uzevši u obzir Cs–O rastojanja do 3,5 Å, koordinacija atoma cezijuma iznosi od 9 do 11.

Semikvantitativna hemijska SEM-EDS analiza pokazala je da je odnos katjona u strukturi bio sledeći – Cs : Sc : Si = 3,03 : 1,13 : 5,90. Taj odnos odgovara hemijskoj formuli  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  ispitivanih monokristala.

### 4.3. Kristalne strukture $\text{Cs}_2\text{REESi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ( $\text{REE} = \text{Ho, Er, Tm}$ )

#### 4.3.1. Uvod

Strukture ovih jedinjenja rešene su iz difrakcionih podataka prikupljenih na odabranim monokristalima i predstavljaju jedinjenja novog hemijskog sastava. Strukturni podaci za  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ , objavljeni su u naučnoj publikaciji „Single-crystal X-ray diffraction study of  $\text{Cs}_2\text{Er}[\text{Si}_6\text{O}_{14}]\text{F}$  and  $\text{Cs}_2\text{Er}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ ” (Dabić *et al.*, 2016). Takođe, deponovani su u FIZ Karlsruhe kristalografskoj bazi podataka gde se nalaze pod brojem ICSD 430321. Za izostrukturalna jedinjenja  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  naučne publikacije su u pripremi.

Monokristali su dobijeni u 3 odvojene sinteze, u kojima su korišteni različiti oksidi elementa retkih zemalja ( $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Tm}_2\text{O}_3$ ). U sintezi gde je korišten  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  difrakcioni eksperimenti pokazali su prisustvo monokristala  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  faze i monokristala dve faze čije strukture nisu još do kraja određene. Pored prisustva monokristala  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  faze, u sintezi sa  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , utvrđeno je prisustvo monokristala još 2 kristalne faze:  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  (opisana u poglavlju 4.2) i već poznate,  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  faze (Christensen, 1994). U sintezi gde je korišten  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  utvrđeno je prisustvo monokristala  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  faze, kao i monokristala faze čija struktura nije do kraja određena. Sva tri jedinjenja su izostrukturalna sa  $\text{Cs}_2\text{YSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  (Schäfer & Schleid, 2007).

Difrakcioni podaci za odabrane kristale  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.3. Strukture su rešene direktnim metodama i utačnjene metodom najmanjih kvadrata (poglavlje 3.3). Prikaz svih relevantnih informacija koje se tiču kristalografskih podataka, uslova prikupljanja podataka, kao i rezultata utičnjavanja struktura mogu se naći u tabeli 12. Odabrana međuatomska rastojanja data su u tabelama 13, 14 i 15, dok su odabrani međuatomski uglovi dati u tabelama 17, 18 i 19. Valence veza date su u tabelama 20, 21 i 22. Utačnjene koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma nalaze se u Prilogu 1, dok su anizotropni parametri pomeranja atoma dati u Prilogu 2. Grafički prikaz urađen je pomoću programa *VESTA* (Momma & Izumi, 2011).

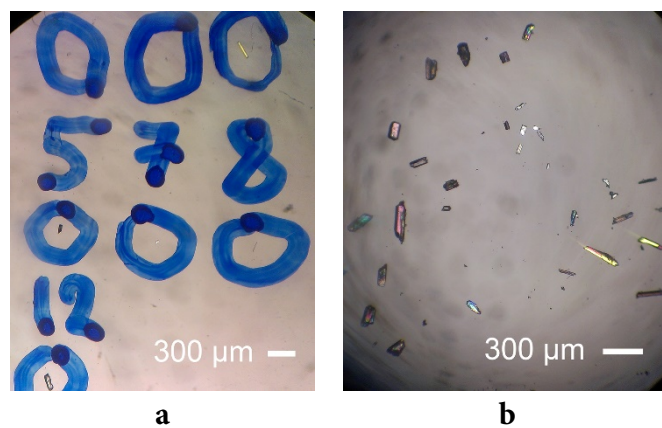
#### 4.3.2. Rezultati i diskusija

U produktima sinteza uočen je polikristalni matriks sa velikim brojem providnih, bezbojnih, prizmatičnih i pritkastih monokristala (prinosi oko 70 i 50 % za Ho- i Tm-sinteze) veličine do 300  $\mu\text{m}$  (slika 20; kristali iz sinteza u kojima su dobijeni monokristali  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  dati su ranije na slici 8). Kristali su optički anizotropni i pokazali su oštro pomračenje pri ukrštenim nikolima.

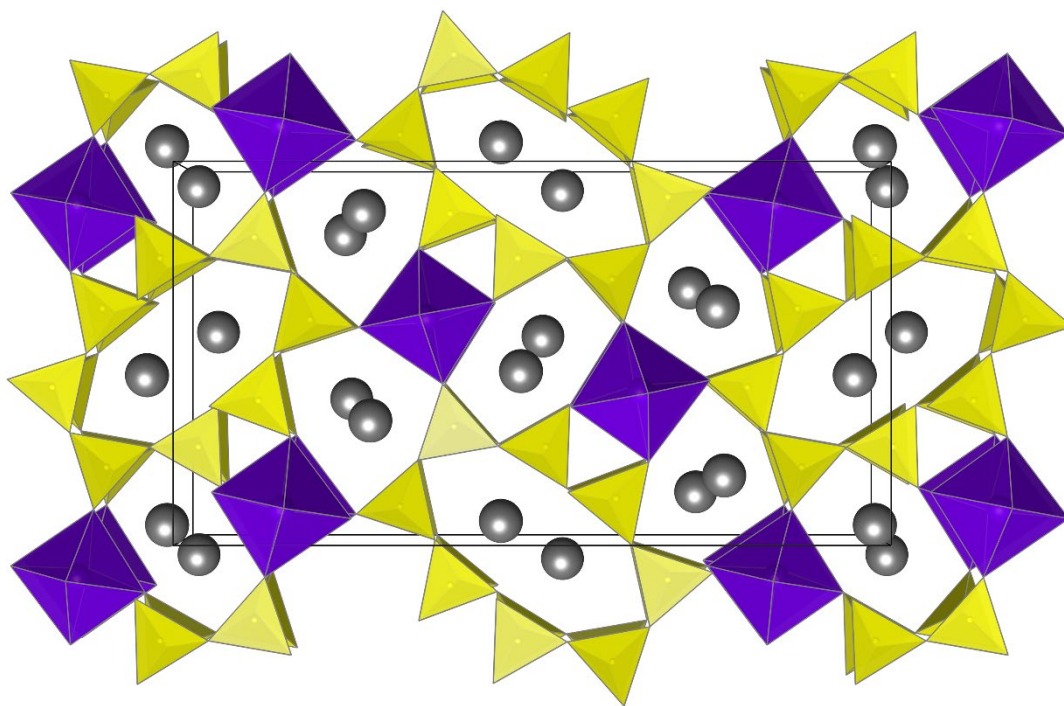
Kristalnu strukturu  $\text{Cs}_2\text{REESi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  čine višestruki lanci  $\text{SiO}_4$ -tetraedara koji izgrađuju kolone, odnosno cevastu strukturu (slike 21 i 22). Prema Libauovoj klasifikaciji silikata (Liebau, 1985) struktura se može klasifikovati kao višestruki lančani silikat. Za ove cevaste lance može se reći da su izgrađeni kondenzacijom beskonačnog broja osnovnih prstenova čije su srednje ravni upravne na pravac lanca (Liebau, 1985). U ovim strukturama to su osmočlani silikatni prstenovi koji zauzimaju konformaciju stolice (slika 23). Svaki par susednih osmočlanih prstenova duž lanca međusobno je povezan preko tri četvoročlana prstena koji su paralelni sa pravcem pružanja lanca.

Tabela 12. Eksperimentalni podaci za Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F, Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F i Cs<sub>2</sub>TmSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

<i>kristalografski podaci</i>			
hemijska formula	Cs <sub>2</sub> HoSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F	Cs <sub>2</sub> ErSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F	Cs <sub>2</sub> TmSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F
$M_r$	722,11	724,44	726,11
kristalna sistema		rombična	
prostorna grupa		<i>Pnma</i>	
temperatura prikupljanja podataka (K)		298	
$a$ (Å)	22,3809 (7)	22,3748 (7)	22,3447 (5)
$b$ (Å)	8,8686 (3)	8,8390 (2)	8,8131 (2)
$c$ (Å)	11,9827 (4)	11,9710 (4)	11,9594 (3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2378,41 (14)	2367,51 (12)	2355,12 (10)
$Z$		8	
vrsta zračenja		Mo $K\alpha$	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	13,14	13,61	14,09
veličina kristala (mm)	0,22 × 0,11 × 0,08	0,12 × 0,04 × 0,04	0,16 × 0,07 × 0,03
<i>prikupljanje podataka</i>			
difraktometar		Gemini R Ultra	
korekcija na apsorpciju		analitička numerička + empirijska	
$T_{\min}$ i $T_{\max}$	0,193 i 0,448	0,379 i 0,556	0,255 i 0,692
broj izmerenih refleksija	15406	13968	15523
broj nezavisnih refleksija	2534	2314	2530
broj primećenih [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksija	2426	2031	2339
$R_{\text{int}}$	0,026	0,040	0,029
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,625	0,602	0,625
<i>utačnjavanje</i>			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,018	0,023	0,016
$wR(F^2)$	0,043	0,053	0,032
$S$	1,15	1,13	1,10
broj refleksija	2534	2314	2530
broj parametara	178	178	179
$\Delta\rho_{\text{max}}$ i $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,73 i -1,25	0,89 i -1,90	0,85 i -0,91

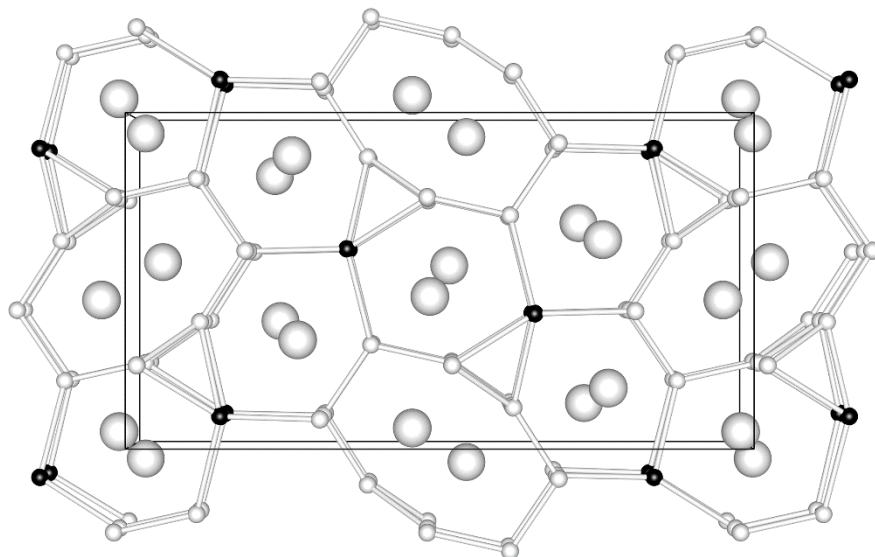


Slika 20. Fotografije kristala iz sinteza u kojima su dobijeni monokristali:  
 a)  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i b)  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  (posmatrano pod stereomikroskopom).



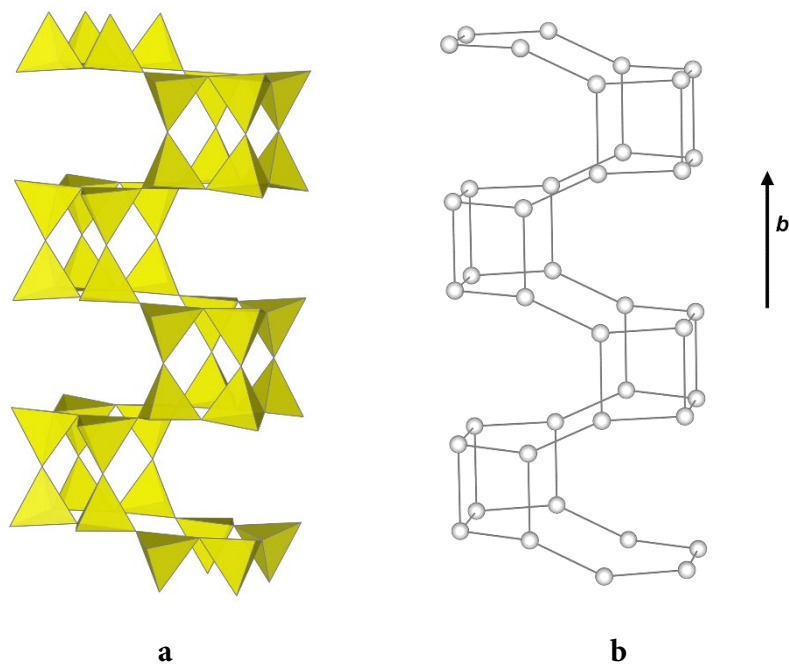
Slika 21. Projekcija strukture  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  paralelna sa pravcem  $[010]$  predstavljena poliedrima.  $\text{SiO}_4$ -tetraedri predstavljeni su žutom bojom,  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedri ljubičastom bojom, dok sive sfere predstavljaju katjone cezijuma.





Slika 22. Topološki prikaz trodimenzionalne poliedarske mreže u strukturi Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F paralelno sa pravcem [010], sa međusobno povezanim oktaedarskim i tetraedarskim položajima. Crne sfere predstavljaju ErO<sub>6</sub>-oktaedre, male bele sfere SiO<sub>4</sub>-tetraedre, dok su katjoni cezijuma predstavljeni velikim belim sferama.

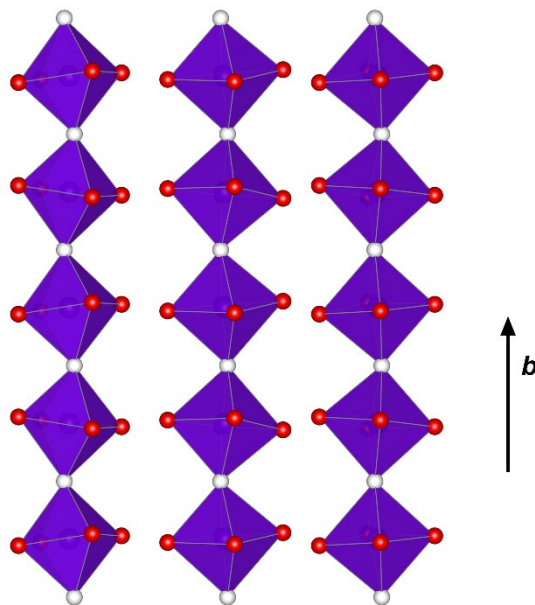
Cevasti silikatni lanci povezani su međusobno beskonačnim jednodimenzionalnim lancima REEO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedara. Njihovim povezivanjem nastaju kanali duž pravca [010]. SiO<sub>4</sub>-tetraedri i REEO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedri povezani su preko zajedničkih rogljeva.



Slika 23. Bočni prikaz jednostrukih tubularnih lanaca izgrađenih od SiO<sub>4</sub>-tetraedara predstavljenih: a) poliedrima žute boje i b) belim sferama (radi jasnijeg prikaza povezivanja SiO<sub>4</sub>-tetraedara unutar jednostrukog tubularnog lanca).

SiO<sub>4</sub>-tetraedri su međusobno povezani preko zajedničkih rogljeva. U strukturi je prisutan samo Q<sup>3</sup> tip tetraedara. Unutar ovog tipa tetraedra mogu se razlikovati tri mostovna anjona kiseonika koji povezuju SiO<sub>4</sub>-tetraedre međusobno i jedan anjon kiseonika koji povezuje SiO<sub>4</sub>-tetraedre sa ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedrima. Dužina veze između katjona silicijuma i anjona kiseonika koji povezuje SiO<sub>4</sub>-tetraedre sa ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedrima znatno je kraća (prosečna dužina je 1,579 Å kod Ho-analoga, 1,578 Å kod Er-analoga i 1,576 Å kod Tm-analoga) od dužine Si–O veza sa mostovnim anjonima kiseonika (prosečna dužina je 1,630, 1,629 i 1,628 Å kod Ho-, Er- i Tm-analoga, redom). Vrednosti O–Si–O uglova su u rasponu od 103,7 (2) do 115,2 (3)°. Srednje vrednosti O–Si–O uglova su bliske vrednosti za idealan tetraedar. Si–O–Si uglovi su u rasponu od 127,77 (15) do 167,5 (2)°.

Trovalentni katjoni elemenata retkih zemalja su oktaedarski koordinisani sa četiri anjona kiseonika u ekvatorijalnoj ravni i dva anjona fluora, koji se nalaze u *trans*-položaju. Svaki REEO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedar povezan je sa druga dva REEO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedra preko zajedničkih anjona fluora, koji se nalaze u apikalnim rogljevima i sa četiri ekvatorijalna SiO<sub>4</sub>-tetraedra. Deleći apikalne rogljeve u kojima su smešteni katjoni fluora, oktaedri formiraju jednodimenzionalne lance paralelne sa pravicima silikatnih cevi. Međutim, lanci nisu ravni (slika 24) sa Er(1)–F(1)–Er(1) i Er(1)–F(2)–Er(1) uglovima od 168,68 (18) i 169,04 (18)°, kod Ho-analoga, 169,2 (2) i 169,8 (2)° kod Er-analoga i 169,71 (15) i 170,45 (15)° kod Tm-analoga.



Slika 24. Bočni prikaz oktaedarskih lanaca formiranih međusobnim povezivanjem ErO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedara. Oktaedri su predstavljeni ljubičastom bojom, dok crvene i bele sfere predstavljaju atome kiseonika i fluora.

Tabela 13. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

Ho–O9 <sup>xii</sup>	2,221 (3)	Cs2–O10	3,098 (3)
Ho–O8 <sup>vi</sup>	2,223 (3)	Cs2–O10 <sup>vi</sup>	3,098 (3)
Ho–F1 <sup>xiii</sup>	2,2273 (4)	Cs2–O10 <sup>vii</sup>	3,131 (3)
Ho–F2	2,2280 (4)	Cs2–O10 <sup>viii</sup>	3,131 (3)
Ho–O10 <sup>vi</sup>	2,241 (3)	Cs2–O8	3,292 (3)
Ho–O11 <sup>xii</sup>	2,252 (3)	Cs2–O8 <sup>vi</sup>	3,292 (3)
Si1–O8 <sup>ix</sup>	1,581 (3)	Cs2–O6 <sup>iv</sup>	3,423 (3)
Si1–O1	1,6177 (10)	Cs2–O6 <sup>iii</sup>	3,423 (3)
Si1–O5	1,634 (3)	Cs2–F1 <sup>ii</sup>	3,592 (4)
Si1–O6	1,637 (3)	Cs2–F2	3,698 (4)
Si2–O9 <sup>ix</sup>	1,577 (3)	Cs3–O5 <sup>iv</sup>	3,165 (3)
Si2–O2	1,6197 (11)	Cs3–O5 <sup>iii</sup>	3,165 (3)
Si2–O5	1,623 (3)	Cs3–O11 <sup>vi</sup>	3,191 (3)
Si2–O7	1,643 (3)	Cs3–O11	3,191 (3)
Si3–O10	1,577 (3)	Cs3–O8 <sup>vi</sup>	3,278 (3)
Si3–O3	1,6117 (13)	Cs3–O8	3,279 (3)
Si3–O6 <sup>xiv</sup>	1,637 (3)	Cs3–O2	3,485 (4)
Si3–O12 <sup>ix</sup>	1,640 (3)	Cs3–O9 <sup>vi</sup>	3,698 (3)
Si4–O11	1,580 (4)	Cs3–O9	3,698 (3)
Si4–O4	1,6112 (16)	Cs3–F2	3,718 (4)
Si4–O7	1,634 (4)	Cs3–O4	3,787 (4)
Si4–O12	1,647 (4)	Cs3–O9 <sup>ix</sup>	3,822 (3)
Cs1–O12 <sup>i</sup>	3,195 (3)	Cs4–O9 <sup>x</sup>	3,140 (3)
Cs1–O12 <sup>ii</sup>	3,195 (3)	Cs4–O9 <sup>xi</sup>	3,140 (3)
Cs1–O7 <sup>iii</sup>	3,215 (2)	Cs4–O11 <sup>xii</sup>	3,152 (3)
Cs1–O7 <sup>iv</sup>	3,215 (2)	Cs4–O11 <sup>ix</sup>	3,152 (3)
Cs1–O12 <sup>iv</sup>	3,227 (3)	Cs4–O5	3,516 (3)
Cs1–O12 <sup>iii</sup>	3,227 (3)	Cs4–O5 <sup>vi</sup>	3,516 (3)
Cs1–O6 <sup>iii</sup>	3,265 (3)	Cs4–O7 <sup>xii</sup>	3,523 (3)
Cs1–O6 <sup>iv</sup>	3,265 (3)	Cs4–O7 <sup>ix</sup>	3,523 (3)
Cs1–O3 <sup>v</sup>	3,414 (4)	Cs4–O1	3,540 (4)
Cs1–O4 <sup>ii</sup>	3,427 (4)	Cs4–F1 <sup>x</sup>	3,655 (4)
		Cs4–F2	3,698 (4)

Simetrijski kodovi: (i)  $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $x+1/2, y, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $x, -y+1/2, z-1$ ; (xii)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (xiii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (xiv)  $x+1/2, y, -z+1/2$ .

