

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Maria Ž. Čebela

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
NANOČESTIČNOG BIZMUT-FERITA
(BiFeO₃)**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Maria Ž. Čebela

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF BISMUTH-FERRITE
NANOPARTICLES (BiFeO₃)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

KOMISIJA ZA OCENU I ODBRANU DOKTORSKE DISERTACIJE

Mentor:

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Bojan Janković, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dejan Zagorac, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

dr Branko Matović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane: _____

Mojim najdražim roditeljima na bezgraničnoj ljubavi i podršci.

Zahvalnica

Doktorska disertacija „Sinteza i karakterizacija nanočestičnog bizmut – ferita (BiFeO₃)“ urađena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča” u okviru projekta „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“ ev. br. III 45012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru, dr Radmili Hercigonji, koja je imala strpljenja da me sasluša i nesebično mi ukaže na dobre stvari, ali i nepravilnosti u mom istraživačkom radu, na ukazanom poverenju, nesebičnoj pomoći, savetima i trudu da se ovaj rad uspešno privede kraju.

Dr Branku Matoviću, zahvaljujem se na ukazanom poverenju pri dolasku u istraživačku grupu kojom je rukovodio, kao i podršci, korisnim savetima i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Bojanu Jankoviću, na svim prijateljskim savetima, razumevanju, stručnim sugestijama i nesebičnoj velikoj pomoći i ličnom i profesionalnom zalaganju pri izradi teze.

Dr Dejanu Zagorcu, dugujem veliku zahvalnost što me je uveo u svet teorijskih proračuna, na ukazanom poverenju, na ličnom zalaganju, sugestijama i na savetima koji su unapredili ovu doktorsku disertaciju.

Dragoj drugarici i kolegini dr Jani Radaković zahvaljujem se na bezuslovnoj pomoći i podršci koja datira još iz osnovne škole. Posebnu zahvalnost upućujem joj na trudu i vremenu uloženom za teorijske proračune i analize dobijenih rezultata. Veliku zahvalnost dugujem i dragoj kolegini dr Katarini Batalović na podršci, trudu i urađenim proračunima. Iskrenu zahvalnost dugujem dragoj kolegini dr Vesni Maksimović na velikoj podršci, prijateljskim i stručnim savetima u toku izrade teze. Dr Jeleni Zagorac i dr Miljani Mirković se zahvaljujem na pomoći i korisnim savetima vezanim za rendgensku difrakcionu analizu i strukturno utačnjavanje. Veliku zahvalnost dugujem dr Miodragu Mitriću i dr Ljiljani Veselinović na nesebičnoj stručnoj pomoći i velikom zalaganju oko rešavanja kristalografskih strukturnih problema. Takođe, se

zahvaljujem dr Vojislavu Spasojeviću na velikoj stručnoj pomoći pri analizi dobijenih rezultata magnetnih merenja.

Na pomoći tokom eksperimentalnog rada i korisnoj razmeni mišljenja zahvaljujem: dr Zorani Dohčević-Mitrović, Bojanu Stojadinoviću i Aleksandru Matkoviću, iz Instituta za fiziku u Beogradu; dr Sonji Jovanović i dr Nadeždi Stanković iz INN „Vinča; dr Miodragu Lukiću iz Instituta tehničkih nauka SANU; dr Dušanu Milivojeviću iz INN „Vinča.

Kolegama iz Laboratorije za materijale i sa Fakulteta za fizičku hemiju se zahvaljujem na pomoći tokom izrade disertacije i na lepim zajedničkim trenucima.

Dečku i prijateljima se zahvaljujem na podršci, ljubavi i svakom interesantnom i inspirativnom trenutku tokom zajedničkih susreta.

Maria Čebela

Rezime

Bizmut ferit pripada grupi multiferoičnih materijala koji pokazuju feromagnetna i feroelektrična svojstva na sobnoj temperaturi, što otvara mogućnost njihove tehnološke primene.

U ovoj doktorskoj disertaciji su pokazani eksperimentalni i teorijski postupci, koji zajedno predstavljaju najbolji pristup za razumevanje magnetnih i električnih osobina bizmut ferita, kao i njegovih strukturnih promena na visokim temperaturama. Tokom detaljnih eksperimentalnih i teorijskih istraživanja ispitivanog sistema bila je identifikovana pojava nove faze, pri čemu je izvršena njena detaljna karakterizacija.

Za dobijanje bizmut ferita izabrana je metoda hidrotermalne sinteze zbog svoje ekonomičnosti, kratkog vremena trajanja i mogućnosti dobijanja finih prahova nanočestica bizmut ferita, što je bitno za primenu ovog materijala u industriji prahova. Bizmut ferit je sintetisan upotrebom $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kao početnih reaktanata i 8 M KOH kao mineralizera. Primenom metode rendgenske strukturne analize i Ritveldovog strukturnog utačnjavanja utvrđeno je da sintetisani materijal pokazuje romboedarsku kristalnu strukturu, i da kristališe u prostornoj grupi $R3c$ i da veličina kristalita u nanometarskim dimenzijama iznosi 30 nm. Metoda neutronske difrakcije je potvrdila prisustvo romboedarske kristalne strukture i identifikovala magnetni pik gvožđa. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je pokazala da su čestice sintetisanog bizmut ferita pravilnog geometrijskog oblika bez pojave aglomerata i da im je veličina 300 nm. Transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM) je pokazala da je uzorak veoma dobro kristalisao sa jasno nefragmentisanim kristalnim površinama. Analiza pojedinačnog zrna potvrdila je postojanje ultra-fine kristalne strukture, sa međupljosnim rastojanjem od 0.297 nm ($d = 0.297$ nm), što odgovara kristalnoj ravni (012). Ramanska spektroskopija je pokazala da u sistemu preovlađuje Bi- O_1 interakcija, ukazujući na veliku važnost Bi-O veze na optički model fonona u poređenju sa Fe-O vezom. Ovo je bio rezultat distorzije kristalne rešetke-sintetisanog bizmut ferita.