Tabela 14. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

Er–O9 <sup>xii</sup>	2,207 (4)	Cs2–O10	3,093 (4)
Er–O8 <sup>vi</sup>	2,215 (4)	Cs2–O10 <sup>vi</sup>	3,093 (4)
Er–F1 <sup>xiii</sup>	2,2182 (5)	Cs2–O10 <sup>vii</sup>	3,115 (4)
Er–F2	2,2199 (5)	Cs2–O10 <sup>viii</sup>	3,115 (4)
Er–O10 <sup>vi</sup>	2,234 (4)	Cs2–O8 <sup>vi</sup>	3,291 (4)
Er–O11 <sup>xii</sup>	2,239 (4)	Cs2–O8	3,291 (4)
Si1–O8 <sup>ix</sup>	1,575 (4)	Cs2–O6 <sup>iv</sup>	3,403 (4)
Si1–O1	1,6174 (14)	Cs2–O6 <sup>iii</sup>	3,403 (4)
Si1–O5	1,635 (4)	Cs2–F1 <sup>ii</sup>	3,607 (5)
Si1–O6	1,642 (4)	Cs2–F2	3,674 (5)
Si2–O9 <sup>ix</sup>	1,583 (4)	Cs3–O5 <sup>iv</sup>	3,154 (4)
Si2–O2	1,6177 (15)	Cs3–O5 <sup>iii</sup>	3,154 (4)
Si2–O5	1,619 (4)	Cs3–O11 <sup>vi</sup>	3,190 (4)
Si2–O7	1,642 (4)	Cs3–O11	3,190 (4)
Si3–O10	1,576 (4)	Cs3–O8 <sup>vi</sup>	3,274 (4)
Si3–O3	1,6111 (18)	Cs3–O8	3,274 (4)
Si3–O12 <sup>ix</sup>	1,631 (4)	Cs3–O2	3,490 (6)
Si3–O6 <sup>xiv</sup>	1,639 (4)	Cs3–F2	3,694 (5)
Si4–O11	1,580 (4)	Cs3–O9 <sup>vi</sup>	3,709 (4)
Si4–O4	1,6112 (16)	Cs3–O9	3,709 (4)
Si4–O7	1,634 (4)	Cs3–O4	3,758 (6)
Si4–O12	1,647 (4)	Cs3–O9 <sup>ix</sup>	3,797 (4)
Cs1–O12 <sup>i</sup>	3,192 (3)	Cs4–O9 <sup>x</sup>	3,132 (4)
Cs1–O12 <sup>ii</sup>	3,192 (3)	Cs4–O9 <sup>xi</sup>	3,132 (4)
Cs1–O7 <sup>iii</sup>	3,207 (3)	Cs4–O11 <sup>xii</sup>	3,143 (4)
Cs1–O7 <sup>iv</sup>	3,207 (3)	Cs4–O11 <sup>ix</sup>	3,143 (4)
Cs1–O12 <sup>iv</sup>	3,230 (4)	Cs4–O7 <sup>xii</sup>	3,508 (4)
Cs1–O12 <sup>iii</sup>	3,230 (4)	Cs4–O7 <sup>ix</sup>	3,508 (4)
Cs1–O6 <sup>iii</sup>	3,253 (4)	Cs4–O1	3,510 (5)
Cs1–O6 <sup>iv</sup>	3,253 (4)	Cs4–O5 <sup>vi</sup>	3,520 (4)
Cs1–O3 <sup>v</sup>	3,432 (6)	Cs4–O5	3,520 (4)
Cs1–O4 <sup>ii</sup>	3,446 (6)	Cs4–F1 <sup>x</sup>	3,637 (5)
		Cs4–F2	3,719 (5)

Simetrijski kodovi: (i)  $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $x+1/2, y, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $x, -y+1/2, z-1$ ; (xii)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (xiii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (xiv)  $x+1/2, y, -z+1/2$ .

Tabela 15. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u Cs<sub>2</sub>TmSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

Tm–O9 <sup>xii</sup>	2,198 (2)	Cs2–O10	3,093 (2)
Tm–O8 <sup>vi</sup>	2,202 (2)	Cs2–O10 <sup>vi</sup>	3,093 (2)
Tm–F1 <sup>xiii</sup>	2,2106 (3)	Cs2–O10 <sup>vii</sup>	3,110 (2)
Tm–F2	2,2125 (3)	Cs2–O10 <sup>viii</sup>	3,110 (2)
Tm–O10 <sup>vi</sup>	2,214 (2)	Cs2–O8	3,290 (2)
Tm–O11 <sup>xii</sup>	2,229 (2)	Cs2–O8 <sup>vi</sup>	3,290 (2)
Si1–O8 <sup>ix</sup>	1,576 (2)	Cs2–O6 <sup>iv</sup>	3,386 (2)
Si1–O1	1,6169 (9)	Cs2–O6 <sup>iii</sup>	3,386 (2)
Si1–O5	1,631 (2)	Cs2–F1 <sup>ii</sup>	3,616 (3)
Si1–O6	1,638 (2)	Cs2–F2	3,650 (3)
Si2–O9 <sup>ix</sup>	1,574 (2)	Cs3–O5 <sup>iv</sup>	3,139 (2)
Si2–O2	1,6154 (9)	Cs3–O5 <sup>iii</sup>	3,139 (2)
Si2–O5	1,625 (2)	Cs3–O11	3,190 (2)
Si2–O7	1,642 (2)	Cs3–O11 <sup>vi</sup>	3,190 (2)
Si3–O10	1,578 (2)	Cs3–O8	3,264 (2)
Si3–O3	1,6084 (10)	Cs3–O8 <sup>vi</sup>	3,264 (2)
Si3–O6 <sup>xiv</sup>	1,636 (2)	Cs3–O2	3,490 (3)
Si3–O12 <sup>ix</sup>	1,637 (2)	Cs3–F2	3,676 (3)
Si4–O11	1,578 (2)	Cs3–O9 <sup>vi</sup>	3,713 (2)
Si4–O4	1,6080 (10)	Cs3–O9	3,713 (2)
Si4–O7	1,634 (2)	Cs3–O4	3,733 (4)
Si4–O12	1,642 (2)	Cs3–O9 <sup>ix</sup>	3,780 (2)
Cs1–O12 <sup>i</sup>	3,192 (3)	Cs4–O9 <sup>x</sup>	3,134 (2)
Cs1–O12 <sup>ii</sup>	3,192 (3)	Cs4–O9 <sup>xi</sup>	3,134 (2)
Cs1–O7 <sup>iii</sup>	3,207 (3)	Cs4–O11 <sup>xii</sup>	3,135 (2)
Cs1–O7 <sup>iv</sup>	3,207 (3)	Cs4–O11 <sup>ix</sup>	3,135 (2)
Cs1–O12 <sup>iv</sup>	3,230 (4)	Cs4–O7 <sup>xii</sup>	3,492 (2)
Cs1–O12 <sup>iii</sup>	3,230 (4)	Cs4–O7 <sup>ix</sup>	3,492 (2)
Cs1–O6 <sup>iii</sup>	3,253 (4)	Cs4–O1	3,500 (3)
Cs1–O6 <sup>iv</sup>	3,253 (4)	Cs4–O5	3,529 (2)
Cs1–O3 <sup>v</sup>	3,432 (6)	Cs4–O5 <sup>vi</sup>	3,529 (2)
Cs1–O4 <sup>ii</sup>	3,446 (6)	Cs4–F1 <sup>x</sup>	3,628 (3)
		Cs4–F2	3,731 (3)

Simetrijski kodovi: (i)  $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $x+1/2, y, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (x)  $x, y, z-1$ ; (xi)  $x, -y+1/2, z-1$ ; (xii)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (xiii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (xiv)  $x+1/2, y, -z+1/2$ .

Tabela 16. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

O9 <sup>i</sup> -Ho-O8 <sup>ii</sup>	95,04 (10)	O2-Si2-O7	107,58 (17)
O9 <sup>i</sup> -Ho-F1 <sup>iii</sup>	90,13 (11)	O5-Si2-O7	106,62 (14)
O8 <sup>ii</sup> -Ho-F1 <sup>iii</sup>	88,63 (11)	O10-Si3-O3	114,96 (19)
O9 <sup>i</sup> -Ho-F2	88,52 (11)	O10-Si3-O6 <sup>vii</sup>	111,67 (15)
O8 <sup>ii</sup> -Ho-F2	89,66 (11)	O3-Si3-O6 <sup>vii</sup>	106,94 (17)
F1 <sup>iii</sup> -Ho-F2	177,72 (13)	O10-Si3-O12 <sup>vi</sup>	113,21 (14)
O9 <sup>i</sup> -Ho-O10 <sup>ii</sup>	174,20 (10)	O3-Si3-O12 <sup>vi</sup>	104,05 (18)
O8 <sup>ii</sup> -Ho-O10 <sup>ii</sup>	89,42 (10)	O6 <sup>vii</sup> -Si3-O12 <sup>vi</sup>	105,22 (14)
F1 <sup>iii</sup> -Ho-O10 <sup>ii</sup>	93,68 (11)	O11-Si4-O4	114,39 (19)
F2-Ho-O10 <sup>ii</sup>	87,80 (11)	O11-Si4-O7	111,68 (15)
O9 <sup>i</sup> -Ho-O11 <sup>i</sup>	91,40 (10)	O4-Si4-O7	107,43 (17)
O8 <sup>ii</sup> -Ho-O11 <sup>i</sup>	173,14 (10)	O11-Si4-O12	114,11 (15)
F1 <sup>iii</sup> -Ho-O11 <sup>i</sup>	89,00 (11)	O4-Si4-O12	103,88 (18)
F2-Ho-O11 <sup>i</sup>	92,87 (12)	O7-Si4-O12	104,53 (14)
O10 <sup>ii</sup> -Ho-O11 <sup>i</sup>	84,31 (10)	Si1 <sup>ii</sup> -O1-Si1	165,3 (3)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O1	112,65 (18)	Si2 <sup>ii</sup> -O2-Si2	164,7 (3)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O5	108,64 (15)	Si3 <sup>ii</sup> -O3-Si3	156,5 (3)
O1-Si1-O5	108,32 (18)	Si4 <sup>ii</sup> -O4-Si4	160,3 (3)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O6	112,19 (15)	Si2-O5-Si1	145,71 (19)
O1-Si1-O6	108,10 (17)	Si1-O6-Si3 <sup>viii</sup>	134,63 (16)
O5-Si1-O6	106,70 (15)	Si4-O7-Si2	133,34 (16)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O2	112,18 (18)	Si3 <sup>ix</sup> -O12-Si4	128,42 (18)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O5	110,45 (15)	Ho <sup>iv</sup> -F1-Ho <sup>v</sup>	168,68 (18)
O2-Si2-O5	108,60 (18)	Ho <sup>ii</sup> -F2-Ho	169,04 (18)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O7	111,19 (15)		

Simetrijski kodovi: (i)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (v)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (vii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (viii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ .

Tabela 17. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

O9 <sup>i</sup> -Er-O8 <sup>ii</sup>	94,90 (15)	O2-Si2-O7	107,8 (2)
O9 <sup>i</sup> -Er-F1 <sup>iii</sup>	89,99 (15)	O5-Si2-O7	106,6 (2)
O8 <sup>ii</sup> -Er-F1 <sup>iii</sup>	88,66 (15)	O10-Si3-O3	115,2 (3)
O9 <sup>i</sup> -Er-F2	88,69 (15)	O10-Si3-O12 <sup>vi</sup>	113,2 (2)
O8 <sup>ii</sup> -Er-F2	89,35 (15)	O3-Si3-O12 <sup>vi</sup>	104,3 (3)
F1 <sup>iii</sup> -Er-F2	177,51 (18)	O10-Si3-O6 <sup>vii</sup>	111,5 (2)
O9 <sup>i</sup> -Er-O10 <sup>ii</sup>	174,57 (14)	O3-Si3-O6 <sup>vii</sup>	106,8 (2)
O8 <sup>ii</sup> -Er-O10 <sup>ii</sup>	89,37 (15)	O12 <sup>vi</sup> -Si3-O6 <sup>vii</sup>	105,02 (19)
F1 <sup>iii</sup> -Er-O10 <sup>ii</sup>	93,48 (15)	O11-Si4-O4	114,1 (3)
F2-Er-O10 <sup>ii</sup>	88,00 (15)	O11-Si4-O7	111,8 (2)
O9 <sup>i</sup> -Er-O11 <sup>i</sup>	91,43 (14)	O4-Si4-O7	107,7 (2)
O8 <sup>ii</sup> -Er-O11 <sup>i</sup>	173,31 (13)	O11-Si4-O12	114,0 (2)
F1 <sup>iii</sup> -Er-O11 <sup>i</sup>	89,20 (15)	O4-Si4-O12	103,7 (2)
F2-Er-O11 <sup>i</sup>	92,95 (16)	O7-Si4-O12	104,8 (2)
O10 <sup>ii</sup> -Er-O11 <sup>i</sup>	84,44 (14)	Si1 <sup>ii</sup> -O1-Si1	166,3 (4)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O1	112,3 (2)	Si2-O2-Si2 <sup>ii</sup>	166,1 (4)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O5	108,8 (2)	Si3 <sup>ii</sup> -O3-Si3	157,1 (5)
O1-Si1-O5	108,1 (2)	Si4 <sup>ii</sup> -O4-Si4	161,1 (4)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O6	112,2 (2)	Si2-O5-Si1	145,5 (2)
O1-Si1-O6	108,7 (2)	Si3 <sup>viii</sup> -O6-Si1	134,5 (2)
O5-Si1-O6	106,5 (2)	Si4-O7-Si2	133,4 (2)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O2	112,1 (2)	Si3 <sup>ix</sup> -O12-Si4	128,3 (3)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O5	110,7 (2)	Er <sup>iv</sup> -F1-Er <sup>v</sup>	169,2 (2)
O2-Si2-O5	108,4 (3)	Er-F2-Er <sup>ii</sup>	169,8 (2)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O7	111,0 (2)		

Simetrijski kodovi: (i)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (v)  $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (vii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (viii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ .

Tabela 18. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u Cs<sub>2</sub>TmSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F.

O9 <sup>i</sup> -Tm-O8 <sup>ii</sup>	94,85 (9)	O2-Si2-O7	107,83 (14)
O9 <sup>i</sup> -Tm-F1 <sup>iii</sup>	90,03 (9)	O5-Si2-O7	106,27 (12)
O8 <sup>ii</sup> -Tm-F1 <sup>iii</sup>	88,84 (9)	O10-Si3-O3	114,86 (16)
O9 <sup>i</sup> -Tm-F2	88,75 (9)	O10-Si3-O6 <sup>vii</sup>	111,68 (12)
O8 <sup>ii</sup> -Tm-F2	89,17 (9)	O3-Si3-O6 <sup>vii</sup>	107,01 (14)
F1 <sup>iii</sup> -Tm-F2	177,57 (11)	O10-Si3-O12 <sup>vi</sup>	112,90 (12)
O9 <sup>i</sup> -Tm-O10 <sup>ii</sup>	174,53 (8)	O3-Si3-O12 <sup>vi</sup>	104,31 (15)
O8 <sup>ii</sup> -Tm-O10 <sup>ii</sup>	89,56 (9)	O6 <sup>vii</sup> -Si3-O12 <sup>vi</sup>	105,34 (12)
F1 <sup>iii</sup> -Tm-O10 <sup>ii</sup>	93,30 (9)	O11-Si4-O4	114,38 (16)
F2-Tm-O10 <sup>ii</sup>	88,07 (9)	O11-Si4-O7	111,45 (12)
O9 <sup>i</sup> -Tm-O11 <sup>i</sup>	91,33 (8)	O4-Si4-O7	107,35 (15)
O8 <sup>ii</sup> -Tm-O11 <sup>i</sup>	173,52 (8)	O11-Si4-O12	114,05 (12)
F1 <sup>iii</sup> -Tm-O11 <sup>i</sup>	89,20 (9)	O4-Si4-O12	104,11 (15)
F2-Tm-O11 <sup>i</sup>	92,92 (9)	O7-Si4-O12	104,73 (12)
O10 <sup>ii</sup> -Tm-O11 <sup>i</sup>	84,39 (8)	Si1-O1-Si1 <sup>ii</sup>	167,4 (2)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O1	112,42 (15)	Si2-O2-Si2 <sup>ii</sup>	167,5 (2)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O5	108,78 (12)	Si3 <sup>ii</sup> -O3-Si3	158,1 (3)
O1-Si1-O5	108,45 (15)	Si4 <sup>ii</sup> -O4-Si4	161,5 (3)
O8 <sup>vi</sup> -Si1-O6	112,31 (12)	Si2-O5-Si1	145,19 (15)
O1-Si1-O6	108,24 (14)	Si3 <sup>viii</sup> -O6-Si1	134,95 (14)
O5-Si1-O6	106,40 (12)	Si4-O7-Si2	133,74 (13)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O2	112,31 (15)	Si3 <sup>ix</sup> -O12-Si4	127,77 (15)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O5	110,72 (13)	Tm <sup>iv</sup> -F1-Tm <sup>v</sup>	169,71 (15)
O2-Si2-O5	108,45 (15)	Tm <sup>ii</sup> -F2-Tm	170,45 (15)
O9 <sup>vi</sup> -Si2-O7	111,02 (12)		

Simetrijski kodovi: (i)  $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (v)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (vii)  $x+1/2, y, -z+1/2$ ; (viii)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ .



Atomi Cs1 i Cs2 se nalaze u koordinaciji 10: Cs1 koordinisan je samo sa anjonima kiseonika, dok je Cs2 koordinisan sa 8 anjona kiseonika i 2 anjona fluora. Atom Cs3 se nalazi u koordinacionom okruženju 11 anjona kiseonika i jednog anjona fluora (koordinacija 12), Cs4 u koordinacionom okruženju 9 anjona kiseonika i 2 anjona fluora (koordinacija 11).

Katjoni cezijuma nalaze se u tunelima paralelnim sa pravcem [010], koji su formirani kondenzacijom tetraedarske mreže i oktaedarskih lanaca. Katjoni Cs1 nalaze se u eliptičnim kanalima sa osmougaonim presekom formiranim od cevastih silikatnih lanaca, dok se preostali katjoni cezijuma nalaze u prazninama u tunelima sa nepravilnim „heksagonalnim” oblikom formiranim od tetraedara iz susednih cevastih lanaca i REEO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>-oktaedara.

Pomoću programa *Valist* (Wills, 2010) izračunate su sume valenci veza (tabele 19, 20 i 21). Korišteni su parametri dati od strane Brauna i Altermata (Brown & Altermatt, 1985) za REE–O, REE–F i Cs–O veze, dok su parametri dati od strane Brezea i O’Kifa (Brese & O’Keeffe, 1991) korišteni za Si–O i Cs–F veze. Vrednost suma valenci veza za sve katjone bliska je njihovim formalnim valencama. Malo niže vrednosti od formalnih javljaju se kod atoma Cs3 i Cs4.