Magnetna svojstva multiferoičnog bizmut ferita su ispitivana pomoću SQUID magnetometra. Zavisnost temperature od magnetizacije je pokazala antiferomagnetni-paramagnetni fazni prelaz na temperaturi $T_N=220$ K, dok je na nižoj temperaturi od

navedene ustanovljeno slabo feromagnetno ponašanje. Optička svojstva materijala ispitivana su metodom spektroskopske elipsometrije i dobijena je vrednost energetskog procepa od 2,71 eV.

U ovom radu primenjene su teorijske metode za predviđanje kristalnih struktura i pronađeno je 11 strukturnih modifikacija bizmut ferita koje kristališu u različitim prostornim grupama. Urađena je i *ab initio* optimizacija za 4 predviđene strukture i objašnjena je γ struktura. Lokalna optimizacija je urađena korišćenjem linearizovanog proširenog ravnog talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale (FP(L)APW+lo) metoda koji se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT).

Ključne reči: multiferoici, bizmut ferit (BiFeO_3), karakterizacija materijala, elektronska struktura, teorijsko modelovanje

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj: 544.2

Abstract

Bismuth ferrite belongs to a group of multiferroids that exhibit both ferromagnetic and ferroelectric properties at room temperature, which opens the possibility of its technological application.

Experimental and theoretical methods presented in this doctoral dissertation represent the best approach to understanding the magnetic and electrical properties of bismuth ferrite, as well as a better understanding of its structural changes at high temperatures. During the detailed experimental and theoretical investigations of the examined system, the emergence of a new phase was identified.

In order to obtain bismuth ferrite, the method of hydrothermal synthesis was chosen due to its energy-saving, low-costing, time lag, and the possibility of obtaining fine powder of bismuth ferrite bits, which is essential for the application of this material in the powder industry. BiFeO_3 powders were synthesized using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as starting material and 8 M KOH as mineralizer. With the help of X-ray structural analysis method and Rietveld's structural elimination it was found that the synthesized material possesses the rhombohedral crystal structure, crystallizes in the spatial group $R3c$ and that the crystal size is in the nanometric range of about 30 nm. Neutron diffraction method confirmed the presence of the rhombohedral crystal structure and the existence of magnetic peak of iron. Scanning electron microscopy (SEM) showed that the particles of the synthesized bismuth ferrite possess regular geometric shape. These particles with diameter of ~ 300 nm have no tendency to agglomerate. The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis showed that the samples were very well crystallized with clearly non-fragmented crystalline surfaces. This analysis of the individual grains confirmed the existence of an ultra-fine crystal structure, with an interplane distance of 0.297 nm ($d = 0.297$ nm), which corresponds to (012) crystal planes. The Raman spectroscopy showed that the Bi-O_1 interaction dominates in the system, suggesting the great importance of the Bi-O connection to the optical phonon model in comparison with the Fe-O bond. This was the result of distortion of the crystal lattice in the synthesized BiFeO_3 .

The magnetic properties of the multiferroic bismuth ferrite were tested using a SQUID magnetometer. Temperature dependence of magnetization showed

antiferromagnetic-paramagnetic phase transition at a temperature $T_N=220$ K, while below this temperature weak ferromagnetic ordering was detected. The optical properties of the material were examined by the spectroscopic ellipsometry method and the energy value of the energy circuit was found to be 2.71 eV.

In this paper, theoretical methods for the prediction of crystal structures were applied and 11 structural modifications of BiFeO_3 crystallized in different spatial groups were found. An *ab initio* optimization was performed for 4 predicted structures and the γ structure was explained. Local optimization was performed using a full potential linearized augmented plane-waves plus local orbital (FP(L)APW+lo) method, based on density functional theory (DFT).

Keywords: multiferroics, bismuth ferrite (BiFeO_3), materials characterization, electronic structure, theoretical modelling

Scientific field: Physical chemistry

Field of scientific specialization: Physical chemistry of materials

UDC number: 544.2

SPISAK SLIKA

Slika 3.1.	BFO magnetna struktura pokazuje: a) G-tip antiferomagnetizma; b) formiranje slabog magnetnog momenta; c) spin cikloidna superstruktura.	7
Slika 3.2.	Fazni dijagram sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	9
Slika 4.1.	Šematski prikaz hidrotermalne (HT) sinteze bizmut ferita.	19
Slika 4.2.	Funkcionalna šema TOF - difraktometra: 1. Izvor neutrona; 2. moderator; 3. biološka zaštita; 4. vakumirani neutronovod; 5. uzorak; 6. detektori; 7. analizator; 8. operaciona memorija (zapis); 9. kolektor neutron.	22
Slika 5.1.	Rendgenski difraktogram BiFeO_3 nakon utičnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija.	33
Slika 5.2.	Rendgenski difraktogram BiFeO_3 na 800 °C nakon utičnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija.	35
Slika 5.3.	Difraktogram praha bizmut ferita: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika.	35
Slika 5.4.	Uređenje magnetnih momenata Fe - jona.	38
Slika 5.5.	SEM mikrografija BiFeO_3 sintetisanog sa 8M KOH na 200 °C.	39
Slika 5.6.	TEM mikrografi BiFeO_3 (prilog- SAED jednog zrna: a) i HRTEM slika sa karakterističnim d-rastojanjem b).	40
Slika 5.7.	VSM BiFeO_3 na sobnoj temperaturi i magnetnom polju od 15 kOe.	41
Slika 5.8.	FTIR spektar BiFeO_3 praha.	42
Slika 5.9.	Ramanski spektar BiFeO_3 sintetisanog hidrotermalnom metodom (tačke) i spektar “podešen” korišćenjem Lorentz-ovog profila (linija); Pozicije Ramanovih modova su u prilogu unutar slike.	43
Slika 5.10.	EPR spektar BiFeO_3 meren na $T=293\text{ K}$ i $T=77\text{ K}$.	45