*Tabela 19.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F. Reference za parametre valence veze: Ho–O, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Ho–F, Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

	Ho1	Si1	Si2	Si3	Si4	Cs1	Cs2	Cs3	Cs4
O1		1,016							0,048
O2			1,011					0,056	
O3				1,033		0,068			
O4					1,036	0,065		0,025	
O5		0,973	1,003					0,132 × 2	0,051 × 2
O6		0,965		0,965		0,101 × 2	0,066 × 2		
O7			0,95		0,971	0,116 × 2			0,05 × 2
O8	0,586	1,123					0,094 × 2	0,098 0,097	
O9	0,589		1,135					0,031 × 2 0,022	0,142 × 2
O10	0,558			1,135			0,159 × 2 0,145 × 2		
O11	0,541				1,129			0,123 × 2	0,137 × 2
O12				0,958	0,953	0,122 × 2 0,112 × 2			
F1	0,422						0,033		0,028
F2	0,421						0,025	0,023	0,025
$\Sigma v_{ij}$	3,117	4,077	4,099	4,091	4,089	1,035	0,986	0,893	0,861

Tabela 20. Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .  
 Reference za parametre valence veze: Er–O, Er–F, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

	Er1	Si1	Si2	Si3	Si4	Cs1	Cs2	Cs3	Cs4
O1		1,019							0,052
O2			1,016					0,055	
O3				1,036		0,064			
O4					1,036	0,062		0,027	
O5		0,971	1,014					0,136 × 2	0,051 × 2
O6		0,953		0,96		0,104 × 2	0,07 × 2		
O7			0,953		0,973	0,118 × 2			0,052 × 2
O8	0,541	1,142					0,094 × 2	0,099 × 2	
O9	0,553		1,117					0,03 × 2	0,145 × 2
								0,024	
O10	0,514			1,139			0,161 × 2		
							0,152 × 2		
O11	0,507				1,126			0,124 × 2	0,141 × 2
O12				0,981	0,94	0,123 × 2			
						0,111 × 2			
F1	0,428						0,032		0,029
F2	0,426						0,026	0,025	0,023
$\Sigma v_{ij}$	2,969	4,085	4,1	4,116	4,075	1,038	1,012	0,909	0,882

*Tabela 21.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .  
 Reference za parametre valence veze: Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Tm–O,  
 Tm–F, Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

	Tm1	Si1	Si2	Si3	Si4	Cs1	Cs2	Cs3	Cs4
O1		1,019							0,054
O2			1,025					0,055	
O3				1,044		0,061			
O4					1,044	0,06		0,029	
O5		0,981	0,997					0,142 × 2	0,05 × 2
O6		0,963		0,968	0,973	0,104 × 2	0,073 × 2		
O7			0,953			0,119 × 2			0,055 × 2
O8	0,579	1,139					0,094 × 2	0,101 × 2	
O9	0,586		1,145					0,03 × 2	0,144 × 2
								0,025	
O10	0,561			1,132			0,161 × 2		
							0,154 × 2		
O11	0,539				1,132			0,124 × 2	0,144 × 2
O12				0,965	0,953	0,124 × 2			
						0,114 × 2			
F1	0,369						0,031		0,03
F2	0,368						0,028	0,026	0,023
$\Sigma v_{ij}$	3,002	4,102	4,12	4,109	4,102	1,043	1,023	0,929	0,893

## 4.4. Kristalna struktura $K_3EuSi_2O_7$

### 4.4.1. Uvod

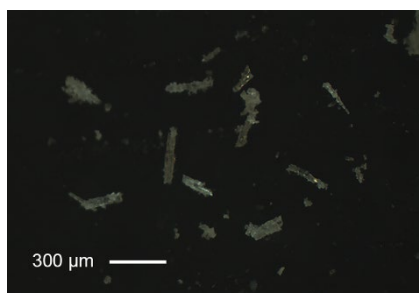
Struktura ovog jedinjenja rešena je iz difrakcionih podataka prikupljenih na odabranom sintetisanom monokristalu  $K_3EuSi_2O_7$ . Kristalografski podaci za  $K_3EuSi_2O_7$ , koji su ujedno i deo ove disertacije, objavljeni su u naučnoj publikaciji „Crystal structure of  $K_3EuSi_2O_7$ ” (Kovač *et al.*, 2021), a deponovani su i u Kembridžskoj kristalografskoj bazi podataka pod brojem CCDC 2062974.

Heksagonalno jedinjenje  $K_3EuSi_2O_7$  kristališe u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$  i izostruktorno je sa  $K_3NdSi_2O_7$  (Hwang *et al.*, 1987),  $K_3REESi_2O_7$  ( $REE = Gd-Yb$ ) (Vidican *et al.*, 2003),  $K_3YSi_2O_7$ ,  $K_3Y_{0,9}Dy_{0,1}Si_2O_7$  (Latshaw *et al.*, 2016a),  $K_3SmSi_2O_7$  (Latshaw *et al.*, 2016b) i  $K_3ErSi_2O_7$  (Dabić *et al.*, 2019). Bondar i koautori (Bondar *et al.*, 1965) su prvi izvestili o prisustvu ove faze. Oni su dali samo parametre jedinične ćelije ( $a = 9,98$  (1),  $c = 14,44$  (2) Å), prostornu grupu ( $P6_3/mcm$ ), hemijski sastav i opisali morfologiju kristala. Majers kasnije pominje uspešnu sintezu ovog jedinjenja, ali bez strukturnih podataka (Myers, 2014).

Monokristali  $K_3EuSi_2O_7$  sintetisani su metodom fluksa, a za karakterizaciju su korištene metode rendgenske difrakcije na monokristalu, rendgenske difrakcije na prahu i metoda skenirajuće elektronske mikroskopije. Difrakcioni podaci za odabrani kristal prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.3. Struktura je utahnjenja metodom najmanjih kvadrata (poglavlje 3.3). Prikaz svih relevantnih informacija koje se tiču kristalografskih podataka, uslova prikupljanja podataka, kao i rezultata utahnjavanja strukture mogu se naći u tabeli 22. Odabrana međuatomska rastojanja i uglovi dati su u tabelama 23 i 24. Rezultati izračunavanja valenci veza dati su u tabeli 25. Utaahnjene koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma nalaze se u Prilogu 1, dok su anizotropni parametri pomeranja atoma dati u Prilogu 2. Grafički prikaz urađen je pomoću programa VESTA (Momma & Izumi, 2011).

### 4.4.2. Rezultati i diskusija

Optički pregled produkata sinteze pokazao je prisustvo polikristalnog materijala i radijalno-zrakastih agregata koji izgledom podsećaju na mašnice. Njihovim mehaničkim razdvajanjem uočeni su providni, bezbojni, veoma izduženi pritkasti monokristali (prinos oko 50 %) veličine do 300  $\mu m$  (slika 25). Kristali su pokazali oštro pomraćenje pri ukrštenim nikolima.

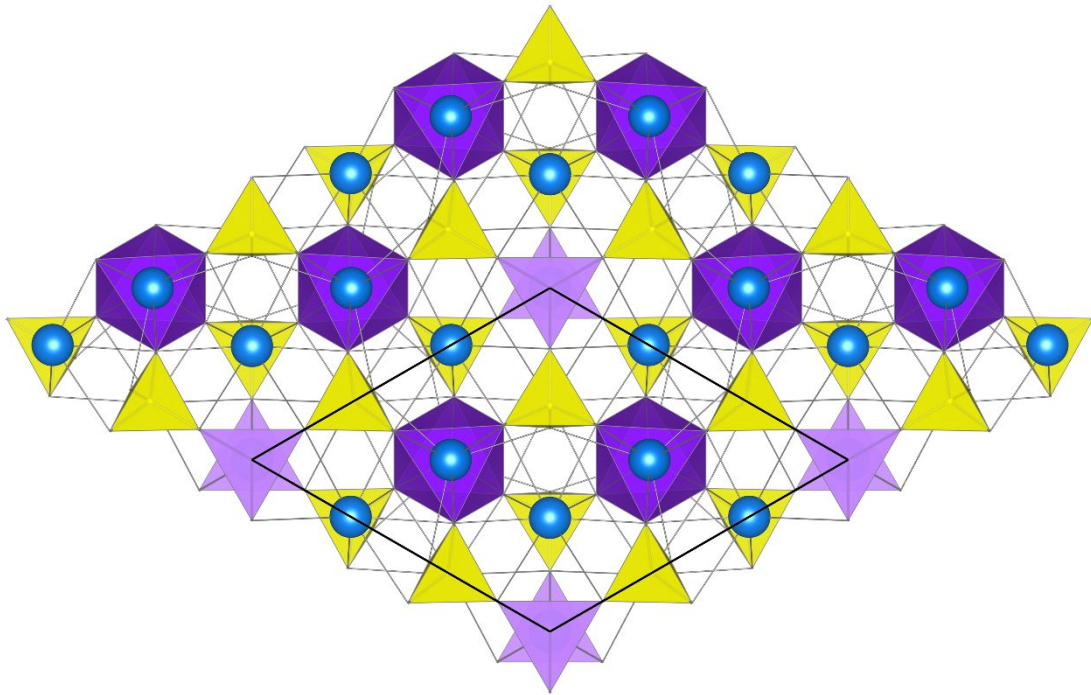


Slika 25. Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali  $K_3EuSi_2O_7$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

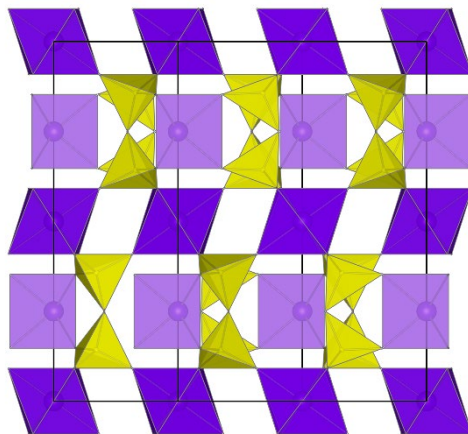
Kristalna struktura sastoji se od  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa i  $\text{EuO}_6$ -poliedara koji čine trodimenzionalnu (3D) mrežu sa jonima kalijuma u šupljinama (slika 26). Disilikatne grupe  $\text{Si}_2\text{O}_7$  povezane su sa četiri  $\text{EuO}_6$ -oktaedra, kao i sa jednom  $\text{EuO}_6$ -trigonalnom prizmom (slika 27). Između njih se nalaze tri različito koordinisana katjona kalijuma. Struktura se takođe može predstaviti slojevima (slika 28): u strukturi se pravilno smenjuju dve vrste slojeva, koji su paralelni ravni (001). U oktaedarskom sloju  $\text{EuO}_6$ -oktaedri su izolovani i povezani  $\text{K1O}_{6+3}$ -poliedrima. Drugi, deblji sloj nastaje povezivanjem  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa i  $\text{K2O}_{6+3}$ -poliedara.

Tabela 22. Eksperimentalni podaci za  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

<i>kristalografski podaci</i>	
hemijska formula	$\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$
$M_r$	437,44
kristalna sistema	heksagonalna
prostorna grupa	$P6_3/mcm$
temperatura prikupljanja podataka (K)	298
$a$ (Å)	9,9512 (3)
$c$ (Å)	14,4480 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1239,05 (8)
$Z$	6
vrsta zračenja	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9,39
veličina kristala (mm)	0,27 × 0,04 × 0,04
<i>prikupljanje podataka</i>	
difraktometar	Gemini S
korekcija na apsorpciju	analitička numerička + empirijska
$T_{\min}$ i $T_{\max}$	0,203 i 0,748
broj izmerenih refleksija	10007
broj nezavisnih refleksija	528
broj primećenih [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksija	392
$R_{\text{int}}$	0,077
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,641
<i>utačnjavanje</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,035
$wR(F^2)$	0,069
$S$	1,13
broj refleksija	528
broj parametara	40
$\Delta\rho_{\text{max}}$ i $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,01 i -0,69

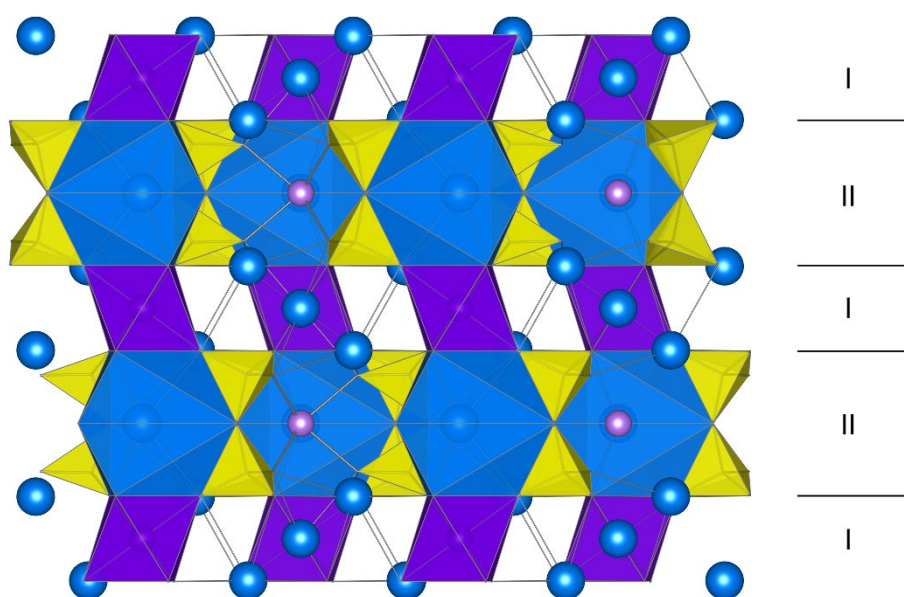


Slika 26. Poliedarski prikaz trodimenzionalne heteropoliedarske mreže u kristalnoj strukturi  $K_3EuSi_2O_7$  duž  $[001]$ .  $SiO_4$ -tetraedri su žuti,  $EuO_6$ -oktaedri su tamnoljubičasti,  $Eu_2O_6$ -oktaedri su svetloljubičasti, dok su atomi kalijuma plavi.



Slika 27. Prikaz povezivanja  $Si_2O_7$ -grupa i  $EuO_6$ -poliedara u kristalnoj strukturi  $K_3EuSi_2O_7$  u orijentaciji približno duž  $[110]$  ( $c$ -osa je vertikalna). Poliedri su iste boje kao i kod prethodne slike. Katjoni kalijuma izostavljeni su zbog jasnije vidljivosti.

Strukturu karakterišu dva kristalografski različita položaja koja zauzimaju Eu1 i Eu2 i dva tipa poliedara oko katjona Eu:  $\text{Eu1O}_6$  je oktaedar, a  $\text{Eu2O}_6$  je trigonalna prizma. Razlika u Eu–O rastojanjima je relativno mala: sva Eu1–O rastojanja su 2,282 (4) Å, dok su sve dužine Eu2–O veza takođe međusobno jednake i iznose 2,334 (7) Å. Svaki  $\text{Eu1O}_6$ -oktaedar deli svojih šest rogljeva sa šest različitih  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa, dok svaka  $\text{Er2O}_6$ -trigonalna prizma takođe deli šest rogljeva, ali sa samo tri različite  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupe. Svaka  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa povezana je sa pet različitih katjona, tj. sa četiri katjona Eu1 i jednim katjonom Eu2. Disilikatna grupa sastoji se od dva  $\text{SiO}_4$  tetraedra koji dele atom kiseonika, označen kao O3, sa uglom kojeg zatvaraju mostovne veze Si–O–Si od 136,7 (6)°. Posmatrana pojedinačna Si–O rastojanja su u prihvatljivom opsegu za silikatne strukture. Mostovna Si–O veza (1,661 (4) Å) je očekivano duža od ostalih Si–O veza (1,616 (5) i 1,622 (7) Å). Uglovi O–Si–O se kreću u intervalu od 106,7 (2) do 111,0 (4)°.



Slika 28. Projekcija strukture  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  paralelno sa  $c$ -osom koja prikazuje dve vrste pravilno smenjujućih slojeva paralelnih ravni (001): (I) oktaedarski slojevi i (II) sorosilikatni slojevi.  $\text{SiO}_4$ -poliedri su žuti,  $\text{Eu1O}_6$ -oktaedri su tamnoljubičasti, atomi Eu2 su svetloljubičasti, dok su poliedri  $\text{K}_2\text{O}_{6+3}$  i atomi K1 i K3 plavi.

Tri katjona kalijuma pokazuju tri različita koordinaciona okruženja. Koordinaciona sfera oko jona K1 uključuje osam anjona kiseonika i formira  $\text{K1O}_{2+4+2}$  koordinacioni poliedar koji se može opisati kao nepravilna heksagonalna piramida sa podeljenim vrhom (rastojanja se kreću od 2,770 (5) do 3,049 (5) Å). Atom K2 koordinisan je sa devet anjona kiseonika na rastojanjima od 2,923 (4) do 3,029 (3) Å gradeći trostrano natkrivenu trigonalnu prizmu ( $\text{K2O}_{6+3}$ ). Koordinacija oko atoma K3, kog okružuje 6 anjona kiseonika na jednakim udaljenostima ( $\text{K3-O} = 2,754 (7) \text{ Å}$ ) može se opisati kao pravilna trigonalna antiprizma. Sume valenci veza izračunate su pomoću programa *Valist* (Wills, 2010) i prikazane su u tabeli 25. Izračunavanja valence veza pokazuju da su dužine K–O, Eu–O i Si–O veza u skladu sa prisustvom jona  $\text{K}^+$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{O}^{2-}$  u strukturi. Jedino je suma valence veze za Eu1 u oktaedarskoj koordinaciji malo veća (3,42 v.u.) što se može pripisati

okruženju  $\text{Eu1O}_6$ -oktaedara. Svi atomi kiseonika iz  $\text{Eu1O}_6$  oktaedra zajednički su za sve susedne poliedre formirane oko atoma K1 i K2 za koje suma valenci veza pokazuje malo niže vrednosti od formalnog naelektrisanja kalijuma. To znači da se formiraju blago deformisane veze kako bi se zadovoljio lokalni balans naelektrisanja zbog strukturnih neuređenosti. Ove vrednosti su u skladu sa literaturnim podacima za  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  (Vidican *et al.*, 2003) u kome se katjoni elementa retke zemlje nalaze u blago deformisanom oktaedarskom položaju i idealnom trigonalnom prizmatičnom položaju.

Tabela 23. Izabrane vrednosti međuatomske rastojanja (Å) u  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

Eu1–O1 <sup>iv</sup>	2,282 (4)	K1–O1 <sup>ii</sup>	3,006 (6)
Eu1–O1 <sup>i</sup>	2,282 (4)	K1–O1 <sup>iii</sup>	3,006 (6)
Eu1–O1 <sup>xiv</sup>	2,282 (4)	K1–O1 <sup>iv</sup>	3,049 (5)
Eu1–O1 <sup>iii</sup>	2,282 (4)	K1–O1 <sup>v</sup>	3,049 (5)
Eu1–O1 <sup>viii</sup>	2,282 (4)	K2–O1 <sup>i</sup>	2,923 (4)
Eu1–O1 <sup>xv</sup>	2,282 (4)	K2–O1 <sup>vi</sup>	2,923 (4)
Eu2–O2 <sup>vii</sup>	2,334 (7)	K2–O1 <sup>vii</sup>	2,923 (4)
Eu2–O2	2,334 (7)	K2–O1 <sup>iii</sup>	2,923 (4)
Eu2–O2 <sup>xi</sup>	2,334 (7)	K2–O1 <sup>viii</sup>	2,923 (4)
Eu2–O2 <sup>i</sup>	2,334 (7)	K2–O1 <sup>ix</sup>	2,923 (4)
Eu2–O2 <sup>xvi</sup>	2,334 (7)	K2–O3 <sup>viii</sup>	3,029 (3)
Eu2–O2 <sup>xvii</sup>	2,334 (7)	K2–O3	3,029 (3)
Si1–O1 <sup>iii</sup>	1,616 (5)	K2–O3 <sup>iii</sup>	3,029 (3)
Si1–O1 <sup>ii</sup>	1,616 (5)	K3–O2 <sup>i</sup>	2,754 (7)
Si1–O2 <sup>xviii</sup>	1,622 (7)	K3–O2 <sup>x</sup>	2,754 (7)
Si1–O3	1,661 (4)	K3–O2 <sup>xi</sup>	2,754 (7)
K1–O1	2,770 (5)	K3–O2 <sup>xii</sup>	2,754 (7)
K1–O1 <sup>i</sup>	2,770 (5)	K3–O2 <sup>xiii</sup>	2,754 (7)
K1–O2 <sup>i</sup>	2,962 (3)	K3–O2	2,754 (7)
K1–O2	2,962 (3)		

Simetrijski kodovi: (i)  $x-y, -y, z$ ; (ii)  $-y+1, x-y, z$ ; (iii)  $-x+1, -x+y, z$ ; (iv)  $y, -x+y, -z$ ; (v)  $x, x-y, -z$ ; (vi)  $-x+1, -x+y, -z+1/2$ ; (vii)  $x-y, -y, -z+1/2$ ; (viii)  $y, x-1, z$ ; (ix)  $y, x-1, -z+1/2$ ; (x)  $-x+y, y, -z$ ; (xi)  $y, x, z$ ; (xii)  $-y, -x, -z$ ; (xiii)  $-x, -y, -z$ ; (xiv)  $x-y, x-1, -z$ ; (xv)  $-x+1, -y, -z$ ; (xvi)  $y, x, -z+1/2$ ; (xvii)  $x, y, -z+1/2$ ; (xviii)  $y+1, x, z$ .



Tabela 24. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $K_3EuSi_2O_7$ .

O1 <sup>i</sup> -Eu1-O1 <sup>ii</sup>	87,5 (2)	O2-Eu2-O2 <sup>ii</sup>	82,7 (2)
O1 <sup>i</sup> -Eu1-O1 <sup>iii</sup>	88,84 (16)	O2 <sup>viii</sup> -Eu2-O2 <sup>ii</sup>	82,6 (2)
O1 <sup>ii</sup> -Eu1-O1 <sup>iii</sup>	95,1 (3)	O2 <sup>vii</sup> -Eu2-O2 <sup>ix</sup>	82,6 (2)
O1 <sup>i</sup> -Eu1-O1 <sup>iv</sup>	95,1 (3)	O2-Eu2-O2 <sup>ix</sup>	135,18 (12)
O1 <sup>ii</sup> -Eu1-O1 <sup>iv</sup>	88,84 (16)	O2 <sup>viii</sup> -Eu2-O2 <sup>ix</sup>	80,6 (3)
O1 <sup>iii</sup> -Eu1-O1 <sup>iv</sup>	174,6 (3)	O2 <sup>ii</sup> -Eu2-O2 <sup>ix</sup>	135,18 (12)
O1 <sup>i</sup> -Eu1-O1 <sup>v</sup>	174,6 (3)	O2 <sup>vii</sup> -Eu2-O2 <sup>x</sup>	82,6 (2)
O1 <sup>ii</sup> -Eu1-O1 <sup>v</sup>	88,84 (16)	O2-Eu2-O2 <sup>x</sup>	80,6 (3)
O1 <sup>iii</sup> -Eu1-O1 <sup>v</sup>	87,5 (2)	O2 <sup>viii</sup> -Eu2-O2 <sup>x</sup>	135,18 (12)
O1 <sup>iv</sup> -Eu1-O1 <sup>v</sup>	88,84 (16)	O2 <sup>ii</sup> -Eu2-O2 <sup>x</sup>	135,18 (11)
O1 <sup>i</sup> -Eu1-O1 <sup>vi</sup>	88,84 (16)	O2 <sup>ix</sup> -Eu2-O2 <sup>x</sup>	82,6 (2)
O1 <sup>ii</sup> -Eu1-O1 <sup>vi</sup>	174,6 (3)	O1 <sup>iv</sup> -Si1-O1 <sup>xi</sup>	111,0 (4)
O1 <sup>iii</sup> -Eu1-O1 <sup>vi</sup>	88,84 (16)	O1 <sup>iv</sup> -Si1-O2 <sup>xii</sup>	110,9 (2)
O1 <sup>iv</sup> -Eu1-O1 <sup>vi</sup>	87,5 (2)	O1 <sup>xi</sup> -Si1-O2 <sup>xii</sup>	110,9 (2)
O1 <sup>v</sup> -Eu1-O1 <sup>vi</sup>	95,1 (3)	O1 <sup>iv</sup> -Si1-O3	106,7 (2)
O2 <sup>vii</sup> -Eu2-O2	135,18 (11)	O1 <sup>xi</sup> -Si1-O3	106,7 (2)
O2 <sup>vii</sup> -Eu2-O2 <sup>viii</sup>	135,18 (11)	O2 <sup>xii</sup> -Si1-O3	110,5 (4)
O2-Eu2-O2 <sup>viii</sup>	82,7 (2)	Si1-O3-Si1 <sup>x</sup>	136,7 (6)
O2 <sup>vii</sup> -Eu2-O2 <sup>ii</sup>	80,6 (3)		

Simetrijski kodovi: (i)  $y, -x+y, -z$ ; (ii)  $x-y, -y, z$ ; (iii)  $x-y, x-1, -z$ ; (iv)  $-x+1, -x+y, z$ ; (v)  $y, x-1, z$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z$ ; (vii)  $x-y, -y, -z+1/2$ ; (viii)  $y, x, z$ ; (ix)  $y, x, -z+1/2$ ; (x)  $x, y, -z+1/2$ ; (xi)  $-y+1, x-y, z$ ; (xii)  $y+1, x, z$ .

Tabela 25. Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $K_3EuSi_2O_7$ . Reference za parametre valence veze: K-O, Eu-O (Brown & Altermatt, 1985), Si-O (Brese & O'Keeffe, 1991).

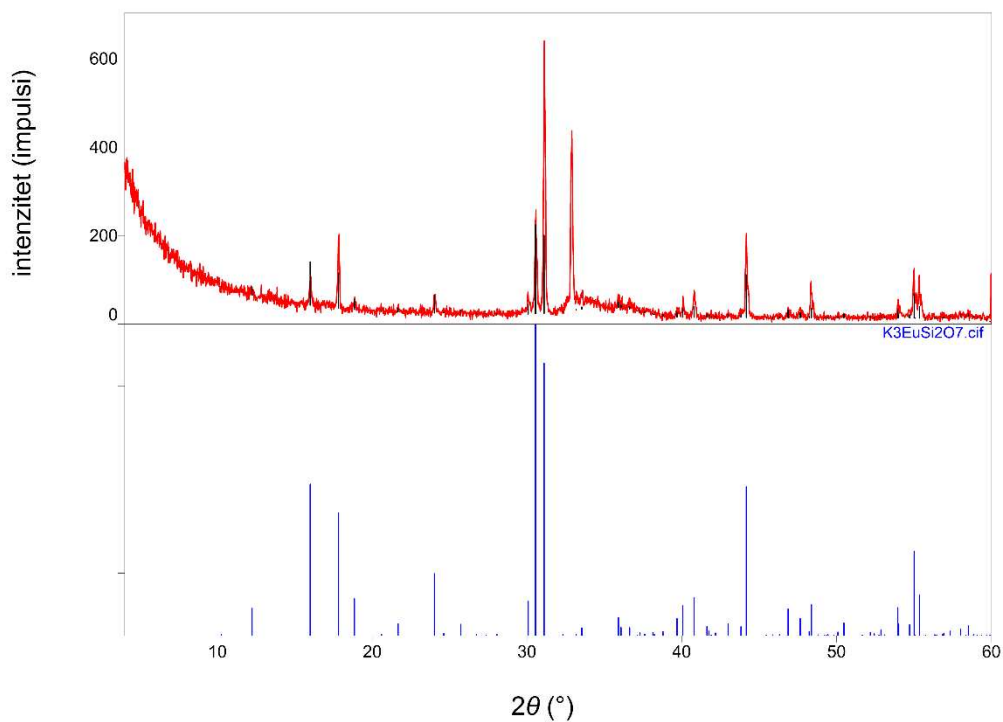
	K1	K2	K3	Eu1	Eu2	Si	$\Sigma v_{ij}$
O1	0,178 × 2 0,094 × 2 0,084 × 2	0,118 × 6		0,57 × 6		1,022 × 2	2,066
O2	0,106 × 2		0,186 × 6		0,495 × 6	1,005	1,898
O3		0,089 × 3				0,905	1,988
$\Sigma v_{ij}$	0,924	0,975	1,116	3,42	2,97	3,954	

Poređenje parametara jediničnih ćelija dosad poznatih struktura stehiometrije  $K_3REESi_2O_7$  koje kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$  dato je u tabeli 26. Može se uočiti trend smanjenja vrednosti parametara jedinične ćelije sa smanjenjem jonskog radijusa  $REE^{3+}$ -katjona, sa malim izuzecima. Interesantno je primetiti da većina  $REE^{3+}$ -katjona gradi  $K_3REESi_2O_7$  jedinjenja koja kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$ , dok manji broj njih gradi jedinjenja  $K_3REESi_2O_7$  koja kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$  (tabela 34). Strukture sa itrijumom, erbijumom i iterbijumom kristališu u obe prostorne grupe.

Tabela 26. Poređenje parametara jedinične ćelije u strukturama  $K_3REESi_2O_7$  koje kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$ .

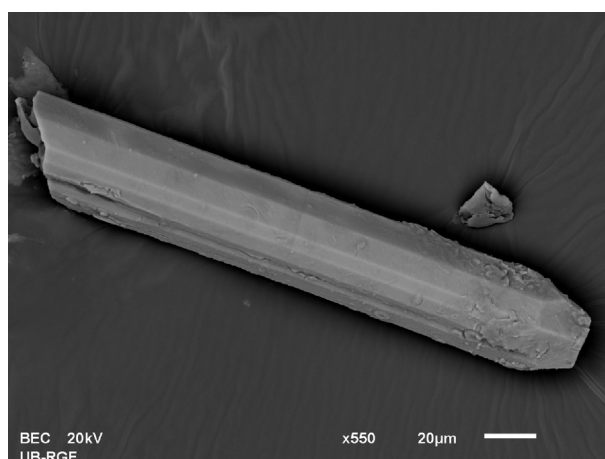
jedinjenje	P.G.	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	literatura
$K_3NdSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	10,025 (1)	14,526 (1)	1264,1 (3)	Hwang <i>et al.</i> , 1987
$K_3SmSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,9764 (1)	14,4844 (3)	1248,47 (4)	Latshaw <i>et al.</i> , 2016b
$K_3EuSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,98 (1)	14,44 (2)	1245,54 (4)	Bondar <i>et al.</i> , 1965
$K_3EuSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,9512 (3)	14,4480 (4)	1239,05 (8)	Kovač <i>et al.</i> , 2021
$K_3GdSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,9359 (2)	14,4295 (4)	1233,66 (5)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3TbSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8873 (1)	14,3856 (3)	1217,91 (3)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3DySi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8673 (2)	14,3572 (4)	1210,59 (5)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3HoSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8408 (3)	14,3206 (6)	1200,93 (7)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3Y_{0,9}Dy_{0,1}Si_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8496 (2)	14,3292 (4)	1203,90 (6)	Latshaw <i>et al.</i> , 2016a
$K_3YSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8450 (2)	14,3236 (3)	1202,30 (5)	Latshaw <i>et al.</i> , 2016a
$K_3ErSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8212 (1)	14,2986 (2)	1194,41 (2)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3ErSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8338 (2)	14,2843 (4)	1196,28 (6)	Dabić <i>et al.</i> , 2019
$K_3TmSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,8020 (1)	14,2863 (4)	1188,72 (4)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3YbSi_2O_7$	$P6_3/mcm$	9,7819 (1)	14,2401 (3)	1180,02 (3)	Vidican <i>et al.</i> , 2003

Rendgenski dijagram praha produkata sinteze u kojoj su dobijeni monokristali  $K_3EuSi_2O_7$  prikazan je na slici 29. Izračunati rendgenski dijagram praha dobijen je iz strukturnih podataka za  $K_3EuSi_2O_7$ . Eksperimentalni podaci pokazuju dobro slaganje sa izračunatim. Slabiji pikovi ukazuju na prisustvo još najmanje jedne kristalne faze koja nije identifikovana. Izmereni i izračunati difraktogrami pokazuju vrlo dobro slaganje, a razlika u intenzitetima izmerenih i izračunatih refleksija je verovatno posledica usmerene orijentacije.



Slika 29. Rendgenski dijagram praha  $K_3EuSi_2O_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, dok donji predstavlja izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $K_3EuSi_2O_7$ .

Morfologija monokristala  $K_3EuSi_2O_7$  dobijena pomoću metode skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) prikazana je na slici 30. Jasno se uočava izduženi prizmatični kristal, koji izgleda homogeno. Sličnu morfologiju kristala uočili su Bondar i koautori (Bondar *et al.*, 1965) iako su njihovi kristali veće debljine i manje izduženi.



Slika 30. SEM fotomikrografija kristala  $K_3EuSi_2O_7$ .

## 4.5. Kristalne strukture $K_3REESi_2O_7$ ( $REE = Er, Yb$ )

### 4.5.1. Uvod

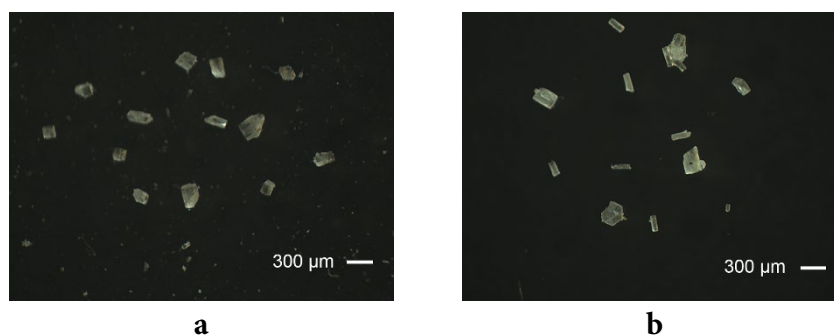
Strukture ovih jedinjenja rešene su iz difrakcionih podataka prikupljenih na monokristalima koji su dobijeni u dve odvojene sinteze. Strukturni podaci za fazu  $K_3ErSi_2O_7$  objavljeni su u naučnoj publikaciji „Polymorphism and photoluminescence properties of  $K_3ErSi_2O_7$ ” (Dabić *et al.*, 2019), dok su strukturni podaci za fazu  $K_3YbSi_2O_7$  objavljeni u naučnoj publikaciji „Low-temperature phase transition and magnetic properties of  $K_3YbSi_2O_7$ ” (Dabić *et al.*, 2021). Takođe, strukturni podaci za obe faze deponovani su i u Kembridžskoj kristalografskoj bazi podataka pod brojem CCDC 1950047 ( $K_3ErSi_2O_7$ ) i CCDC 2089284 ( $K_3YbSi_2O_7$ ).

Jedinjenja  $K_3REESi_2O_7$  ( $REE = Er, Yb$ ), odnosno  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$  i izostrukturalna su sa jedinjenjima  $K_3LuSi_2O_7$  (Vidican *et al.*, 2003),  $K_3ScSi_2O_7$  (Napper *et al.*, 2004) i  $K_3YSi_2O_7$  (Latshaw *et al.*, 2016a).

Monokristali  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  sintetisani su metodom fluksa, a za njihovu karakterizaciju korištene su metode rendgenske difrakcije na monokristalu, rendgenske difrakcije na prahu i metoda skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske disperzivnom spektroskopijom. Difrakcioni podaci za odabrane kristale prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.3. Strukture su utahnjene metodom najmanjih kvadrata kako je opisano u poglavlju 3.3. Prikaz svih relevantnih informacija koje se tiču kristalografskih podataka, uslova prikupljanja podataka, kao i rezultata utahnjavanja struktura mogu se naći u tabeli 27. Odabrana međuatomska rastojanja i uglovi dati su u tabelama 28, 29, 30 i 31. Rezultati izračunavanja valenci veza dati su u tabelama 32 i 33. Utahnjene koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma nalaze se u Prilogu 1, dok su anizotropni parametri pomeranja atoma dati u Prilogu 2. Grafički prikazi struktura urađeni su pomoću programa *VESTA* (Momma & Izumi, 2011).

### 4.5.2. Rezultati i diskusija

U produktima sinteze u kojima je korišten  $Er_2O_3$  uočeno je prisustvo kristala (prinos oko 70 %) prizmatičnog oblika (slika 31a) i dela neiskristalalog materijala. Kristali su visokog sjaja i

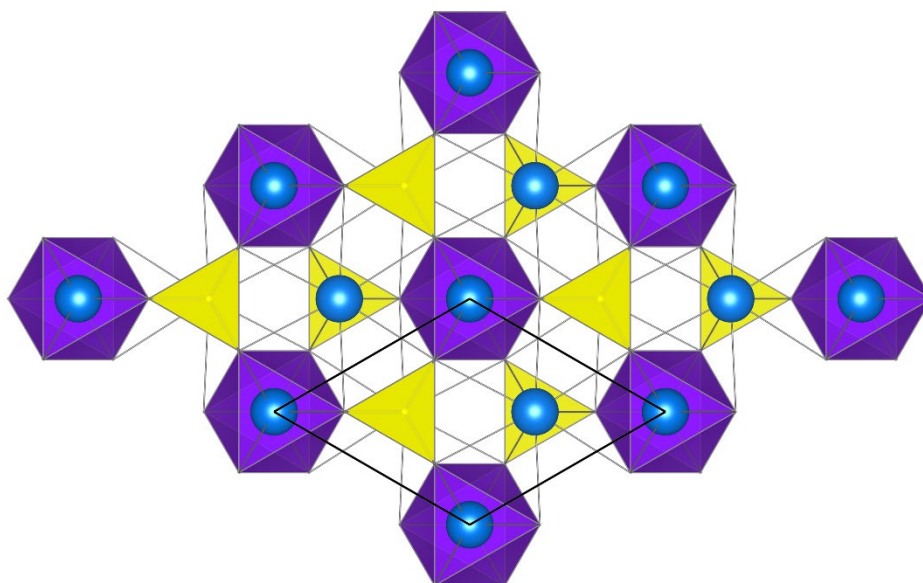


Slika 31. Fotografije sintetisanih kristala iz sinteza u kojima su dobijeni monokristali: a)  $K_3ErSi_2O_7$  i b)  $K_3YbSi_2O_7$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

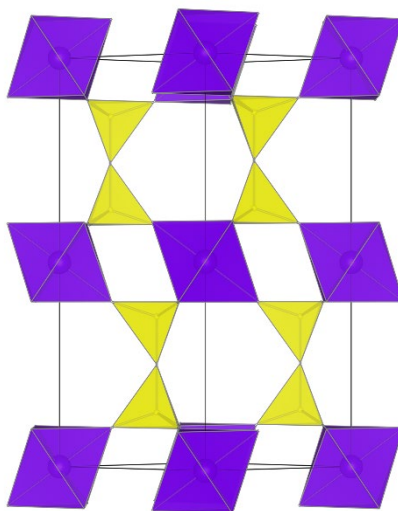
visokih interferentnih boja. U sintezi u kojoj je korišten  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (prinos oko 90 %) kristali su, takođe, u obliku prizme (slika 31b). Kristali obe faze pokazali su oštro pomračenje pri ukrštenim nikolima.

Tabela 27. Eksperimentalni podaci za  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ .

<i>kristalografski podaci</i>		
hemijska formula	$\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$	$\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$
$M_r$	452,74	458,52
kristalna sistema	heksagonalna	
prostorna grupa	$P6_3/mmc$	
temperatura prikupljanja podataka (K)	298	
$a$ (Å)	5,7513 (1)	5,7274 (5)
$c$ (Å)	13,9960 (3)	13,9339 (15)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	400,93 (2)	395,84 (8)
$Z$	2	
vrsta zračenja	Mo $K\alpha$	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	12,32	13,69
veličina kristala (mm)	$0,12 \times 0,06 \times 0,05$	$0,28 \times 0,09 \times 0,08$
<i>prikupljanje podataka</i>		
difraktometar	Gemini S	Gemini R Ultra
korekcija na apsorpciju	analitička numerička + empirijska	
$T_{\min}$ i $T_{\max}$	0,110 i 0,450	0,379 i 0,556
broj izmerenih refleksija	2755	2409
broj nezavisnih refleksija	237	208
broj primećenih [ $I > 2\sigma(I)$ ] refleksija	218	187
$R_{\text{int}}$	0,035	0,040
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,684	0,649
<i>utačnjavanje</i>		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,015	0,013
$wR(F^2)$	0,039	0,035
$S$	1,15	1,17
broj refleksija	237	208
broj parametara	20	20
$\Delta\rho_{\max}$ i $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,56 i -0,65	1,02 i -0,44



Slika 32. Poliedarski prikaz trodimenzionalne heteropoliedarske mreže u kristalnoj strukturi  $K_3REESi_2O_7$  duž [001].  $SiO_4$ -tetraedri su žuti,  $REEO_6$ -oktaedri su ljubičasti, dok su atomi kalijuma plavi.



Slika 33. Prikaz povezivanja  $Si_2O_7$ -grupa i  $REEO_6$ -oktaedara u kristalnoj strukturi  $K_3REESi_2O_7$  u orijentaciji približno duž [110] ( $c$ -osa je vertikalna). Poliedri su iste boje kao i kod prethodne slike. Katjoni kalijuma izostavljeni su zbog jasnije vidljivosti.

Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-grupe predstavljaju međusobno izolovane jedinice formirane od dva SiO<sub>4</sub>-tetraedra koja dele zajednički anjon kiseonika i paralelne su *c*-osi (slika 33). Svaka Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-grupa povezana je sa šest različitih REE-katjona, pri čemu gradi ugao Si–O–Si od 180°, što je uslovljeno simetrijom prostorne grupe i nije tako čest slučaj u silikatnim strukturama. Dužine veza u SiO<sub>4</sub>-tetraedrima su u opsegu tipičnom za silikatne strukture, ali je očigledno da je dužina veze od silicijuma do mostovnog jona kiseonika (1,6418 (17) Å u Er-analogu, 1,6411 (17) Å kod Yb-analoga) duže od preostalih Si–O veza (1,613 (3) Å kod Er-analoga, 1,615 (2) Å kod Yb-analoga). Uglovi O–Si–O kreću se od 108,35 (11) do 110,57 (11)° kod Er-analoga, a od 108,27 (11) do 110,65 (11)° kod Yb-analoga, što je opet tipično za silikatne strukture. Oba katjona kalijuma su u koordinaciji 9, gde se dužine K–O veza kreću od 2,8794 (1) do 3,041 (3) Å u poliedrima K1O<sub>6+3</sub> i od 2,797 (3) do 3,3205 (1) Å u poliedrima K2O<sub>6+3</sub> za Er-analog. Dužine K–O veza kod Yb-analoga u poliedrima K1O<sub>6+3</sub> kreću se od 2,8668 (3) do 3,032 (3) Å, dok se u poliedrima K2O<sub>6+3</sub> kreću od 2,785 (3) do 3,3067 (3) Å. Koordinacioni poliedar oko K1 ima izgled nedoformisane heksagonalne piramide sa trostrukim vrhom, koji se može opisati i kao pravilna trigonalna kupola koja ima jednu baznu pljosan u obliku pravilnog šestougona, a druga baza i tri pljosni su jednakostranični trouglovi. Preostale tri pljosni su kvadrati. Koordinacioni poliedar oko K2 ima izgled nedeformisane trostrano natkrivene trigonalne prizme.