Slika 5.11.	Određivanje energetskog procepa BiFeO_3 , na osnovu Taucovog modela. Unutar slike je prikazan koeficijent (n, k) bizmut ferita dobijenog primenom elipsometrije.	46
Slika 5.12.	Zavisnost magnetizacije od temperature za BiFeO_3 .	47
Slika 5.13.	Magnetizacija u funkciji magnetnog polja na temperaturi od 5 K i 298 K. Unutar slike, detalji ponašanja $M(H)$ na 5 K.	48
Slika 5.14.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(1) proračunate pomoću SPuDS programa.	51
Slika 5.15.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(2) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.	55
Slika 5.16.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(3) dobijene proračunima pomoću SPuDS programa.	56
Slika 5.17.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(4) izračunate pomoću SPuDS programa.	57
Slika 5.18.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(5) dobijene proračunima pomoću SPuDS programa.	58
Slika 5.19.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(6) izračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10); b) atomi Fe u koordinaciji 10 (KB=10); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.	59
Slika 5.20.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(10) izračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.	60
Slika 5.21.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(7) izračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 6 (KB=6); b) atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.	61
Slika 5.22.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(8) proračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10) i 6 (KB=6); b) atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.	62

Slika 5.23.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(9) izračunate pomoću SPuDS programa.	63
Slika 5.24.	Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(11) izračunate pomoću SPuDS programa.	64
Slika 5.25.	Vizuelni prikaz sintetisane i izračunate α - BiFeO_3 strukture: a) Bi u koordinaciji šest (KB=6); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6).	65
Slika 5.26.	Vizualizacija sintetisane i izračunate α - BiFeO_3 strukture (drugi koordinacioni poliedar): a) Bi u koordinaciji dvanaest (KB=12); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6).	66
Slika 5.27.	Vizuelni prikaz izračunate β - BiFeO_3 -(2) strukture: a) Bi u koordinaciji osam (KB=8); b) Fe u koordinacijim šest (KB = 6).	67
Slika 5.28.	Vizuelni prikaz BiFeO_3 -(4) strukture: a) Bi atom u koordinaciji osam (KB=8) ; b) Fe atom u koordinaciji šest (KB=6).	71
Slika 5.29.	Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za feromagnetan BiFeO_3 .	72
Slika 5.30.	Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za antiferomagnetan BiFeO_3 .	73

SPISAK TABELA

Tabela 5.1.	Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i pozicije atoma α -BiFeO ₃ , strukturni i mikrostrukturni parametri bizmut ferita dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utačnjavanja Ritveldovom metodom. Bi ³⁺ i Fe ³⁺ kordinacioni broj i Bi-O i Fe-O udaljenost u BiFeO ₃ .	34
Tabela 5.2.	Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i veličina kristalita BiFeO ₃ i BiFeO ₃ na 800 °C dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utačnjavanja Ritveldovom metodom.	36
Tabela 5.3.	Frakcione koordinate prisutnih jona u elementarnoj ćeliji.	37
Tabela 5.4.	Frakcione koordinate i odgovarajuća projekcija magnetnih momenata u tim pozicijama.	37
Tabela 5.5.	Sistemi naginjanja, njima odgovarajuće prostorne grupe i globalni indeks nestabilnosti GII (a.u.) 11 modifikacija BiFeO ₃ izračunatih pomoću SPuDSa.	50
Tabela 5.6.	Strukturni podaci modifikovanih struktura BiFeO ₃ , dobijenih modelovanjem pomoću SPuDS programa.	52
Tabela 5.7.	Prostorna grupa, koordinacija i katjon-anjon rastojanje u BiFeO ₃ modifikacijama optimizovanih na <i>ab initio</i> nivou pomoću GGA+U.	68
Tabela 5.8.	Strukturalni podaci favorizovane BiFeO ₃ modifikacije perovskita pre i posle <i>ab initio</i> optimizacije uz pomoć GGA+U metoda.	69
Tabela 5.9.	Osnovno energetska stanje i stabilnost poređeno sa α -BiFeO ₃ (AFM) fazom izračunatom pomoću GGA+U metoda. Osnovna energija E ₀ /f.u. (Ry) i razlika u energijama E ₀ -E ₀ (BiFeO ₃ -eq) (eV)	71
Tabela S1.	Skup parametara koji se koriste za kvantno mehaničke kalkulacije i strukturno predviđanje BiFeO ₃ .	95
Tabela S2.	Skup parametara korišćenih za eksperimentalna merenja (XRD, električna i magnetna merenja).	96
Tabela S3.	Izračunate vrednosti indeksa nestabilnosti (GII) za 11 predviđenih BiFeO ₃ modifikacija uz pomoć BVC metode upoređenih sa <i>ab initio</i> energijom izračunatom GGA metodom.	97

SPISAK SKRAĆENICA

DOS - gustina elektronskih stanja (Density Of States)

f.u. – formulske jedinice (Formula Unit)

a.u. - atomske jedinice (Atomic Unit)

MT - *bez adekvatnog prevoda* (Muffin Tin Sphere)

DFT - teorija funkcionala gustine (Density Functional Theory)

GGA - aproksimacija generalizovanog gradijenta (Generalized Gradient Approximation)

LAPW+LO - linearizovani prošireni ravni talasi plus lokalne orbitale (Linearized Augmented Plane Waves plus Local Orbitals)

APW+lo - prošireni ravni talasi plus lokalne (Augmented Plane Waves plus Local Orbitals)