Tabela 28. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u K<sub>3</sub>ErSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Er1–O1 <sup>xv</sup>	2,241 (2)	K1–O1 <sup>v</sup>	2,8794 (1)
Er1–O1 <sup>xvi</sup>	2,241 (2)	K1–O1	2,8794 (1)
Er1–O1 <sup>iv</sup>	2,241 (2)	K1–O1 <sup>vi</sup>	3,041 (3)
Er1–O1 <sup>vii</sup>	2,241 (2)	K1–O1 <sup>vii</sup>	3,041 (3)
Er1–O1 <sup>x</sup>	2,241 (2)	K1–O1 <sup>viii</sup>	3,041 (3)
Er1–O1	2,241 (2)	K2–O1	2,797 (3)
Si1–O1	1,613 (3)	K2–O1 <sup>ix</sup>	2,797 (3)
Si1–O1 <sup>xvii</sup>	1,613 (3)	K2–O1 <sup>x</sup>	2,797 (3)
Si1–O1 <sup>v</sup>	1,613 (3)	K2–O1 <sup>xi</sup>	2,797 (3)
Si1–O2	1,6418 (17)	K2–O1 <sup>iv</sup>	2,797 (3)
K1–O1 <sup>i</sup>	2,8794 (1)	K2–O1 <sup>xii</sup>	2,797 (3)
K1–O1 <sup>ii</sup>	2,8794 (1)	K2–O2 <sup>xiii</sup>	3,3205 (1)
K1–O1 <sup>iii</sup>	2,8794 (1)	K2–O2	3,3205 (1)
K1–O1 <sup>iv</sup>	2,8794 (1)	K2–O2 <sup>xiv</sup>	3,3205 (1)

Simetrijski kodovi: (i)  $-x+y, -x+1, z$ ; (ii)  $x, y+1, z$ ; (iii)  $-y+1, x-y+1, z$ ; (iv)  $-y, x-y, z$ ; (v)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (vi)  $y, -x+y+1, -z$ ; (vii)  $x-y, x, -z$ ; (viii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ix)  $x, y, -z+1/2$ ; (x)  $-x+y, -x, z$ ; (xi)  $-y, x-y, -z+1/2$ ; (xii)  $-x+y, -x, -z+1/2$ ; (xiii)  $x-1, y-1, z$ ; (xiv)  $x-1, y, z$ ; (xv)  $-x, -y, -z$ ; (xvi)  $y, -x+y, -z$ ; (xvii)  $-y+1, x-y, z$ .

Tabela 29. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova ( $^{\circ}$ ) u  $K_3ErSi_2O_7$ .

$O1^i-Er1-O1^{ii}$	87,49 (10)	$O1^{ii}-Er1-O1$	92,51 (10)
$O1^i-Er1-O1^{iii}$	92,51 (10)	$O1^{iii}-Er1-O1$	87,49 (10)
$O1^{ii}-Er1-O1^{iii}$	180,00 (10)	$O1^{iv}-Er1-O1$	92,51 (10)
$O1^i-Er1-O1^{iv}$	87,49 (10)	$O1^v-Er1-O1$	87,49 (10)
$O1^{ii}-Er1-O1^{iv}$	87,49 (10)	$O1-Si1-O1^{vi}$	110,57 (11)
$O1^{iii}-Er1-O1^{iv}$	92,51 (10)	$O1-Si1-O1^{vii}$	110,57 (11)
$O1^i-Er1-O1^v$	92,51 (10)	$O1^{vi}-Si1-O1^{vii}$	110,57 (11)
$O1^{ii}-Er1-O1^v$	92,51 (10)	$O1-Si1-O2$	108,35 (11)
$O1^{iii}-Er1-O1^v$	87,49 (10)	$O1^{vi}-Si1-O2$	108,35 (11)
$O1^{iv}-Er1-O1^v$	180,00 (14)	$O1^{vii}-Si1-O2$	108,35 (11)
$O1^i-Er1-O1$	180,0	$Si1^{viii}-O2-Si1$	180,0

Simetrijski kodovi: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $y, -x+y, -z$ ; (iii)  $-y, x-y, z$ ; (iv)  $x-y, x, -z$ ; (v)  $-x+y, -x, z$ ; (vi)  $-y+1, x-y, z$ ; (vii)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (viii)  $x, y, -z+1/2$ .

Tabela 30. Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja ( $\text{\AA}$ ) u  $K_3YbSi_2O_7$ .

$Yb1-O1^{xv}$	2,220 (2)	$K1-O1^{iv}$	2,8668 (3)
$Yb1-O1^{xvi}$	2,220 (2)	$K1-O1^v$	2,8668 (3)
$Yb1-O1^{iv}$	2,220 (2)	$K1-O1^{vi}$	3,032 (3)
$Yb1-O1^{vii}$	2,220 (2)	$K1-O1^{vii}$	3,032 (3)
$Yb1-O1^x$	2,220 (2)	$K1-O1^{viii}$	3,032 (3)
$Yb1-O1$	2,221 (2)	$K2-O1$	2,785 (3)
$Si1-O1^{xvii}$	1,615 (2)	$K2-O1^{ix}$	2,785 (3)
$Si1-O1$	1,615 (2)	$K2-O1^x$	2,785 (3)
$Si1-O1^v$	1,615 (2)	$K2-O1^{xi}$	2,785 (3)
$Si1-O2$	1,6411 (17)	$K2-O1^{iv}$	2,785 (3)
$K1-O1^i$	2,8668 (3)	$K2-O1^{xii}$	2,785 (3)
$K1-O1^{ii}$	2,8668 (3)	$K2-O2^{xiii}$	3,3067 (3)
$K1-O1$	2,8668 (3)	$K2-O2$	3,3067 (3)
$K1-O1^{iii}$	2,8668 (3)	$K2-O2^{xiv}$	3,3067 (3)

Simetrijski kodovi: (i)  $-x+y, -x+1, z$ ; (ii)  $-y+1, x-y+1, z$ ; (iii)  $x, y+1, z$ ; (iv)  $-y, x-y, z$ ; (v)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (vi)  $y, -x+y+1, -z$ ; (vii)  $x-y, x, -z$ ; (viii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ix)  $x, y, -z+1/2$ ; (x)  $-x+y, -x, z$ ; (xi)  $-y, x-y, -z+1/2$ ; (xii)  $-x+y, -x, -z+1/2$ ; (xiii)  $x-1, y-1, z$ ; (xiv)  $x-1, y, z$ ; (xv)  $-x, -y, -z$ ; (xvi)  $y, -x+y, -z$ ; (xvii)  $-y+1, x-y, z$ .



Tabela 31. Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $K_3YbSi_2O_7$ .

$O1^i-Yb1-O1^{ii}$	87,52 (10)	$O1^{ii}-Yb1-O1$	92,48 (9)
$O1^i-Yb1-O1^{iii}$	92,48 (10)	$O1^{iii}-Yb1-O1$	87,52 (9)
$O1^{ii}-Yb1-O1^{iii}$	180,00 (10)	$O1^{iv}-Yb1-O1$	92,48 (9)
$O1^i-Yb1-O1^{iv}$	87,52 (10)	$O1^v-Yb1-O1$	87,52 (9)
$O1^{ii}-Yb1-O1^{iv}$	87,52 (9)	$O1^{vi}-Si1-O1$	110,65 (11)
$O1^{iii}-Yb1-O1^{iv}$	92,48 (9)	$O1^{vi}-Si1-O1^{vii}$	110,65 (11)
$O1^i-Yb1-O1^v$	92,48 (9)	$O1-Si1-O1^{vii}$	110,65 (11)
$O1^{ii}-Yb1-O1^v$	92,48 (9)	$O1^{vi}-Si1-O2$	108,27 (11)
$O1^{iii}-Yb1-O1^v$	87,52 (9)	$O1-Si1-O2$	108,27 (11)
$O1^{iv}-Yb1-O1^v$	180,00 (15)	$O1^{vii}-Si1-O2$	108,27 (11)
$O1^i-Yb1-O1$	180,0	$Si1^{viii}-O2-Si1$	180,0

Simetrijski kodovi: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $y, -x+y, -z$ ; (iii)  $-y, x-y, z$ ; (iv)  $x-y, x, -z$ ; (v)  $-x+y, -x, z$ ; (vi)  $-y+1, x-y, z$ ; (vii)  $-x+y+1, -x+1, z$ ; (viii)  $x, y, -z+1/2$ .

Rezultati izračunavanja sume valenci veza pokazali su da su sume valenci dobro izbalansirane i da su dužine veza K–O, REE–O i Si–O konzistentne sa prisustvom jona  $K^+$ ,  $REE^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  i  $O^{2-}$  u strukturi (tabele 32 i 33).

Tabela 32. Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $K_3ErSi_2O_7$ . Reference za parametre valence veze: K–O, Er–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O (Brese & O’Keeffe, 1991).

	K1	K2	Er	Si	$\Sigma v_{ij}$
O1	$0,133 \times 6$ $0,086 \times 3$	$0,166 \times 6$	$0,505 \times 6$	$1,030 \times 3$	1,967
O2		$0,040 \times 3$		0,953	2,026
$\Sigma v_{ij}$	1,056	1,116	3,03	4,043	

Tabela 33. Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $K_3YbSi_2O_7$ . Reference za parametre valence veze: K–O, Yb–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O (Brese & O’Keeffe, 1991).

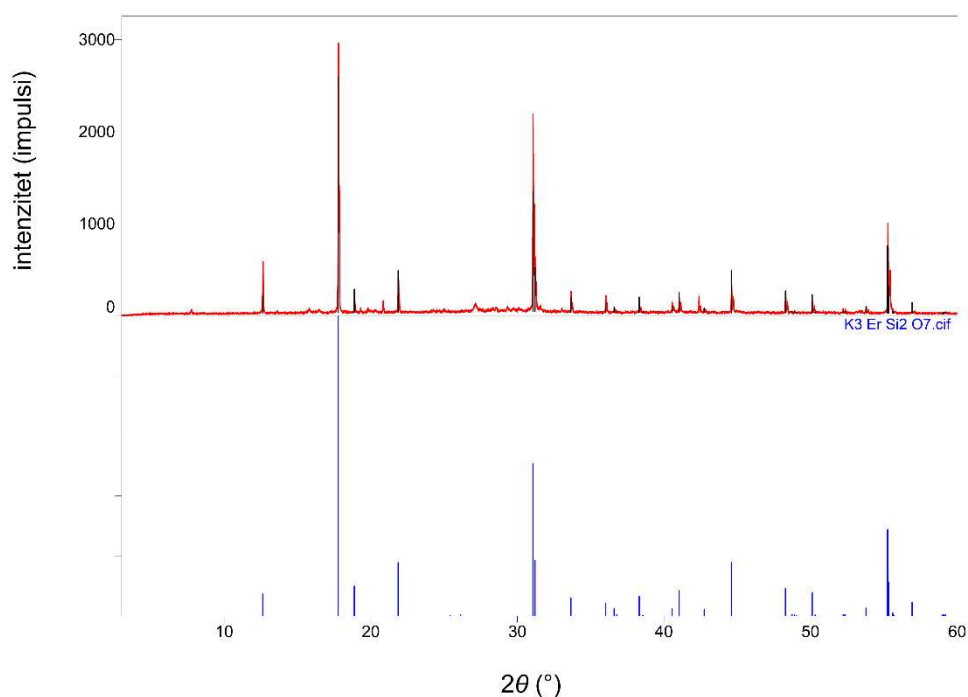
	K1	K2	Yb	Si	$\Sigma v_{ij}$
O1	$0,137 \times 6$ $0,088 \times 3$	$0,171 \times 6$	$0,502 \times 5$ 0,501	$1,025 \times 3$	2,06
O2		$0,042 \times 3$		0,955	2,036
$\Sigma v_{ij}$	1,086	1,152	3,011	4,03	

Felsche (1973) je među prvima opširno razmatrao vezu između tipa strukture i jonskih radijusa elemenata retkih zemalja u silikatnim jedinjenjima. Vidikan i koautori su u svojoj naučnoj publikaciji (Vidican *et al.*, 2003) zaključili da je veličina jonskih radijusa  $REE^{3+}$  odgovorna za to da li će kristali  $K_3REESi_2O_7$  kristalisati u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$  ili u  $P6_3/mmc$ . Među strukturama u navedenoj publikaciji, samo struktura sa lutecijumom kristališe u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$ . U istoj publikaciji predvideli su da bi struktura sa skandijumom, koja tada još nije bila sintetisana, trebala da kristališe kao i struktura sa lutecijumom (u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ ), dok bi struktura sa itrijumom trebala da kristališe kao i strukture sa ostalim  $REE^{3+}$ -katjonima (u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$ ). Kao razlog su navedeni slični jonski radijusi lutecijuma i skandijuma [0,861 Å za  $^{VI}Lu^{3+}$  i 0,745 Å za  $^{VI}Sc^{3+}$  (Shannon, 1976)], koji su najmanji među  $REE^{3+}$ -katjonima, kao i činjenica da jonski radijus itrijuma pada između jonskih radijusa erbijuma i holmijuma [„efektivni” jonski radijusi  $^{VI}Er^{3+}$ ,  $^{VI}Y^{3+}$  i  $^{VI}Ho^{3+}$  su 0,89 Å, 0,90 Å i 0,901 Å, redom; (Shannon, 1976)]. Nakon uspešne sinteze  $K_3ScSi_2O_7$ , Naper i koautori (Napper *et al.*, 2004) su potvrdili to predviđanje. Međutim, pokazano je da Y-analog kristališe u dve prostorne grupe:  $P6_3/mcm$  i  $P6_3/mmc$  (Latshaw *et al.*, 2016a). Isti je slučaj i sa strukturama  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$ , za koje je na osnovu difrakcionih podataka prikazanih u ovoj disertaciji, kao i objavljenim publikacijama proisteklim tokom rada na disertaciji, utvrđeno da kristališu u obe navedene prostorne grupe (tabela 26 i 34). Na taj način je proširena granica koja određuje kritičnu veličinu katjona elementa retke zemlje gde mogu da nastanu oba polimorfa i sada, pored itrijuma, obuhvata erbijum i iterbijum.

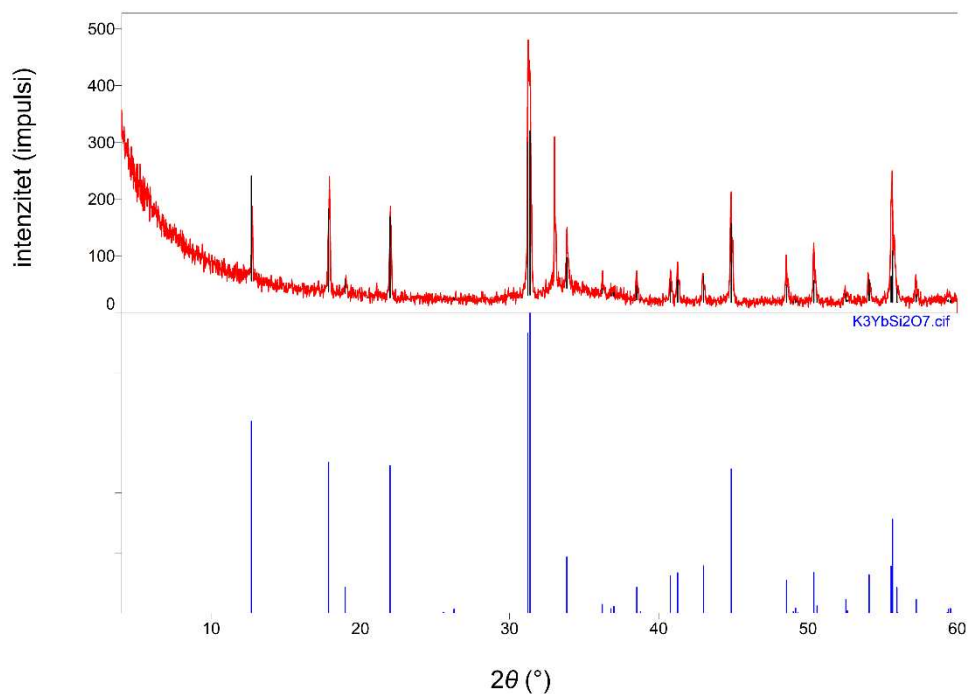
Tabela 34. Poređenje parametara jedinične ćelije u strukturama  $K_3REESi_2O_7$  koje kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .

jedinjenje	P.G.	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	literatura
$K_3YSi_2O_7$	$P6_3/mmc$	5,7627 (1)	14,0205 (6)	403,22 (2)	Latshaw <i>et al.</i> , 2016a
$K_3ErSi_2O_7$	$P6_3/mmc$	5,7513 (1)	13,9960 (3)	400,93 (2)	Dabić <i>et al.</i> , 2019
$K_3YbSi_2O_7$	$P6_3/mmc$	5,7274 (5)	13,9339 (15)	395,84 (8)	Dabić <i>et al.</i> , 2021
$K_3LuSi_2O_7$	$P6_3/mmc$	5,7116 (1)	13,8883 (6)	392,37 (2)	Vidican <i>et al.</i> , 2003
$K_3ScSi_2O_7$	$P6_3/mmc$	5,6065 (1)	13,6420 (4)	371,357 (14)	Napper <i>et al.</i> , 2004

Rendgenski dijagrami praha produkata sinteza u kojima su dobijeni monokristali  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$  prikazani su na slikama 34 i 35. Strukturni podaci iz kristalografskih informacionih fajlova (CIF) korišteni su za izračunavanje položaja Bragovih refleksija za obe rešene strukture. Nedvosmisleno su identifikovane samo faze  $K_3ErSi_2O_7$  i  $K_3YbSi_2O_7$ . Slabiji pikovi ukazuju na prisustvo još najmanje jedne kristalne faze koja nije identifikovana. Izmereni difraktogrami pokazuju vrlo dobro poklapanje sa izračunatim modelima, a razlika u intenzitetima izmerenih i izračunatih refleksija je verovatno posledica usmerene orijentacije.

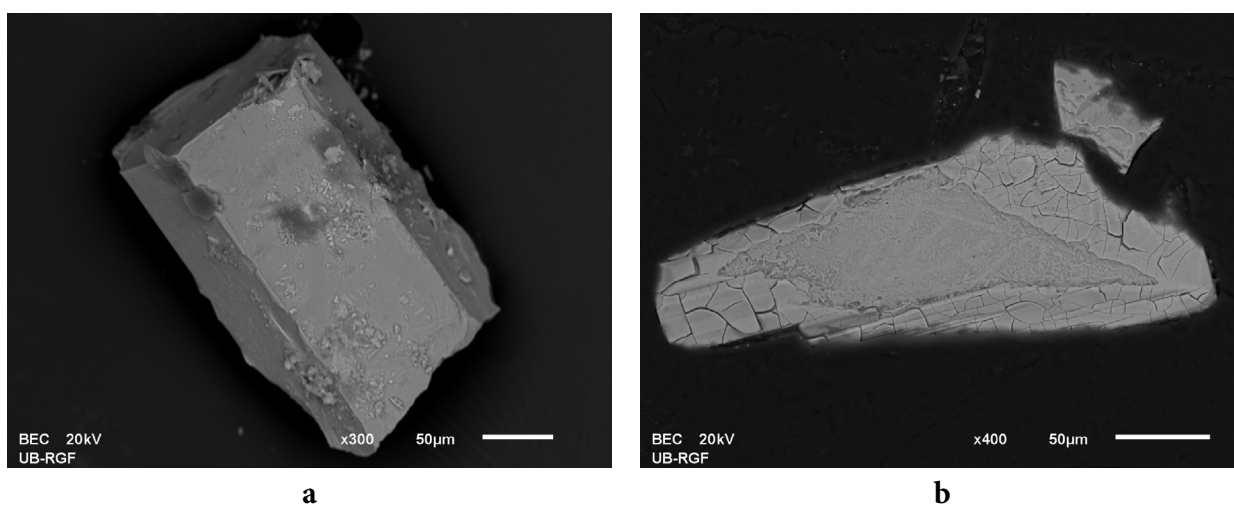


Slika 34. Rendgenski dijagram praha  $K_3ErSi_2O_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, a donji izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $K_3ErSi_2O_7$  određenu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .



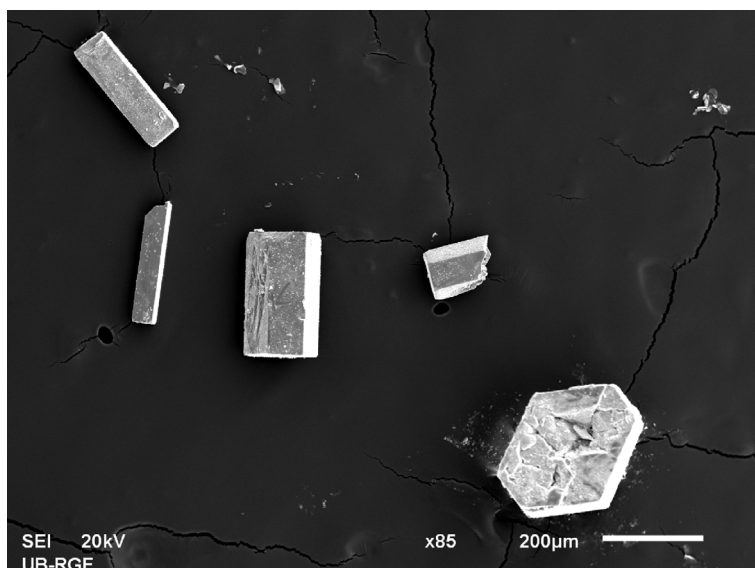
Slika 35. Rendgenski dijagram praha  $K_3YbSi_2O_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, dok donji predstavlja izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $K_3YbSi_2O_7$  određenu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .

Morfologija kristala  $K_3ErSi_2O_7$  dobijena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 36a. Kristal izgleda homogeno. Na slici se jasno uočava forma heksagonalne prizme u kombinaciji sa bazom na gornjem delu kristala, dok se na donjem delu kristala vidi površina preloma. Semikvantitativna hemijska analiza potvrdila je prisustvo katjona K, Er i Si. Međutim, rezultati su pokazali neočekivani odnos K : Er : Si i značajan sadržaj fluora koji su se razlikovali od hemijskog sastava i stehiometrije dobijene rendgenskom strukturnom analizom. Da bi se preciznije utvrdio hemijski sastav, kristali ovih faza su ispolirani u cilju dobijanja što ravnije površine kristala, bez ikakvih primesa na njoj. Na poliranim kristalima (slika 36b) se jasno uvidelo da je površinu kristala prekrivio tanki sloj nepoznate faze (verovatno se radi o fazi koja vodi poreklo od fluksa, tj. kalijum-fluorida) što je uticalo na hemijsku analizu. Semikvantitativna hemijska analiza na poliranom delu kristala pokazala je da je odnos K : Er : Si = 3,05 : 1,04 : 1,91, što odgovara hemijskoj formuli kristala.



Slika 36. SEM fotomikrografije: a) kristala  $K_3ErSi_2O_7$  i b) poliranog kristala  $K_3ErSi_2O_7$ .

SEM fotomikrografije faze  $K_3YbSi_2O_7$  pokazale su razliku u morfologiji kristala. Uočavaju se forme heksagonalne prizme u kombinaciji sa bazom (slika 37). Pljosni heksagonalne prizme su na nekim kristalima bolje, a na drugim slabije razvijene. Takođe, može se uočiti da su neki kristali pritkasti, a neki su zdepasti, prizmatični. Rezultati semikvantitativne hemijske analize kristala  $K_3YbSi_2O_7$  potvrdili su prisustvo katjona K, Yb i Si. Odnosi katjona u ovoj fazi su slični kao i odnosi katjona kod nepoliranih kristala  $K_3ErSi_2O_7$  što je ukazalo na isti problem sa hemijom kao kod monokristala  $K_3ErSi_2O_7$ , međutim, kristal nije poliran i sniman ponovo.



Slika 37. SEM fotomikrografije kristala  $K_3YbSi_2O_7$ .

Serijom niskotemperaturnih difrakcionih eksperimenata na monokristalu, izvedenih u opsegu 298–93 K u koracima od 10 K i ponovo na sobnoj temperaturi, utvrđeno je da na temperaturi oko 210 K dolazi do transformacije strukture  $K_3YbSi_2O_7$  u novu strukturu sa istom stehiometrijom (nova polimorfna modifikacija), nazvanu od strane autora  $\beta^3$ - $K_3YbSi_2O_7$  (Dabić *et al.*, 2021).

Uočeni fazni prelaz je reverzibilan i predstavlja fazni prelaz pomerajnog tipa kojeg karakterišu mala pomeranja atomskih položaja i snižavanje simetrije strukture iz heksagonalne (prostorna grupa  $P6_3/mmc$ ) u rombičnu (prostorna grupa  $Cmcm$ ). Do faznog prelaza dolazi usled naginjanja  $SiO_4$ -tetraedara koje za posledicu ima smanjenje Si–O–Si ugla sa  $180^\circ$  (diktirano simetrijom prostorne grupe) na oko  $164^\circ$ . To dovodi i do promena u orijentaciji  $SiO_4$ -tetraedara i koordinaciji atoma kalijuma, do skraćivanja  $c$ -ose i smanjenja zapremine jedinične ćelije. Obe polimorfne modifikacije mogu se opisati trodimenzionalnom mrežom koju čine  $Si_2O_7$ -grupe i  $YbO_6$ -oktaedri sa kalijumovim jonima smeštenim u šupljinama mreže.

## 5. ZAKLJUČAK

U toku izrade doktorske disertacije određeno je 8 kristalnih struktura. Kristalna struktura  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  predstavlja novi strukturni tip, dok je struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  rešena prvi put kao modulirana struktura. Ostalih šest kristalnih struktura pripadaju poznatim tipovima struktura, ali njihova specifičnost je ta što su to strukture sa novim hemijskim sastavom ili strukture koje kristališu u prostornim grupama različitim u odnosu na one poznate u literaturi. Zajedničko za sve kristalne strukture ovih jedinjenja je tetraedarsko-oktaedarska mreža nastala međusobnim povezivanjem  $\text{SiO}_4$ -tetraedara preko rogljeva sa  $\text{REEO}_4\text{F}_2$ - ili  $\text{REEO}_6$ -oktaedrima. U šupljinama ove trodimenzionalne mreže nalaze se katjoni cezijuma ili kalijuma.

Struktura  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  predstavlja do sada nepoznati tip strukture. Osnovnu gradivnu jedinicu silikatne tetraedarske mreže čine nerazgranati *sechser* jednostruki lanci koji su povezani  $\text{REEO}_4\text{F}_2$ -oktaedrima. Oktaedri su preko atoma fluora u rogljevima povezani u jednodimenzionalne cik-cak lance koji se pružaju pravcem [100]. Ovi lanci karakteristični su i za jedinjenja  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  koja su izostrukturalna sa  $\text{Cs}_2\text{YSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Kristalnu strukturu ovih jedinjenja čine višestruki lanci  $\text{SiO}_4$ -tetraedara koji izgrađuju kolone, odnosno cevastu strukturu. Ovi cevasti silikatni lanci povezani su beskonačnim jednodimenzionalnim lancima  $\text{REEO}_4\text{F}_2$ -oktaedara.

Struktura  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  rešena je kao neproporcionalno modulirana struktura. Izgrađena je od šestočlanih prstenova  $\text{SiO}_4$ -tetraedara koji su međusobno povezani preko  $\text{ScO}_6$ -oktaedara. Specifičnost strukture predstavlja izuzetno velika poziciona modulacija atoma što dovodi do pojave difrakcionih maksimuma koji vode poreklo od osnovnih i satelitskih refleksija značajnog intenziteta i visokog reda.

Jedinjenja sa stehiometrijom  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  javljaju se kao dve polimorfne modifikacije koje kristališu u prostornim grupama  $P6_3/mcm$  i  $P6_3/mmc$ . Jedinjenje  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  poznato je od ranije, ali bez objavljenih strukturnih podataka u literaturi. Kristališe u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$  i izostrukturalno je sa  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  ( $\text{REE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Yb}, \text{Y}, \text{Y}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}, \text{Sm}$  i  $\text{Er}$ ). Jedinjenja  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$  i izostrukturalna su sa jedinjenjima  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  ( $\text{REE} = \text{Lu}, \text{Sc}$  i  $\text{Y}$ ). Kristalne strukture ovih jedinjenja sastoje se od  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa i  $\text{REEO}_6$ -poliedara povezanih u trodimenzionalnu mrežu sa jonima kalijuma u šupljinama mreže. Katjoni elemenata retkih zemalja se u jednom tipu struktura nalaze u oktaedarskom i trigonalnom prizmatičnom okruženju, dok se u drugom tipu struktura nalaze isključivo u oktaedarskom okruženju. Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu potvrdila je postojanje dve različite polimorfne modifikacije kod ovih faza što pokazuje i morfologija kristala.

Sinteza metodom rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu cezijum-fluorida i kalijum-fluorida kao fluksa pokazala se kao veoma efikasna i jednostavna metoda. Omogućila je kristalizaciju monokristala novih cezijumskih i kalijumskih silikata sa elementima retkih zemalja. Uslovi sinteza su modifikovani u cilju dobijanja novih tipova kristalnih struktura, kao i dobijanja monokristala visokog kvaliteta i čistoće pogodnih za rendgensku strukturnu analizu i druga ispitivanja. U toku ekperimentalnog rada na disertaciji urađena je 21 sinteza i ukupno su sintetisani monokristali 24 jedinjenja, od čega jedno predstavlja jedinjenje sa novim strukturnim tipom, jedno je prvi put rešeno kao modulirana struktura, a šest su strukture jedinjenja novog hemijskog sastava. Ostala sintetisana jedinjenja su poznatog hemijskog sastava i struktura.

Pokazano je i da određeni tipovi struktura zbog sličnih kristalohemijskih osobina elemenata retkih zemalja mogu u strukturu ugraditi više različitih jona sličnog jonskog radijusa. Veza između tipa strukture i jonskih radijusa elemenata retkih zemalja u silikatnim jedinjenjima je česta tema naučne polemike. Karakterizacija jedinjenja sa različitim katjonima može da pomogne u razumevanju složenih mehanizama formiranja kristala, promene njihovih struktura i svojstava.

# LITERATURA

Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). SIR92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 435.

Barić, Lj. i Tajder, M. (1967). „Mikrofiziografija petrogenih minerala”, Školska knjiga, Zagreb.

Binnemans, K., Jones, P. T., Van Acker, K., Blanpain, B., Mishra, B. & Apelian, D. (2013). Rare-Earth economics: the balance problem, *JOM* **65**, 846–848.

Bondar, I. A., Tenisheva, T. F., Shepelev, Y. F. & Toropov, N. A. (1965). New rare earth diorthosilicate  $K_3Eu(Si_2O_7)$ , *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **160**, 1069–1071.

Brese, N. E. & O’Keeffe, M. (1991). Bond-Valence Parameters for Solids, *Acta Crystallogr.* **B47**, 192–197.

Brown, I. D. (2009). Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model, *Chem. Rev.* **109**, 6858–6919.

Brown, I. D. & Altermatt, D. (1985). Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallogr.* **B41**, 244–247.

Chiang, P.-Y., Lin, T.-W., Dai, J.-H., Chang, B.-C. & Lii, K.-H. (2007). Flux Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence Properties of a New Europium Fluoride-Silicate:  $K_5Eu_2FSi_4O_{13}$ , *Inorg. Chem.* **46**, 3619–3622.

Choppin, G. R. & Rizkalla, E. N. (1994). ”Solution chemistry of actinides and lanthanides” in: Handbook of the physics and chemistry of rare earths (eds. K.A. Gschneider, L. Eyrting, G.R. Choppin, G.R. Lander) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 559–589.

Christensen, A. N. (1994). Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the  $[Si_2O_7]^{6-}$  ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis, *Z. Kristallogr.* **209**, 7.

Clark, R. C. & Reid, J. S. (1995). The Analytical Calculation of Absorption in Multifaceted Crystals, *Acta Crystallogr.* **A51**, 887–897.

Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M. & Hutton, A. T. (2005). ”Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.



- Dabić, P., Kahlenberg, V., Schmidmair, D., Kremenović A. & Vulić, P. (2016). Single-crystal X-ray diffraction study of  $\text{Cs}_2\text{Er}[\text{Si}_6\text{O}_{14}]\text{F}$  and  $\text{Cs}_2\text{Er}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ , *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **231**, 195–207.
- Dabić, P., Nikolić, M. G., Kovač, S. & Kremenović, A. (2019). Polymorphism and photoluminescence properties of  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ , *Acta Crystallogr. C75*, 1417–1423.
- Dabić, P., Kahlenberg, V., Krüger, B., Rodić, M., Kovač, S., Blanuša, J., Jagličić, Z., Karanović, Lj., Petriček, V. & Kremenović, A. (2021). Low-temperature phase transition and magnetic properties of  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ , *Acta Crystallogr. B77*, 584–593.
- De Wolff, P. M. (1974). The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures, *Acta Crystallogr. A30*, 777–785.
- De Wolff, P. M. (1977). Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures, *Acta Crystallogr. A33*, 493–497.
- Gupta, C. K. & Krishnamurthy, N. (2005). "Extractive metallurgy of rare earths", CRC Press, Boca Raton.
- Elwell, D. & Scheel, H. J. (1975). "Crystal Growth from High-Temperature Solutions", Academic Press, London.
- Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849–854.
- Felsche, J. (1972). Rare Earth Silicates with the Apatite Structure, *J. Solid State Chem.* **5**, 266–275.
- Felsche, J. (1973). "The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates". In *Rare Earths. Structure and Bonding*, Vol. 13. Berlin, Heidelberg, Springer.
- Figueiredo, B. R., Valente, A. A., Lin, Z. & Silva, C. M. (2016). Photoluminescent porous and layered lanthanide silicates: A review, *Micropor. Mesopor. Mat.* **234**, 73–97.
- Fisch, M., Armbruster, T. & Kolesov, B. (2008). Temperature-dependent structural study of microporous  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ , *J. Solid State Chem.* **181**, 423–431.
- Gatta, G. D., Rotiroli, N., Zanazzi, P. F., Rieder, M., Drabek, M., Weiss, Z. & Klaska, R. (2008). Synthesis and crystal structure of the feldspathoid  $\text{CsAlSiO}_4$ : An open-framework silicate and potential nuclear waste disposal phase, *Am. Mineral.* **93**, 988–995.
- Hartenbach, I. & Schleid, T. (2006). Die Fluorapatit-Struktur als Bauprinzip für das Europium(III)-Oxid-Oxosilicat  $\text{Eu}_{4,667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ , *Z. Kristallogr.* **24**, 169.
- Hejny, C., Kahlenberg, V., Schmidmair, D. & Dabić, P. (2016). (3+1)-Incommensurately modulated crystal structure of  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$ , *Acta Crystallogr. B72*, 109–116.

Huang, M.-Y., Chen, Y.-H., Chang, B.-C. & Lii, K.-H. (2005). High-Temperature, High-Pressure Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence Properties of  $\text{Cs}_3\text{EuSi}_6\text{O}_{15}$ , a New Europium(III) Silicate with a Three-Dimensional Framework Structure, *Chem. Mater.* **17**, 5743–5747.

Hwang, M. S., Hong, H. Y.-P., Cheng, M. C. & Wang, Y. (1987). Structure of a New Mini-Laser Material,  $\text{K}_3\text{NdSi}_2\text{O}_7$ , *Acta Crystallogr.* **C43**, 1241–1243.

Janssen, T. & Janner, A. (2014). Aperiodic crystals and superspace concepts, *Acta Crystallogr.* **B70**, 617–651.

Janssen, T., Janner, A., Looijenga-Vos, A. & de Wolff, P. M. (2006). "International Tables for Crystallography", Vol. C, pp. 907–955, Springer, Berlin.

Karanović Lj. i Poletić, D. (2003). „Rendgenska strukturna analiza”, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.

Kitai, A. (2008). "Luminescent Materials and Applications", John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

Klika, Z., Weiss, Z., Mellini, M. & Drabek, M. (2006). Water leaching of cesium from selected cesium mineral analogues, *Appl. Geochem.* **21**, 405–418.

Kolitsch, U. & Tillmanns, E. (2004). Synthesis and crystal structure of a new microporous silicate with a mixed octahedral-tetrahedral framework:  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$ , *Mineral. Mag.* **68**, 677–686.

Kolitsch, U., Wierzbicka-Wieczorek, M. & Tillmanns, E. (2009). Crystal chemistry and topology of two flux-grown yttrium silicates,  $\text{BaKYSi}_2\text{O}_7$  and  $\text{Cs}_3\text{YSi}_8\text{O}_{19}$ , *Can. Mineral.* **47**, 421–431.

Kovač, S., Dabić, P. & Kremenović, A. (2021). Crystal structure of  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ , *J. Serb. Chem. Soc.* **86**, 663–672.

Latshaw, A. M., Chance, W. M., Trenor, N., Morrison, G., Smith, M. D., Yeon, J., Williams, D. E. & zur Loye, H.-C. (2015a).  $\text{A}_5\text{RE}_4\text{X}[\text{TO}_4]_4$  crystal growth and photoluminescence. Hydroflux synthesis of sodium rare earth silicate hydroxides, *CrystEngComm* **17**, 4691–4698.

Latshaw, A. M., Hughey, K. D., Smith, M. D., Yeon, J. & zur Loye, H.-C. (2015b). Photoluminescent and Magnetic Properties of Lanthanide Containing Apatites:  $\text{Na}_x\text{Ln}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ ,  $\text{Ca}_x\text{Ln}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  (Ln = Eu, Gd, and Sm),  $\text{Gd}_{9.34}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , and  $\text{K}_{1.32}\text{Pr}_{8.68}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.36}\text{F}_{0.64}$ , *Inorg. Chem.* **54**, 876–884.

Latshaw, A. M., Wilkins, B. O., Hughey, K. D., Yeon, J., Williams, D. E., Tran, T. T., Halasyamani, P. S. & zur Loye, H.-C. (2015c).  $\text{A}_5\text{RE}_4\text{X}[\text{TO}_4]_4$  crystal growth and photoluminescence. Fluoride flux synthesis of sodium and potassium rare earth silicate oxyfluorides, *CrystEngComm* **17**, 4654–4661.

- Latshaw, A. M., Morrison, G., zur Loye, K. D., Myers, A. R., Smith, M. D. & zur Loye, H.-C. (2016a). Intrinsic blue-white luminescence, luminescence color tunability, synthesis, structure, and polymorphism of  $K_3YSi_2O_7$ , *CrystEngComm* **18**, 2294–2302.
- Latshaw, A. M., Yeon, J., Smith, M. D. & zur Loye, H.-C. (2016b). Synthesis, structure, and polymorphism of  $A_3LnSi_2O_7$  ( $A = Na, K$ ;  $Ln = Sm, Ho, Yb$ ), *J. Solid State Chem.* **235**, 100–106.
- Liebau, F. (1985). "Structural chemistry of silicates: structure, bonding and classification", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Liu, W., Ji, Y., Bao, X., Wang, Y., Li, B., Wang, X., Zhao, X., Liu, X. & Feng, S. (2014). Novel open-framework europium silicates prepared under high-temperature and high-pressure conditions, *Dalton T.* **43**, 13892–13898.
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272–1276.
- Morgan, M. G., Wang, M. & Mar, A. (2002). Samarium orthosilicate oxyapatite,  $Sm_5(SiO_4)_3O$ , *Acta Crystallogr.* **E58**, i70–i71.
- Morrison, G., Latshaw, A. M., Spagnuolo, N. R. & zur Loye, H.-C. (2017). Observation of Intense X-ray Scintillation in a Family of Mixed Anion Silicates,  $Cs_3RESi_4O_{10}F_2$  ( $RE = Y, Eu-Lu$ ), Obtained via an Enhanced Flux Crystal Growth Technique, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14743–14748.
- Mueller-Bunz, H. & Schleid, T. (1999). Über die oxidsilicate  $M_2O[SiO_4]$  der schweren Lanthanoide ( $M = Dy-Lu$ ) im A-typ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625**, 613–618.
- Myers, A. (2014). Synthesis, structure determination, and optical properties of rare-earth (RE) silicates ( $RE = Eu, Y, La, Sm, In$ ), *J. S. C. Acad. Sci.* **12**, 200.
- Napper, J. D., Layland, R. C., Smith, M. D. & zur Loye, H.-C. (2004). Crystal growth and structure determination of the new silicate  $K_3ScSi_2O_7$ , *J. Chem. Crystallogr.* **34**, 347–351.
- Palatinus, L. & Chapuis, G. (2007). SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Cryst.* **40**, 786–790.
- Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2014). Crystallographic Computing System JANA2006: General features, *Z. Kristallogr.* **229**, 345–352.
- Platt, A. W. G. (2012). "Group trends" In: The rare earth elements - fundamentals and applications (ed D. A. Atwood), Wiley, Chichester, 44–53.

- Rigaku (2007). PDXL 2: Integrated powder X-ray diffraction software. Version 2.8.4.0. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan. <https://www.rigaku.com/en/service/software/pdxd>.
- Rigaku Oxford Diffraction, *CrysAlisPro* Software system, Rigaku Corporation, Oxford, 2018.
- Rocha, J. & Carlos, L. D. (2003). Microporous materials containing lanthanide metals, *Curr. Opin. Solid St. M.* **7**, 199–205.
- Rodriguez, M. A., Garino, T. J., Rademacher, D. X., Zhang, X. & Nenoff, T. M. (2013). The synthesis of Ba- And Fe- Substituted CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Pollucites, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2966–2972.
- Schäfer, M. C. & Schleid, T. (2009). Cs<sub>3</sub>NdSi<sub>8</sub>O<sub>19</sub> und Cs<sub>6</sub>Nd<sub>2</sub>Si<sub>21</sub>O<sub>48</sub>: Zwei cäsiumhaltige Oxosilicate des Neodyms im Vergleich, *Z. Naturforsch. B.* **64**, 1329–1338.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767.
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of *SHELX*, *Acta Crystallogr.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Crystallogr.* **C71**, 3–8.
- Smolin, Yu. I. (1969). Crystallographic structure of ytterbium oxyorthosilicate Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, *Kristallografiya* **14**, 985–989.
- Smolin, Yu. I. & Shepelev, Yu. F. (1969). The crystal structure of (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **5**, 1823–1825.
- Soetebier, F. & Umland, W. (2002). Crystal structure of lutetium disilicate, Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Z. Krist. New Cryst. St.* **217**, 22–22.
- Tachibana, M. (2017). "Beginner's Guide to Flux Crystal Growth", Springer, Japan.
- Van der Krogt, P. (2003). "Elementymology & Elements Multidict", Peter van der Krogt, Utrecht.
- Van Smaalen, S. (2004). An elementary introduction to superspace crystallography, *Z. Kristallogr.* **219**, 681–691.
- Vidican, I., Smith, M. & zur Loye, H.-C. (2003). Crystal growth, structure determination, and optical properties of new potassium-rare-earth silicates K<sub>3</sub>RESi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), *J. Solid State Chem.* **170**, 203–210.
- Voncken, J. H. L. (2016). "The Rare Earth Elements - An introduction", Springer International Publishing, Dordrecht.