FP-LAPW - linearizovani prošireni ravni talasi sa kompletnim potencijalom (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM - transmisiona elektronska mikroskopija

FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom

EPR - elektronska paramagnetna rezonancija

VSM - magnetometer sa vibrirajućim uzorkom

SQUID - Superprovodni kvantni interferometar (Superconducting Quantum Interference Device)

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	PREDMET I CILJ RADA	3
3.	TEORIJSKI DEO	5
3.1.	Bizmut ferit i njegova struktura	5
3.2.	Fazni dijagram Bi_2O_3 i Fe_2O_3 sistema	8
3.3.	Osnovi teorijskih metoda za proučavanje bizmut ferita	10
3.3.1.	Predviđanje strukture - SpuDS program	10
3.3.2.	Lokalna optimizacija - Wien2k program	10
3.3.3.	Teorija funkcionala gustine (DFT)	11
3.3.3.1.	Hoehnberg – Kohn-ova teorema	12
3.3.3.2.	Kohn – Sham-ove jednačine	13
3.3.3.3.	Izmensko – korelacioni potencijal	14
3.3.4.	Bazisni setovi u proračunima elektronske strukture kristala	16
3.3.5.	Program za kristalografsku analizu - Kplot	17
3.3.6.	Program za vizualizaciju struktura - VESTA	17
4.	EKSPERIMENTALNI DEO	18
4.1.	Hemikalije	18
4.2.	Hidrotermalna sinteza	18
4.3.	Metode karakterizacije bizmut ferita	20
4.3.1.	Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku bizmut ferita	20
4.3.2.	Postupak utajavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom metodom	20
4.3.3.	Neutronska difrakcija – Metod vremena preleta (TOF metod)	22
4.3.4.	Skenirajuća elektronska mikroskopija	26
4.3.5.	Transmisiona elektronska mikroskopija	26
4.3.6.	Infracrvena spektroskopija sa Furije-ovom transformacijom	27
4.3.7.	Ramanska spektroskopija	28
4.3.8.	Elektronska paramagnetna rezonanca	29
4.3.9.	Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom	30

4.3.10.	Spektroskopska elipsometrija	30
4.3.11.	SQUID magnetometar	31
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	33
5.1.	Rezultati eksperimentalnih metoda za karakterizaciju materijala	33
5.1.1.	Rendgenska difraktometrija praha i Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza BiFeO ₃	33
5.1.2.	Neutronska difrakcija - Metod vremena preleta (TOF metod)	36
5.1.3.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	38
5.1.4.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	39
5.1.5.	Analiza rezultata dobijenih metodom magnetometra sa vibrirajućim uzorkom (VSM)	40
5.1.6.	Infracrvena spektroskopija sa Furiije-ovom transformacijom (FTIR)	41
5.1.7.	Ramanska spektroskopija	42
5.1.8.	Elektron paramagnetna rezonanca (EPR)	43
5.1.9.	Elipsometrijska spektroskopija	45
5.1.10.	SQUID analiza	46
5.2.	Rezultati i diskusija teorijskih metoda za proučavanje materijala	49
5.2.1.	Predviđanje i modelovanje struktura u BiFeO ₃ sistemu	49
5.2.1.1.	Eksperimentalna i nisko temperaturna faza BiFeO ₃	49
5.2.1.2.	Tetragonalne faze BiFeO ₃	56
5.2.1.3.	Nestabilne modifikacije BiFeO ₃	60
5.2.1.4.	Visoko temperaturna faza BiFeO ₃	63
5.2.2.	<i>Ab initio</i> strukturna optimizacija	65
5.2.3.	Proračunata svojstva BiFeO ₃ na <i>ab initio</i> nivou	71
6.	ZAKLJUČAK	74
7.	LITERATURA	77
8.	PUBLIKACIJE PROISTEKLE IZ OVOG RADA	86
9.	BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM	89
10.	PRILOZI	94
10.1.	Prilog	94
	Prilog 1. Izjava o autorstvu	102

Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada 103

Prilog 3. Izjava o korišćenju 104

1. UVOD

Razvoj savremene tehnologije praćen je razvojem nauke o materijalima. Sinteza svakog novog materijala sa unapred zadatim karakteristikama neposredno utiče na dalji razvoj tehnologije. Dugoročna i stalna istraživanja uz neprekidno postavljanje novih zahteva pred nauku o materijalima, posebno nanotehnologiju, doveli su do otkrića multiferoičnih materijala. Multiferoici predstavljaju materijale koji poseduju kombinaciju feroelektričnog i magnetnog uređenja i kao takvi su od izuzetne tehnološke važnosti zbog pojave magnetnoelektričnog efekta. Magnetnoelektrični efekat se ogleda u mogućnosti kontrolisanja feroelektričnih svojstava dejstvom magnetnog polja i magnetnih svojstava dejstvom električnog polja. Ova zanimljiva pojava zainteresovala je istraživače tako da su ovi materijali postali predmet izučavanja brojnih istraživača. Posebnost koja odlikuje ovaj materijal omogućila mu je primenu u različitim sferama tehnologije i danas se koristi za izradu multiferoičnih uređaja u mikroelektronici, mikrotalasnim uređajima, aktuatorima, spintronici, memorijskim komponentama.

Većina materijala za elektromehaničku primenu (na primer senzori i aktuatori) su na bazi olova i među njima se najviše koriste jedinjenja $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT). Uprkos veoma dobrim funkcionalnim karakteristikama i izuzetnoj fleksibilnosti, zbog visoke koncentracije olova, ovi materijali su štetni po čoveka i životnu sredinu. Intenzivno traganje za materijalom sa sličnim elektromehaničkim osobinama koji ne sadrži olovo predstavlja osnovni cilj istraživanja na području razvoja piezoelektričnih (PZT) keramičkih materijala. Iako je postignut napredak u pogledu sinteze, ostaje potreba da se pronađe materijal koji u potpunosti može da zameni PZT, i zbog toga piezoelektrični keramički materijali predstavljaju predmet brojnih budućih istraživanja [1].

Bizmut ferit (BiFeO_3) je materijal koji je privukao pažnju istraživača zbog svojih izuzetnih višefunkcionalnih osobina, a da pri tom u svom sastavu nije imao olovo. Ovaj materijal pripada retkoj grupi materijala, tzv. multiferoika. Bizmut ferit je verovatno jedini materijal koji istovremeno pokazuje feromagnetna i feroelektrična svojstva na sobnoj temperaturi [1]. Posledica toga je intenzivan istraživački napor koji se svakodnevno ulaže kako bi se bolje upoznala i objasnila svojstva ovog materijala. Sredinom prošlog veka došlo je do otkrića bizmut ferita od strane grupe ruskih fizičara [2]. Međutim, do znatnog razvoja usmerenog ka istraživanju ovog materijala dolazi tek 2006. i 2007. godine posle dobijanja monokristala na kojem su izvršena mnogobrojna ispitivanja.

Pored magnetnih i feroelektričnih osobina koje nazivamo magnetoelektrični fenomeni, bizmut ferit (BiFeO_3), poseduje još i neke druge korisne osobine: pre svega visoku feroelektričnu remanentnu polarizaciju $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ u kristalografskom pravcu $(111)_{\text{pc}}$, koja je znatno iznad polarizacije PZT. Ovo je do sada najveća poznata vrednost polarizacije među perovskitima i bizmut ferit je zato interesantan za korišćenje za feroelektrične memorijske ćelije. Pored toga, BiFeO_3 ima visoku Kirijevu temperaturu (oko 825°C), koja ga svrstava među potencijalno interesantne visokotemperaturske piezoelektrične materijale [3]. Bizmut ferit ima i niz drugih značajnih osobina, na primer piezoelektrični koeficijent d_{33} bizmut ferita je u rasponu od 15 do 60 pm/V [3].

2. PREDMET I CILJ RADA

Predmet ove disertacije je bio optimizacija postupka sinteze monofaznog bizmut ferita, ispitivanje njegovih fizičkih i hemijskih osobina, predviđanje strukture u sistemu BiFeO_3 korišćenjem različitih *ab initio* metoda kao i poređenje predviđenih i eksperimentalno potvrđenih struktura. Na osnovu literaturnih podataka bile su poznate poteškoće (sekundarne faze i nečistoće) koje se javljaju pri sintezi monofaznog BiFeO_3 . Zbog toga je da bi se one izbegle izvršena hidrotermalna sinteza, koja se pored toga što je vremenski nezahtevna, izdvaja od drugih metoda po svojoj jednostavnosti i ekonomičnosti, a pri tome se postižu dobri rezultati. Proučavanje strukturnih, električnih i magnetnih svojstava bizmut ferita kao i detaljna karakterizacija urađeni su pomoću eksperimentalnih i teorijskih fizičko-hemijskih metoda. Osnovna metoda za karakterizaciju bizmut ferita je bila difrakcija rendgenskih zraka na polikristalnom materijalu, pomoću koje su identifikovane prisutne kristalne faze. Posle toga, pomoću Ritveldove metode, trebalo je odrediti strukturne i mikrostrukturne karakteristike ovog materijala. Morfologija uzorka bila je ispitana pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Prisustvo karakterističnih funkcionalnih grupa određeno je metodama vibracione spektroskopije: infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i ramanskom spektroskopijom. Magnetne osobine materijala ispitane su pomoću magnetometra sa vibrirajućim uzorkom i SQUID magnetometra. Pored primene multidisciplinarnog pristupa za proučavanje bizmut ferita, istraživanja su bila usmerena na proučavanje ponašanja ovog materijala u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima, pre svega na praćenje fazne transformacije sa promenom temperature.

Cilj doktorske disertacije je bio zasnovan na teorijskim predviđanjima novih modifikovanih struktura bizmut ferita kao i na teorijska proučavanja magnetnih i električnih svojstava poznatih faza materijala. Glavni cilj istraživanja je bio da se izvrši poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih teorijskim proračunima, a sve u interesu da se dobije opšta slika o osobinama i strukturi ispitivanog materijala. Pronalaženje novih faza bizmut ferita u *ab initio* proračunima otvara mogućnosti za istraživanje na polju novih metoda sinteze, što bi dalo mogućnost da se eksperimentalno potvrde nove BiFeO_3 faze dobijene uz pomoć proračuna. Glavni cilj strukturnih predviđanja u sistemu BiFeO_3 bilo je istraživanje visokotemperaturnih faznih prelaza u čvrstom stanju. S obzirom da je tema doktorske disertacije aktuelna, cilj rada je bio da se dođe do novih saznanja vezanih za jedinjenja na bazi

bizmut ferita i da se podstaknu dalja istraživanja kako bi ovi materijali doživeli praktičnu primenu.

3. TEORIJSKI DEO

3.1. Bizmut ferit i njegova struktura

Bizmut ferit, BiFeO_3 , je trenutno jedan od multiferoika koji je predmet velikog broja istraživanja i spada u grupu materijala koji poseduju piezoelektrična i multiferoična svojstva na sobnoj temperature, što ga čini perspektivnim za praktičnu primenu. Bizmut ferit je feroelektričan na temperaturi iznad 1100 K, dok antiferomagnetično ponašanje pokazuje do Neel temperature od 670 K. U drugoj polovini prošlog veka, 1969. godine, Michel i saradnici [4] su primenom rendgenske difrakcione analize na kristalu i neutronske difrakcije na praškastom uzorku uspeali da objasne atomsku strukturu bizmut ferita.