- Wagner, T. & Schönleber, A. (2009). A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures, *Acta Crystallogr.* **B65**, 249–268.
- Wierzbicka-Wieczorek, M., Göckeritz, M., Kolitsch, U., Lenz, C. & Giester, G. (2015a). Two Structure Types Based on  $\text{Si}_6\text{O}_{15}$  Rings: Synthesis and Structural and Spectroscopic Characterisation of  $\text{Cs}_{1.86}\text{K}_{1.14}\text{DySi}_6\text{O}_{15}$  and  $\text{Cs}_{1.6}\text{K}_{1.4}\text{SmSi}_6\text{O}_{15}$ , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2426–2436.
- Wierzbicka-Wieczorek, M., Kolitsch, U., Lenz, C. & Giester, G. (2015b). Structural and photoluminescence properties of doped and REE-endmember mixed-framework rare-earth sorosilicates, *J. Lumin.* **168**, 207–217.
- Wierzbicka-Wieczorek, M., Krug, P. K. & Kolitsch, U. (2017). High-Temperature Flux Growth as a Tool for the Preparation of Mixed-Framework Metal-Y Silicates: A Systematic Evaluation of the Influence of Experimental Parameters, *Cryst. Growth Des.* **17**, 590–603.
- Wills, A. S, Valist, 2010. Program available from [www.CCP14.ac.uk](http://www.CCP14.ac.uk).
- Zachariasen, W. (1927). The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium, *Norsk Geol. Tidsskr.* **9**, 310–316.
- Zachariasen, W. H. (1930). The Structure of Thortveitite,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , *Z. Kristallogr. Krist.* **73**, 1–6.
- Zhao, X., Li, J., Chen, P., Li, Y., Chu, Q., Liu, X., Yu, J. & Xu, R. (2010). New Lanthanide Silicates Based on Anionic Silicate Chain, Layer, and Framework Prepared under High-Temperature and High-Pressure Conditions, *Inorg. Chem.* **49**, 9833–9838.

# PRILOZI

## Prilog 1.

Koordinate atoma i ekvivalentni parametri pomeranja atoma za sve strukture opisane u disertaciji.

### 1. Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>6</sub>O<sub>14</sub>F

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Er1	0,124741 (11)	0,125049 (7)	0,751808 (11)	0,00557 (7)
Si1	0,14260 (7)	-0,01227 (4)	0,39775 (7)	0,0059 (2)
Si2	0,15990 (7)	0,18005 (5)	0,25150 (7)	0,0060 (2)
Si3	0,17763 (6)	-0,00349 (5)	0,10617 (7)	0,0064 (2)
Si4	0,08934 (7)	0,24742 (5)	0,60566 (7)	0,0071 (2)
Si5	0,08958 (7)	0,26181 (4)	0,39538 (7)	0,0060 (2)
Si6	0,08804 (7)	0,06649 (5)	0,24309 (7)	0,0060 (2)
O1	0,09224 (17)	0,02669 (12)	0,32933 (19)	0,0138 (7)
O2	0,15359 (18)	-0,05851 (12)	0,15108 (19)	0,0180 (7)
O3	0	0,24160 (16)	0,3838 (3)	0,0139 (9)
O4	0,11128 (18)	0,12636 (11)	0,2786 (2)	0,0148 (7)
O5	0,10374 (18)	0,19209 (12)	0,65467 (19)	0,0161 (7)
O6	0,11886 (17)	0,24446 (11)	0,49868 (16)	0,0134 (7)
O7	0,1068 (2)	0	0,5	0,0107 (9)
O8	0,14393 (16)	0,22361 (11)	0,33010 (18)	0,0119 (6)
O9	0,10351 (17)	0,32395 (11)	0,37709 (18)	0,0122 (6)
O10	0,1456 (2)	0	0	0,0148 (9)
O11	0,13779 (17)	0,20120 (11)	0,15008 (18)	0,0138 (7)
O12	0,25	0,16377 (17)	0,25	0,0107 (9)
O13	0,14062 (16)	0,05040 (12)	0,15652 (19)	0,0136 (7)
O14	0,23051 (16)	0,01050 (11)	0,39684 (19)	0,0118 (7)
O15	0	0,26787 (16)	0,6033 (3)	0,0142 (9)
O16	0	0,06869 (16)	0,2064 (2)	0,0100 (9)
O17	0,13564 (17)	-0,07420 (11)	0,37424 (19)	0,0140 (7)
F1	0,25	0,14468 (16)	0,75	0,0192 (9)
F2	0	0,10449 (16)	0,7588 (2)	0,0175 (8)
Cs1	0,5	0,093553 (18)	0,51863 (3)	0,02375 (12)
Cs2	0	0,113770 (17)	0,50127 (3)	0,02321 (12)
Cs3	0,248509 (16)	0,146392 (14)	0,51053 (2)	0,02477 (10)

2. Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Cs1	0,5	0	0,5	0,02358 (8)
Sc1	0	0	0	0,00520 (19)
Si1	0,102025 (18)	0,20405 (4)	0,36553 (6)	0,00563 (15)
O1	0,18212 (8)	0,18212 (8)	0,5	0,0129 (4)
O2	0,166666	0,333333	0,333333	0,0133 (7)
O3	0,07041 (5)	0,14082 (10)	0,17032 (17)	0,0139 (4)

3. Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Cs1	0,45591 (2)	0,250000	0,94243 (3)	0,01726 (9)
Cs2	0,48442 (2)	0,250000	0,54746 (3)	0,01733 (9)
Cs3	0,27159 (2)	0,250000	0,67858 (4)	0,02222 (10)
Cs4	0,26279 (2)	0,250000	0,12370 (3)	0,01829 (9)
Ho	0,34929 (2)	0,50008 (2)	0,40236 (2)	0,00418 (6)
F1	0,14364 (16)	0,250000	0,9151 (3)	0,0187 (8)
F2	0,34038 (15)	0,250000	0,3962 (3)	0,0184 (8)
Si1	0,11208 (4)	0,06909 (10)	0,19526 (8)	0,00439 (19)
Si2	0,19000 (4)	0,06898 (11)	0,41034 (8)	0,0044 (2)
Si3	0,48042 (4)	0,07208 (10)	0,24932 (8)	0,0050 (2)
Si4	0,11729 (4)	0,07103 (10)	0,62170 (8)	0,0050 (2)
O1	0,10755 (17)	0,250000	0,1802 (3)	0,0151 (9)
O2	0,19610 (18)	0,250000	0,4242 (3)	0,0140 (8)
O3	0,48367 (17)	0,250000	0,2226 (4)	0,0162 (9)
O4	0,10624 (19)	0,250000	0,6117 (3)	0,0169 (9)
O5	0,16440 (12)	0,0329 (3)	0,2865 (2)	0,0125 (6)
O6	0,04923 (11)	0,0095 (3)	0,2494 (2)	0,0091 (5)
O7	0,13903 (12)	0,0110 (3)	0,4992 (2)	0,0088 (5)
O8	0,37223 (13)	0,0148 (3)	0,5826 (2)	0,0106 (6)
O9	0,24869 (12)	0,0146 (3)	0,9297 (2)	0,0112 (6)
O10	0,44612 (12)	0,0297 (3)	0,3600 (2)	0,0115 (6)
O11	0,16254 (12)	0,0239 (3)	0,7166 (2)	0,0129 (6)
O12	0,04987 (12)	0,0010 (3)	0,6371 (2)	0,0102 (6)

4. Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
Cs1	0,45587 (2)	0,25	0,94242 (5)	0,01888 (14)
Cs2	0,48426 (2)	0,25	0,54690 (5)	0,01880 (14)
Cs3	0,27137 (2)	0,25	0,67755 (5)	0,02335 (15)
Cs4	0,26227 (2)	0,25	0,12376 (5)	0,01963 (14)
Er	0,349187 (10)	0,50017 (2)	0,40255 (2)	0,00595 (9)
F1	0,1442 (2)	0,25	0,9149 (4)	0,0191 (11)
F2	0,3408 (2)	0,25	0,3976 (4)	0,0202 (12)
Si1	0,11214 (6)	0,06832 (14)	0,19511 (13)	0,0058 (3)
Si2	0,18992 (6)	0,06833 (15)	0,41024 (12)	0,0063 (3)
Si3	0,48015 (6)	0,07137 (14)	0,25016 (13)	0,0064 (3)
Si4	0,11771 (6)	0,07020 (14)	0,62227 (13)	0,0070 (3)
O1	0,1084 (2)	0,25	0,1807 (5)	0,0142 (13)
O2	0,1955 (2)	0,25	0,4228 (5)	0,0144 (13)
O3	0,4838 (2)	0,25	0,2243 (5)	0,0193 (14)
O4	0,1070 (2)	0,25	0,6127 (5)	0,0175 (13)
O5	0,16418 (16)	0,0307 (4)	0,2869 (3)	0,0136 (8)
O6	0,04896 (16)	0,0078 (3)	0,2487 (3)	0,0107 (8)
O7	0,13943 (16)	0,0096 (3)	0,4998 (3)	0,0110 (8)
O8	0,37201 (18)	0,0141 (4)	0,5823 (3)	0,0117 (9)
O9	0,24820 (17)	0,0143 (4)	0,9302 (4)	0,0129 (9)
O10	0,44583 (16)	0,0279 (4)	0,3606 (3)	0,0122 (8)
O11	0,16278 (16)	0,0226 (4)	0,7176 (4)	0,0146 (9)
O12	0,04986 (16)	0,0011 (3)	0,6381 (3)	0,0100 (8)

5. Cs<sub>2</sub>TmSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i> (Å <sup>2</sup> )
Cs1	0,45576 (2)	0,250000	0,94222 (3)	0,01755 (8)
Cs2	0,48406 (2)	0,250000	0,54641 (3)	0,01713 (8)
Cs3	0,27123 (2)	0,250000	0,67640 (3)	0,02142 (9)
Cs4	0,26189 (2)	0,250000	0,12369 (3)	0,01776 (8)
Tm	0,34915 (2)	0,50018 (2)	0,40252 (2)	0,00453 (5)
F1	0,14450 (13)	0,250000	0,9141 (2)	0,0182 (7)
F2	0,34124 (12)	0,250000	0,3982 (2)	0,0174 (6)
Si1	0,11228 (4)	0,06765 (9)	0,19497 (7)	0,00500 (17)
Si2	0,19017 (4)	0,06779 (9)	0,41018 (7)	0,00442 (17)
Si3	0,48005 (4)	0,07083 (9)	0,25087 (7)	0,00536 (17)
Si4	0,11787 (4)	0,06992 (9)	0,62283 (7)	0,00545 (17)
O1	0,10841 (14)	0,250000	0,1820 (3)	0,0138 (7)
O2	0,19520 (15)	0,250000	0,4215 (3)	0,0136 (7)
O3	0,48354 (14)	0,250000	0,2261 (3)	0,0163 (8)
O4	0,10771 (15)	0,250000	0,6125 (3)	0,0165 (8)



O5	0,16380 (10)	0,0278 (3)	0,28700 (19)	0,0117 (5)
O6	0,04886 (9)	0,0073 (2)	0,24742 (19)	0,0087 (5)
O7	0,13993 (9)	0,0090 (2)	0,50053 (19)	0,0087 (5)
O8	0,37161 (11)	0,0137 (2)	0,58150 (19)	0,0105 (5)
O9	0,24799 (10)	0,0136 (2)	0,9297 (2)	0,0108 (5)
O10	0,44513 (10)	0,0265 (2)	0,36081 (19)	0,0109 (5)
O11	0,16281 (10)	0,0214 (2)	0,71818 (19)	0,0119 (5)
O12	0,05008 (10)	0,0009 (2)	0,63783 (19)	0,0095 (5)

6.  $K_3EuSi_2O_7$

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
K1	0,3310 (3)	0,000000	0,09111 (14)	0,0194 (4)
K2	0,333333	-0,333333	0,250000	0,0166 (8)
K3	0,000000	0,000000	0,000000	0,0176 (13)
Eu1	0,333333	-0,333333	0,000000	0,0066 (2)
Eu2	0,000000	0,000000	0,250000	0,0070 (3)
Si1	0,6582 (3)	0,000000	0,14313 (14)	0,0061 (4)
O1	0,4754 (5)	0,3209 (6)	0,0930 (3)	0,0150 (10)
O2	0,000000	-0,1789 (7)	0,1455 (4)	0,0121 (14)
O3	0,5966 (9)	0,000000	0,250000	0,015 (2)

7.  $K_3ErSi_2O_7$

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
K1	0,3333	0,6667	0,09128 (11)	0,0138 (3)
K2	0,0000	0,0000	0,2500	0,0188 (5)
Er1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0058 (2)
Si1	0,6667	0,3333	0,13270 (12)	0,0054 (3)
O1	0,3592 (5)	0,1796 (3)	0,09641 (18)	0,0131 (6)
O2	0,6667	0,3333	0,2500	0,0207 (16)

8.  $K_3YbSi_2O_7$

	$x$	$y$	$z$	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
K1	0,333333	0,666667	0,09178 (11)	0,0113 (3)
K2	0,000000	0,000000	0,250000	0,0161 (5)
Yb1	0,000000	0,000000	0,000000	0,00325 (19)
Si1	0,666667	0,333333	0,13222 (12)	0,0033 (3)
O1	0,3575 (5)	0,1788 (2)	0,09590 (18)	0,0115 (6)
O2	0,666667	0,333333	0,250000	0,0203 (16)

## Prilog 2.

Anizotropni parametri pomeranja atoma ( $\text{\AA}^2$ ) za sve strukture opisane u disertaciji.

### 1. $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Er1	0,00595 (12)	0,00522 (12)	0,00554 (12)	0,00076 (7)	-0,00011 (7)	0,00030 (7)
Si1	0,0067 (6)	0,0065 (6)	0,0045 (5)	-0,0004 (4)	-0,0005 (5)	-0,0003 (4)
Si2	0,0053 (6)	0,0054 (6)	0,0072 (6)	0,0000 (5)	0,0001 (4)	-0,0008 (4)
Si3	0,0057 (6)	0,0076 (6)	0,0057 (5)	0,0001 (5)	0,0008 (5)	0,0010 (5)
Si4	0,0085 (6)	0,0077 (6)	0,0052 (5)	-0,0003 (5)	-0,0012 (5)	0,0011 (5)
Si5	0,0078 (6)	0,0053 (6)	0,0049 (5)	0,0000 (5)	0,0004 (5)	0,0006 (5)
Si6	0,0047 (6)	0,0059 (6)	0,0075 (5)	0,0001 (5)	0,0007 (4)	0,0003 (4)
O1	0,0096 (16)	0,0163 (17)	0,0156 (15)	0,0028 (13)	-0,0030 (13)	0,0070 (13)
O2	0,0237 (19)	0,0125 (16)	0,0179 (16)	-0,0030 (14)	0,0017 (15)	0,0062 (13)
O3	0,008 (2)	0,011 (2)	0,023 (2)	0	0	-0,0012 (19)
O4	0,0149 (18)	0,0115 (17)	0,0180 (15)	-0,0064 (13)	0,0071 (14)	-0,0050 (12)
O5	0,0225 (18)	0,0127 (16)	0,0132 (15)	0,0025 (14)	-0,0017 (14)	0,0058 (13)
O6	0,0162 (18)	0,0194 (17)	0,0045 (15)	0,0041 (12)	0,0005 (12)	0,0016 (14)
O7	0,008 (2)	0,019 (2)	0,0046 (19)	0	0	-0,0009 (18)
O8	0,0103 (16)	0,0148 (16)	0,0108 (14)	0,0007 (13)	0,0020 (13)	-0,0041 (13)
O9	0,0175 (17)	0,0080 (15)	0,0110 (14)	0,0015 (13)	-0,0005 (13)	0,0005 (12)
O10	0,010 (2)	0,027 (2)	0,008 (2)	0	0	0,0004 (19)
O11	0,0188 (18)	0,0136 (16)	0,0089 (15)	0,0081 (13)	-0,0032 (13)	-0,0007 (13)
O12	0,005 (2)	0,008 (2)	0,019 (2)	0	0,0005 (17)	0
O13	0,0112 (16)	0,0151 (16)	0,0144 (15)	0,0016 (13)	0,0065 (13)	-0,0022 (13)
O14	0,0044 (15)	0,0164 (17)	0,0145 (16)	0,0002 (12)	0,0013 (12)	-0,0006 (13)
O15	0,012 (2)	0,014 (2)	0,017 (2)	0	0	0,0006 (18)
O16	0,007 (2)	0,016 (2)	0,0068 (19)	0	0	0,0046 (17)

O17	0,0204 (18)	0,0091 (15)	0,0124 (14)	0,0007 (13)	0,0014 (13)	-0,0035 (13)
F1	0,008 (2)	0,0139 (19)	0,035 (2)	0	0,0014 (16)	0
F2	0,0044 (19)	0,020 (2)	0,028 (2)	0	0	-0,0014 (16)
Cs1	0,0212 (3)	0,0283 (3)	0,0217 (2)	0	0	-0,01135 (19)
Cs2	0,0191 (2)	0,0224 (2)	0,0282 (2)	0	0	0,00179 (19)
Cs3	0,01931 (19)	0,02869 (19)	0,02631 (18)	-0,00374 (13)	-0,00093 (13)	0,00805 (15)

2. Cs<sub>3</sub>ScSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cs1	0,03067 (13)	0,02203 (11)	0,01517 (11)	0,01102 (5)	-0,00410 (3)	-0,00820 (7)
Sc1	0,0060 (2)	0,0060 (2)	0,0036 (3)	0,00300 (11)	0	0
Si1	0,00639 (16)	0,0050 (2)	0,0050 (2)	0,00252 (11)	0,00015 (8)	0,00030 (17)
O1	0,0143 (4)	0,0143 (4)	0,0124 (6)	0,0089 (5)	-0,0021 (2)	0,0021 (2)
O2	0,0130 (10)	0,0061 (8)	0,0183 (10)	0,0031 (4)	0,0007 (3)	0,0015 (7)
O3	0,0172 (5)	0,0127 (6)	0,0101 (6)	0,0064 (3)	-0,0022 (2)	-0,0043 (5)

3. Cs<sub>2</sub>HoSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cs1	0,0213 (2)	0,01210 (18)	0,0183 (2)	0,000	0,00617 (15)	0,000
Cs2	0,0254 (2)	0,01066 (17)	0,0159 (2)	0,000	-0,00535 (15)	0,000
Cs3	0,01455 (19)	0,01323 (18)	0,0389 (3)	0,000	-0,00580 (17)	0,000
Cs4	0,0195 (2)	0,01318 (18)	0,0222 (2)	0,000	0,00226 (15)	0,000
Ho	0,00492 (10)	0,00294 (9)	0,00467 (10)	-0,00002 (5)	0,00011 (6)	-0,00014 (5)
F1	0,031 (2)	0,0035 (16)	0,022 (2)	0,000	0,0003 (15)	0,000
F2	0,0191 (18)	0,0032 (16)	0,033 (2)	0,000	0,0043 (15)	0,000
Si1	0,0050 (5)	0,0037 (5)	0,0045 (5)	-0,0004 (3)	-0,0001 (4)	-0,0002 (3)

Si2	0,0038 (5)	0,0048 (5)	0,0047 (5)	0,0009 (3)	0,0003 (4)	-0,0002 (3)
Si3	0,0044 (5)	0,0045 (5)	0,0062 (5)	-0,0004 (3)	-0,0009 (4)	-0,0010 (4)
Si4	0,0057 (5)	0,0043 (5)	0,0050 (5)	-0,0009 (3)	0,0013 (4)	0,0004 (3)
O1	0,016 (2)	0,0071 (19)	0,022 (2)	0,000	0,0073 (17)	0,000
O2	0,015 (2)	0,008 (2)	0,019 (2)	0,000	0,0045 (17)	0,000
O3	0,014 (2)	0,0077 (19)	0,027 (2)	0,000	-0,0005 (18)	0,000
O4	0,026 (2)	0,007 (2)	0,018 (2)	0,000	0,0101 (18)	0,000
O5	0,0084 (13)	0,0200 (14)	0,0092 (15)	0,0014 (11)	-0,0005 (11)	-0,0011 (11)
O6	0,0071 (13)	0,0079 (13)	0,0122 (15)	0,0005 (9)	0,0018 (11)	0,0018 (10)
O7	0,0086 (13)	0,0093 (13)	0,0086 (15)	-0,0020 (10)	0,0042 (11)	-0,0028 (10)
O8	0,0131 (15)	0,0080 (13)	0,0107 (15)	0,0002 (10)	0,0012 (11)	0,0024 (10)
O9	0,0080 (14)	0,0123 (14)	0,0135 (15)	0,0021 (10)	0,0028 (11)	-0,0044 (10)
O10	0,0103 (14)	0,0167 (14)	0,0076 (14)	-0,0001 (10)	-0,0012 (11)	-0,0005 (11)
O11	0,0050 (13)	0,0194 (15)	0,0143 (16)	-0,0001 (10)	-0,0013 (11)	0,0001 (11)
O12	0,0051 (13)	0,0150 (14)	0,0105 (15)	-0,0024 (10)	0,0017 (11)	0,0018 (10)