Na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku BiFeO_3 ima romboedarsku perovskitnu strukturu koja kristališe u prostornoj grupi $R3c$. Parametri jedinične ćelije BiFeO_3 su $a=3.965$ Å i $\alpha=89.3-89.4^\circ$. Bizmut ferit poseduje feroelektričnu polarizaciju duž kristalografskog pravca [111]. Međutim, parametri ćelije bizmut ferita mogu biti opisani i pomoću heksagonalne simetrije s parametrima jedinične ćelije $a=b=5.58$ Å i $c=13.90$ Å [3].

Još jedan veoma bitan strukturni parametar je ugao rotacije kiseonikovog oktaedra, koji je povezan sa Golšmitovim faktorom tolerancije za perovskite (t). Golšmitov faktor tolerancije, t , pokazuje kako se joni, imajući u vidu njihove radijuse, uklapaju u kristalnu rešetku. Stabilnost prevskitske strukture se određuje na osnovu vrednosti Golšmitovog faktora tolerancije (t) koji je dat jednačinom (3.1.1.):

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (3.1.1.)$$

Vrednost Golšmitovog faktora različitog od jedinice, ukazuje da je došlo do distorzije teseralne jedinične ćelije i snižavanja simetrije [5]. Za BiFeO_3 faktor tolerancije, t , iznosi 0,88, u strukturi bizmut ferita nalazi se Bi^{+3} koji je u koordinaciji osam i Fe^{+3} koje se nalazi u koordinaciji šest. Vrednost faktora tolerancije bizmut ferita ukazuje da je došlo je do distorzije i odstupanja od idealne teseralne strukture perovskita. Još jedan važan parametar u strukturi bizmut ferita predstavlja ugao Fe-O-Fe jer kontroliše magnetnu razmenu i orbitalno preklapanje između Fe i O, i njegova vrednost je u rasponu od $154-156^\circ$ [3].

U nekim posebnim slučajevima uočene su određene razlike u kristalnoj strukturi α - BiFeO_3 na sobnoj temperaturi. Na primer, u kristalima sa veličinom čestica manjom od 30 nm uočen je progresivni prelaz iz romboedarske u teseralnu simetriju [6]. U slučaju epitaksalnih BiFeO_3 filmova, uočene su različite strukture kao što su: romboedarske, tetragonalne i

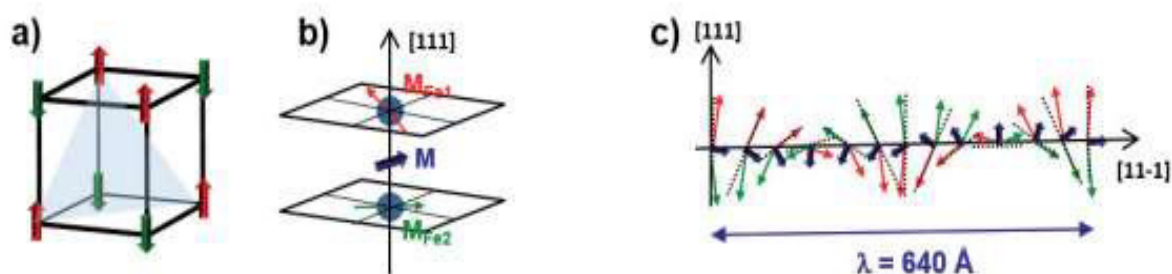
monoklinične [7, 8]. Nedavno je predloženo da prostorna grupa $P1$ može bolje da se upotrebi za opisivanje α - BiFeO_3 na sobnoj temperaturi, nego dobro poznata $R3c$ prostorna grupa [9]. Feroelektričnost BiFeO_3 , potiče od nesparenog električnog para i upravo orijentacija ovog elektronskog para uzrokuje spontanu polarizaciju duž $[111]$ ose u romboedarskoj jediničnoj ćeliji [10, 11].

S druge strane, BiFeO_3 poseduje G - tip antiferomagnetizma [3, 12] (slika 3.1. a), koji se ogleda u tome da su spinovi na susednim Fe^{+3} jonima suprotno orjentisani. Spinovi u dve podrešetke nisu savršeno antiparalelni, tako da se javlja mali rezultujući momenat u jediničnoj ćeliji, i u skladu sa super izmenschkom Dzyaloshinskii-Moriye-om interakcijom između spinova, dolazi do energetski povoljnije raspodele spinova u spiralne strukture sa periodom od 62 nm, umesto u domene. To dovodi do toga da se BiFeO_3 sa česticama manjim od 62 nm mogu smatrati slabo feromagnetnim [10, 13] (slika 3.1.b). Eksperimentalna istraživanja neutronske raseljanjem su otkrila da antiferomagnetno uređenje nije prostorno homogeno, već je prostorno modulirano, što se ogleda u cikloidnoj strukturi talasne dužine od 64 nm (slika 3.1. c) [3, 6]. Vektor talasne dužine se prostire duž smera $[101]$, dok se polarizacija prostire duž smera $[111]$. Ukupna magnetizacija se usrednjuje na nula duž talasne dužine λ , što uzrokuje vrlo malu magnetizaciju za masivne uzorke. Teorija predviđa da smanjenje dimenzija do veličine talasne dužine cikloide, dovodi do rušenja cikloidne strukture i pojave slabog feromagnetizma, što je i razlog jačem odzivu magnetizma kod tankih filmova.

Na temperaturama oko 370°C uočeni drugi fazni prelaz odgovara prelazu iz antiferomagnetne u paramagnetnu strukturu BiFeO_3 [3, 14, 15]. Ovaj magnetni prelaz povezan je sa anomalijom širenja rešetke [15]. Na temperaturi oko 825°C javlja se prvi magnetni prelaz iz paramagnetne α - BiFeO_3 faze u visokotemperaturnu β - BiFeO_3 fazu [16]. Ovaj prvi prelaz prati naglo smanjenje zapremine ćelije [15, 17, 18], kao i nagle promene pozicija atoma [16]. Osim toga, ovaj prelaz prati maksimum dijalektrične konstante pri prelazu iz feroelektrika u paraelektrik [18].