4. Cs<sub>2</sub>ErSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cs1	0,0223 (3)	0,0149 (3)	0,0194 (3)	0	0,0061 (2)	0
Cs2	0,0270 (3)	0,0131 (2)	0,0163 (3)	0	-0,0055 (2)	0
Cs3	0,0153 (3)	0,0159 (3)	0,0389 (4)	0	-0,0062 (3)	0
Cs4	0,0199 (3)	0,0156 (3)	0,0234 (3)	0	0,0030 (2)	0
Er	0,00578 (15)	0,00594 (14)	0,00612 (15)	-0,00010 (8)	-0,00001 (10)	-0,00028 (8)
F1	0,027 (3)	0,005 (2)	0,025 (3)	0	0,005 (2)	0
F2	0,022 (3)	0,006 (2)	0,033 (3)	0	0,003 (2)	0
Si1	0,0042 (7)	0,0076 (7)	0,0056 (8)	-0,0005 (5)	0,0008 (6)	-0,0004 (5)
Si2	0,0062 (8)	0,0071 (7)	0,0057 (8)	0,0005 (5)	0,0000 (6)	0,0004 (5)
Si3	0,0041 (7)	0,0072 (7)	0,0077 (9)	-0,0007 (5)	-0,0012 (6)	-0,0006 (5)

Si4	0,0070 (8)	0,0068 (7)	0,0073 (9)	-0,0010 (5)	0,0017 (6)	0,0003 (5)
O1	0,012 (3)	0,011 (3)	0,019 (4)	0	0,004 (3)	0
O2	0,012 (3)	0,007 (3)	0,024 (4)	0	0,009 (3)	0
O3	0,014 (3)	0,006 (3)	0,037 (4)	0	-0,003 (3)	0
O4	0,026 (3)	0,006 (3)	0,021 (4)	0	0,007 (3)	0
O5	0,008 (2)	0,025 (2)	0,007 (2)	0,0016 (15)	-0,0015 (17)	-0,0049 (16)
O6	0,009 (2)	0,0104 (18)	0,012 (2)	-0,0010 (13)	0,0023 (17)	0,0028 (14)
O7	0,012 (2)	0,0123 (18)	0,009 (2)	-0,0008 (14)	0,0043 (18)	-0,0012 (15)
O8	0,014 (2)	0,0122 (19)	0,008 (2)	0,0017 (14)	0,0013 (17)	0,0023 (14)
O9	0,008 (2)	0,0141 (19)	0,017 (2)	0,0018 (14)	0,0000 (18)	-0,0065 (16)
O10	0,006 (2)	0,0210 (19)	0,009 (2)	-0,0011 (14)	0,0026 (17)	-0,0004 (16)
O11	0,008 (2)	0,022 (2)	0,014 (2)	-0,0022 (15)	-0,0004 (18)	-0,0025 (16)
O12	0,008 (2)	0,017 (2)	0,006 (2)	-0,0030 (13)	0,0008 (16)	0,0029 (15)

5. Cs<sub>2</sub>TmSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cs1	0,02119 (18)	0,01332 (16)	0,01812 (17)	0,000	0,00644 (13)	0,000
Cs2	0,02495 (18)	0,01163 (15)	0,01483 (17)	0,000	-0,00507 (13)	0,000
Cs3	0,01369 (17)	0,01364 (16)	0,0369 (2)	0,000	-0,00593 (14)	0,000
Cs4	0,01791 (17)	0,01375 (16)	0,02162 (18)	0,000	0,00235 (13)	0,000
Tm	0,00452 (8)	0,00451 (8)	0,00456 (8)	-0,00005 (4)	0,00001 (5)	-0,00016 (5)
F1	0,0274 (17)	0,0056 (14)	0,0217 (17)	0,000	0,0014 (13)	0,000
F2	0,0207 (16)	0,0041 (13)	0,0275 (18)	0,000	0,0022 (13)	0,000
Si1	0,0043 (4)	0,0064 (4)	0,0043 (4)	-0,0006 (3)	0,0004 (3)	-0,0002 (3)
Si2	0,0039 (4)	0,0057 (4)	0,0036 (4)	0,0004 (3)	-0,0002 (3)	0,0004 (3)
Si3	0,0036 (4)	0,0063 (4)	0,0062 (4)	-0,0003 (3)	-0,0009 (3)	-0,0008 (3)
Si4	0,0052 (4)	0,0065 (4)	0,0046 (4)	-0,0013 (3)	0,0019 (3)	0,0001 (3)
O1	0,0127 (18)	0,0076 (17)	0,021 (2)	0,000	0,0085 (15)	0,000

O2	0,0159 (18)	0,0062 (16)	0,0186 (19)	0,000	0,0055 (15)	0,000
O3	0,0124 (18)	0,0082 (17)	0,028 (2)	0,000	-0,0028 (15)	0,000
O4	0,024 (2)	0,0081 (17)	0,0173 (19)	0,000	0,0072 (15)	0,000
O5	0,0071 (12)	0,0204 (12)	0,0076 (12)	0,0025 (9)	-0,0021 (9)	-0,0029 (9)
O6	0,0055 (11)	0,0073 (11)	0,0134 (13)	0,0000 (8)	0,0027 (9)	0,0019 (8)
O7	0,0090 (12)	0,0085 (11)	0,0086 (12)	-0,0019 (8)	0,0034 (10)	-0,0016 (8)
O8	0,0121 (12)	0,0113 (12)	0,0082 (12)	0,0015 (8)	0,0007 (10)	0,0019 (8)
O9	0,0069 (12)	0,0125 (12)	0,0130 (13)	0,0023 (8)	0,0014 (10)	-0,0041 (9)
O10	0,0081 (12)	0,0180 (12)	0,0067 (12)	-0,0007 (9)	0,0005 (9)	0,0000 (9)
O11	0,0062 (12)	0,0213 (13)	0,0083 (12)	0,0001 (9)	-0,0002 (9)	0,0013 (9)
O12	0,0065 (12)	0,0137 (12)	0,0082 (12)	-0,0026 (8)	0,0011 (9)	0,0018 (8)

6.  $K_3EuSi_2O_7$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0,0179 (8)	0,0156 (12)	0,0238 (10)	0,0078 (6)	0,0055 (10)	0,000
K2	0,0184 (12)	0,0184 (12)	0,013 (2)	0,0092 (6)	0,000	0,000
K3	0,024 (2)	0,024 (2)	0,005 (3)	0,0119 (10)	0,000	0,000
Eu1	0,0079 (3)	0,0079 (3)	0,0042 (4)	0,00394 (14)	0,000	0,000
Eu2	0,0086 (4)	0,0086 (4)	0,0038 (7)	0,0043 (2)	0,000	0,000
Si1	0,0069 (9)	0,0094 (14)	0,0027 (10)	0,0047 (7)	0,0011 (11)	0,000
O1	0,014 (3)	0,018 (3)	0,013 (2)	0,008 (2)	0,004 (2)	-0,002 (2)
O2	0,017 (4)	0,014 (3)	0,006 (3)	0,0084 (19)	0,000	-0,002 (3)
O3	0,017 (4)	0,032 (6)	0,002 (4)	0,016 (3)	0,000	0,000

7.  $K_3ErSi_2O_7$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0,0121 (4)	0,0121 (4)	0,0173 (7)	0,0060 (2)	0,000	0,000
K2	0,0239 (8)	0,0239 (8)	0,0085 (9)	0,0119 (4)	0,000	0,000
Er1	0,0053 (2)	0,0053 (2)	0,0068 (3)	0,00267 (11)	0,000	0,000
Si1	0,0055 (5)	0,0055 (5)	0,0051 (7)	0,0028 (2)	0,000	0,000
O1	0,0086 (12)	0,0130 (10)	0,0163 (12)	0,0043 (6)	-0,0051 (12)	-0,0026 (6)
O2	0,029 (3)	0,029 (3)	0,005 (3)	0,0143 (13)	0,000	0,000

8.  $K_3YbSi_2O_7$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0,0093 (4)	0,0093 (4)	0,0153 (7)	0,0047 (2)	0,000	0,000
K2	0,0208 (8)	0,0208 (8)	0,0065 (10)	0,0104 (4)	0,000	0,000
Yb1	0,0024 (2)	0,0024 (2)	0,0049 (3)	0,00121 (10)	0,000	0,000
Si1	0,0033 (5)	0,0033 (5)	0,0033 (8)	0,0016 (2)	0,000	0,000
O1	0,0073 (12)	0,0111 (10)	0,0148 (13)	0,0036 (6)	-0,0030 (12)	-0,0015 (6)
O2	0,030 (2)	0,030 (2)	0,002 (3)	0,0148 (12)	0,000	0,000

## Spisak tabela

*Tabela 1.* Osnovne hemijske karakteristike elemenata retkih zemalja.

*Tabela 2.* Elektronska konfiguracija elemenata retkih zemalja u atomskom i oksidacionom stanju III sa vrednostima jonskih radijusa (Shannon, 1976) za trovalentni katjon elementa retke zemlje u koordinaciji 6.

*Tabela 3.* Spisak hemikalija korištenih u sintezama.

*Tabela 4.* Jedinjenja kojima je određena struktura u okviru rada na ovoj disertaciji i odgovarajuća prostorna grupa (P.G.).

*Tabela 5.* Sintetisana jedinjenja sa poznatim strukturama.

*Tabela 6.* Eksperimentalni podaci za  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ .

*Tabela 7.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ .

*Tabela 8.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ .

*Tabela 9.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$ . Reference za parametre valence veze: Er–O, Er–F, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 10.* Eksperimentalni podaci za  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$ .

*Tabela 11.* Minimalna, maksimalna i prosečna međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u neproporcionalno modulisanjoj strukturi  $\text{Cs}_3\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$ .

*Tabela 12.* Eksperimentalni podaci za  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ ,  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$  i  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 13.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 14.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 15.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 16.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 17.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .

*Tabela 18.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ .



*Tabela 19.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{HoSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Reference za parametre valence veze: Ho–O, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Ho–F, Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 20.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Reference za parametre valence veze: Er–O, Er–F, Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 21.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{Cs}_2\text{TmSi}_4\text{O}_{10}\text{F}$ . Reference za parametre valence veze: Cs–O (Brown & Altermatt, 1985), Tm–O, Tm–F, Si–O, Cs–F (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 22.* Eksperimentalni podaci za  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 23.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 24.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 25.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ . Reference za parametre valence veze: K–O, Eu–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 26.* Poređenje parametara jedinične ćelije u strukturama  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  koje kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mcm$ .

*Tabela 27.* Eksperimentalni podaci za  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 28.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 29.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 30.* Izabrane vrednosti međuatomskih rastojanja (Å) u  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 31.* Izabrane vrednosti međuatomskih uglova (°) u  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ .

*Tabela 32.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ . Reference za parametre valence veze: K–O, Er–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 33.* Sume valenci veza  $\Sigma v_{ij}$  za katjone i anjone u strukturi  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ . Reference za parametre valence veze: K–O, Yb–O (Brown & Altermatt, 1985), Si–O (Brese & O’Keeffe, 1991).

*Tabela 34.* Poređenje parametara jedinične ćelije u strukturama  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  koje kristališu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .

## Spisak slika

*Slika 1.* Bragov zakon prikazan geometrijskim putem.

*Slika 2.* Laboratorijski pribor korišten prilikom sinteza.

*Slika 3.* Peć za sintezu.

*Slika 4.* a) Stereomikroskop i b) polarizacioni mikroskop.

*Slika 5.* Difraktometri za monokristal: a) i c) Oxford Diffraction Gemini R ultra, b) i d) Agilent Gemini S.

*Slika 6.* Difraktometri za prah: a) Philips PW 1710, b) i c) Rigaku SmartLab.

*Slika 7.* Skenirajući elektronski mikroskopi sa energetske-disperzivnim spektrometrima: a) Jeol JSM-6010LV i b) Jeol JSM-6610LV.

*Slika 8.* Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

*Slika 9.* Poliedarski prikaz strukture  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  u projekciji duž pravca [100].  $\text{SiO}_4$ -tetraedri predstavljani su žutom bojom,  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedri predstavljani su ljubičastom bojom, dok sive sfere predstavljaju katjone cezijuma.

*Slika 10.* Topološki prikaz trodimenzionalne poliedarske mreže u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  duž pravca [100] sa međusobno povezanim oktaedarskim i tetraedarskim položajima. Crne sfere predstavljaju  $\text{ErO}_6$ -oktaedre, male bele sfere  $\text{SiO}_4$ -tetraedre, dok su katjoni cezijuma predstavljani velikim belim sferama.

*Slika 11.* Nerazgranati *sechser* jednostruki lanci  $\text{SiO}_4$ -tetraedara u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  paralelni sa pravcem [001] i predstavljani: a) poliedrima i b) topološki, gde bele i crne sfere predstavljaju poliedre međusobno povezane u  $\text{Q}^3$ - i  $\text{Q}^4$ -grupe.

*Slika 12.* Trodimenzionalna tetraedarska mreža u strukturi  $\text{Cs}_2\text{ErSi}_6\text{O}_{14}\text{F}$  izgrađena od slojeva  $\text{SiO}_4$ -tetraedara paralelnih sa: a) ravni (010) i b) ravni (100).

*Slika 13.* Bočni prikaz oktaedarskih lanaca formiranih međusobnim povezivanjem  $\text{ErO}_4\text{F}_2$ -oktaedara. Oktaedri su predstavljani ljubičastom bojom, dok crvene i bele sfere predstavljaju atome kiseonika i fluora.

*Slika 14.* Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali  $\text{Cs}_8\text{ScSi}_6\text{O}_{15}$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

*Slika 15.* Presek kroz recipročni prostor sa: a) glavnim refleksijama ( $m = 0$ ) u sloju  $hk0$ , b) satelitskim refleksijama prvog reda ( $m = 1$ ) u preseku  $hk0,14$ , c) satelitskim refleksijama drugog reda ( $m = 2$ ) u preseku  $hk0,28$  i d) satelitskim refleksijama trećeg reda ( $m = 3$ ) u preseku  $hk0,42$ .

*Slika 16.* a) Prosečna trodimenzionalna struktura  $Cs_3ScSi_6O_{15}$  i b) približna (3+1)-neproporcionalno modulirana struktura  $Cs_3ScSi_6O_{15}$  u prikazu duž  $c$ -ose. Žuti poliedri predstavljaju  $SiO_4$ -tetraedre, ljubičasti poliedri  $ScO_6$ -oktaedre, a crvene sfere predstavljaju atome kiseonika. Atomi cezijuma nisu prikazani zbog jasnije vidljivosti.

*Slika 17.* Šestočlani tetraedarski  $SiO_4$ -prsten: a) duž  $c$ -ose i b) paralelno sa  $c$ -osom.

*Slika 18.* Pomerajna modulaciona funkcija za atome: a) cezijuma, b) silicijuma i c) skandijuma.

*Slika 19.* Dužina veza u: a)  $SiO_4$ -tetraedru i b)  $ScO_6$ -oktaedru, data u funkciji od perioda modulacije  $t$ .

*Slika 20.* Fotografije kristala iz sinteza u kojima su dobijeni monokristali: a)  $Cs_2HoSi_4O_{10}F$  i b)  $Cs_2TmSi_4O_{10}F$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

*Slika 21.* Projekcija strukture  $Cs_2ErSi_4O_{10}F$  paralelna sa pravcem  $[010]$  predstavljena poliedrima.  $SiO_4$ -tetraedri predstavljeni su žutom bojom,  $ErO_4F_2$ -oktaedri ljubičastom bojom, dok sive sfere predstavljaju katjone cezijuma.

*Slika 22.* Topološki prikaz trodimenzionalne poliedarske mreže u strukturi  $Cs_2ErSi_4O_{10}F$  paralelno sa pravcem  $[010]$ , sa međusobno povezanim oktaedarskim i tetraedarskim položajima. Crne sfere predstavljaju  $ErO_6$ -oktaedre, male bele sfere  $SiO_4$ -tetraedre, dok su katjoni cezijuma predstavljeni velikim belim sferama.

*Slika 23.* Bočni prikaz jednostrukih tubularnih lanaca izgrađenih od  $SiO_4$ -tetraedara predstavljenih: a) poliedrima žute boje i b) belim sferama (radi jasnijeg prikaza povezivanja  $SiO_4$ -tetraedara unutar jednostrukog tubularnog lanca).

*Slika 24.* Bočni prikaz oktaedarskih lanaca formiranih međusobnim povezivanjem  $ErO_4F_2$ -oktaedara. Oktaedri su predstavljeni ljubičastom bojom, dok crvene i bele sfere predstavljaju atome kiseonika i fluora.

*Slika 25.* Fotografija sintetisanih kristala u sintezi u kojoj su dobijeni monokristali  $K_3EuSi_2O_7$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

*Slika 26.* Poliedarski prikaz trodimenzionalne heteropoliedarske mreže u kristalnoj strukturi  $K_3EuSi_2O_7$  duž  $[001]$ .  $SiO_4$ -tetraedri su žuti,  $Eu1O_6$ -oktaedri su tamnoljubičasti,  $Eu2O_6$ -oktaedri su svetloljubičasti, dok su atomi kalijuma plavi.

*Slika 27.* Prikaz povezivanja  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa i  $\text{EuO}_6$ -poliedara u kristalnoj strukturi  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  u orijentaciji približno duž [110] ( $c$ -osa je vertikalna). Poliedri su iste boje kao i kod prethodne slike. Katjoni kalijuma izostavljeni su zbog jasnije vidljivosti.

*Slika 28.* Projekcija strukture  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$  paralelno sa  $c$ -osom koja prikazuje dve vrste pravilno smenjajućih slojeva paralelnih ravni (001): (I) oktaedarski slojevi i (II) sorosilikatni slojevi.  $\text{SiO}_4$ -poliedri su žuti,  $\text{EuO}_6$ -oktaedri su tamnoljubičasti, atomi Eu2 su svetloljubičasti, dok su poliedri  $\text{K}_2\text{O}_{6+3}$  i atomi K1 i K3 plavi.

*Slika 29.* Rendgenski dijagram praha  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, dok donji predstavlja izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

*Slika 30.* SEM fotomikrografija kristala  $\text{K}_3\text{EuSi}_2\text{O}_7$ .

*Slika 31.* Fotografije sintetisanih kristala iz sinteza u kojima su dobijeni monokristali: a)  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i b)  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  (posmatrano pod stereomikroskopom).

*Slika 32.* Poliedarski prikaz trodimenzionalne heteropoliedarske mreže u kristalnoj strukturi  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  duž [001].  $\text{SiO}_4$ -tetraedri su žuti,  $\text{REEO}_6$ -oktaedri su ljubičasti, dok su atomi kalijuma plavi.

*Slika 33.* Prikaz povezivanja  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -grupa i  $\text{REEO}_6$ -oktaedara u kristalnoj strukturi  $\text{K}_3\text{REESi}_2\text{O}_7$  u orijentaciji približno duž [110] ( $c$ -osa je vertikalna). Poliedri su iste boje kao i kod prethodne slike. Katjoni kalijuma izostavljeni su zbog jasnije vidljivosti.

*Slika 34.* Rendgenski dijagram praha  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, a donji izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  određenu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .

*Slika 35.* Rendgenski dijagram praha  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ . Gornji dijagram predstavlja eksperimentalne podatke, dok donji predstavlja izračunate položaje i intenzitete Bragovih refleksija za strukturu  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  određenu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ .

*Slika 36.* SEM fotomikrografije: a) kristala  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$  i b) poliranog kristala  $\text{K}_3\text{ErSi}_2\text{O}_7$ .

*Slika 37.* SEM fotomikrografije kristala  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ .

## BIOGRAFIJA AUTORA

Predrag Z. Dabić rođen je 15. 4. 1990. godine u Banjaluci, Bosna i Hercegovina. Osnovnu i srednju školu završio je u Srpcu (BiH). 2009. godine upisao je osnovne studije na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu (studijski program Geologija, modul Mineralogija i kristalografija). Završio ih je 2012. godine u predviđenom roku sa prosečnom ocenom 9,69 i temom „Fazni sastav elektrofilterskog pepela iz većih termoelektrana u Srbiji”. Godine 2014. završio je master studije na istom modulu sa prosečnom ocenom 10,00. Tema master rada „Sinteza i struktura dva nova cinkoarsenata dopirana kobaltom i gvožđem” odbranjena je na Katedri za kristalografiju. Iste godine upisao je program doktorskih akademskih studija na studijskom programu Geologija na Rudarsko-geološkom fakultetu kao student koji se finansira iz budžeta.

Od 2014. godine zaposlen je u istraživačkom zvanju na Rudarsko-geološkom fakultetu na projektu integralnih interdisciplinarnih istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje”, br. III45007, odnosno na potprojektu „Strukturni aspekti nano i drugih savremenih materijala”, koji je deo gorenavedenog projekta. Od 2015. godine u zvanju je istraživač-saradnik. Učesnik je u dva međunarodna bilateralna projekta naučno-tehnološke saradnje između naučnoistraživačkih institucija Srbije i Austrije, kao i Srbije i Slovenije.

Autor i koautor je 8 naučnih publikacija objavljenih u stranim časopisima koji se nalaze na SCI listi. Dobitnik je nagrade Rudarsko-geološkog fakulteta za najboljeg studenta na master studijama za školsku 2013/14. godinu. Član je Srpskog kristalografskog društva i Srpskog geološkog društva.