S druge strane, simetrija β - BiFeO_3 faze bila je povod za mnoge kontraverze u literaturi. Ipak, većina autora se slaže da je simetrija ove faze centrosimetrična [3, 15, 18-20], što potvrđuje fazni prelaz iz feroelektrika u paraelektrik na 825°C . Hamont i saradnici [19] su 2008. godine objavili rezultat da je β - BiFeO_3 monoklinične simetrije koja kristališe u prostornoj grupi $P21/m$ sa monokliničnim uglom od 90.01° . Međutim, Palai i saradnici [18] su predložili da je β faza ortorombična, s prisustvom nekih romboedarskih domena. S druge strane, iste godine Selbach i saradnici [15] predložili su da je β faza romboedarska i pripada

prostornoj grupi $R\bar{3}c$. Ova tvrdnja nije prihvaćena od strane drugih autora koji navode da prelaz na 825 °C ne može biti feroelastičan (kao što se može zaključiti iz promene feroelastičnog domena konfiguracije) ako je simetrija α i β faze romboedarska [3, 18]. Razlozi za ovu protivrečnost leže u teškoći dobijanja čistog bizmut ferita i složenosti karakterizacije uzorka. Sa jedne strane, prisustvo sekundarne faze komplikuje strukturnu karakterizaciju paraelektrične faze [15, 18]., a sa druge strane rendgenska difrakcija ima malu osetljivost na pozicijama kiseonikovih atoma zbog njihove niske elektronske gustine u poređenju sa Bi i Fe atomima [3]. U tom smislu, visokotemperaturna neutronska difrakcija je mnogo bolja tehnika za karakterizaciju bizmut ferita. Na osnovu nje, Arnold i saradnici [20] su pokazali da je β faza ortorombična što je bilo predloženo i ranije [18]. Zapravo 2010. godine Selbach i saradnici [21], ispravili su svoju prvu tvrdnju o romboedarskoj simetriji [15] i prihvatili ortorombičnu simetriju koju su predložili Arnold i saradnici [20]. Na višoj temperaturi, negde oko 933 °C, uočen je drugi fazni prelaz, tj. $\beta \rightarrow \gamma$ [18]. Ova visokotemperaturna faza (γ) bizmut ferita je teseralne simetrije koja kristališe u prostornoj grupi $Pm\bar{3}$ [18]. Primećeno je da ovaj prelaz iz β ortorombične u γ teseralnu simetriju prati oštro smanjenje energetskog procepa (band gap) prema nuli, što ukazuje da je na ovoj temperaturi prelaz izolatora ka provodnoj metalnoj strukturi postignut [18].



Slika 3.1. BFO magnetna struktura pokazuje: a) G-tip antiferomagnetizma; b) formiranje slabog magnetnog momenta; c) spin cikloidna superstruktura.

3.2. Fazni dijagram Bi_2O_3 i Fe_2O_3 sistema

Prvi fazni dijagram Bi_2O_3 i Fe_2O_3 sistema objavljen je sredinom šezdesetih godina prošlog veka [22]. Godinama kasnije, modifikacije ovog početnog dijagrama su objavljene [16, 18, 19, 23, 24] (slika 3.2.), iako sa izvesnim razlikama između njih. Kao na primer, u nekim dijagramima [16, 23, 24] $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazni prelaz je proširen u kompatibilni region između $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (ili $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) i BiFeO_3 faza, koji su uočili i drugi autori [18] kao što bi ukazalo na postojanje neravnotežne faze. Na isti način, razlike se mogu uočiti na temperaturi gde tečna faza prvo nastaje (od $745\text{ }^\circ\text{C}$ [23] do $792\text{ }^\circ\text{C}$ [24]), na temperaturi razlaganja $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (od $934\text{ }^\circ\text{C}$ [24] do $961\text{ }^\circ\text{C}$ [18]), kao i na temperaturi peritektičkog razlaganja BiFeO_3 (od $852\text{ }^\circ\text{C}$ [17] do $934\text{ }^\circ\text{C}$ [24]).

Na osnovu istraživanja Palai i saradnika [18], peritektičko razlaganje BiFeO_3 nastaje iz γ faze, ali ova faza nije razmatrana kao termodinamički stabilna od strane drugih autora [16]. Pokušavajući da objasne ove razlike autori ih pripisuju nekontrolisanom nivou nečistoća i prisustvu defekata u već pripremljenom uzorku [16, 18]. Iako u faznom dijagramu postoji jedna tačka dogovora, BiFeO_3 je stabilan samo u uskom intervalu temperatura.

Mnogi radovi u literaturi ukazuju na teškoću dobijanja monofaznog bizmut ferita i nemogućnost da se izbegne stvaranje sekundarne faze [23, 25-28]. Prema faznom dijagramu, mala odstupanja od steometrije imaju za rezultat mešavinu BiFeO_3 i $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Zapravo, prisutnost tri faze u sistemu već je bilo uočeno [26], iako prema Gipsovom pravilu faza ova situacija je nesaglasna za binarni sistem. Na osnovu ove ideje Valanat i saradnici [26] su predložili da prisustvo male količine nečistoća, dovodi do toga da se sistem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ponaša kao pseudo-binarni sistem. S druge strane, neki autori tvrde da je BiFeO_3 metastabilna faza [27, 28], i pod određenim uslovima će se razložiti dajući sekundarne faze $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ i $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ prema jednačini:

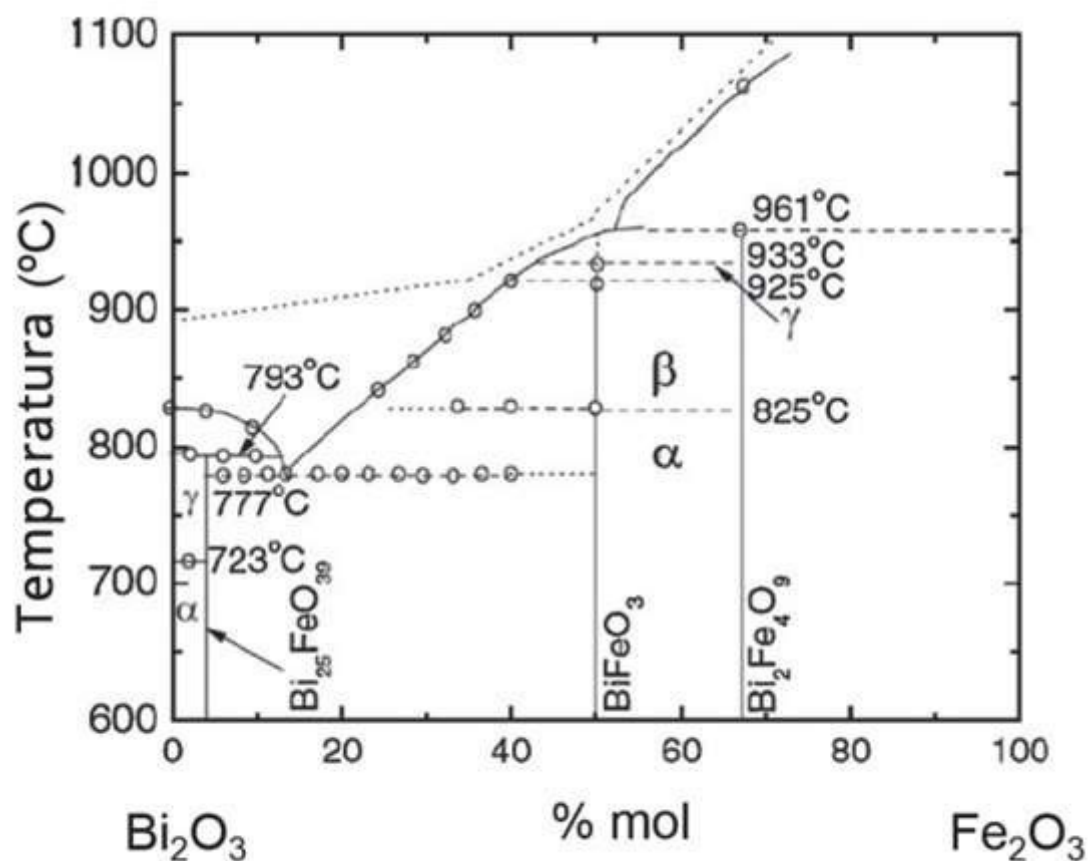


Pitanje pod kojim se uslovima bizmut ferit raspada je i danas diskutabilno. Na primer, Morozov i saradnici [23] navode da se bizmut ferit raspada na temperaturama višim od $780\text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, Carvalho i saradnici [27] navode da se bizmut raspada na temperaturama nižim od $600\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je moguće da se dobije čist bizmut ferit sa brzim hlađenjem kako bi se izbegao raspad. Selbach i saradnici [28] su 2009. godine na osnovu visokotemperaturnog merenja difrakcije X-zraka tvrdili da je BiFeO_3 metastabilan od 447 do $767\text{ }^\circ\text{C}$. U ovom intervalu

temperature sekundarne faze bi imale neznatno veću stabilnost u odnosu na bizmut ferit. Prema tome, čist bizmut ferit se može dobiti na temperaturama neznatno višim od 767 °C, sa brzim zagrevanjem kako bi se izbeglo stvaranje sekundarnih faza $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ i $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ i brzog hlađenja kako bi se izbeglo raspad BiFeO_3 . Zbog male razlike Gibsove energiji između BiFeO_3 i proizvoda razlaganja ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ i $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), čak i male promene energije mogu poremetiti ravnotežu reakcije stvaranja/raspada BiFeO_3 , koja je data jednačinom 3.2.2.:



Na primer, u saglasnosti sa objavljenim podacima Valenta i saradnika [26] prisustvo nečistoća sa većom rastvorljivošću u $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ili $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sekundarnoj fazi, nego u BiFeO_3 može povećati opseg stabilnosti ovih sekundarnih faza prebacivanjem ravnoteže reakcije 3.2.2. ulevo.



Slika 3.2. Fazni dijagram sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 [18].

3.3. Osnovi teorijskih metoda za proučavanje bizmut ferita

3.3.1. Predviđanje struktura – SPuDS program

Predviđanje strukture jedinjenja sa perovskitskim tipom strukture omogućeno je pomoću programa SPuDS, koji je prvenstveno i izrađen za ovaj tip jedinjenja. Jedna od glavnih prednosti ovog programa je teorijska provera eksperimentalno dobijene strukture jedinjenja, kao i predviđanje strukture jedinjenja koja nije eksperimentalno određena.

Za izabranu strukturu perovskita, optimizacija parametara se vrši na osnovu metode koja se zasniva na proračunu valenci veza u jedinjenju. Program uspešno predviđa termičku stabilnost i osobne novih perovskitskih materijala, kao i generisanje tačnih polaznih strukturnih modela za utačnjavanje struktura.

Dok se SPuDS program odlikuje velikom tačnošću za predviđanje koordinata atoma za prostorne grupe $Pnma$ i $Im3$, predviđanje parametara jedinične ćelije, usled deformisanja oktaedara, nije tako pouzdano kao za atomske koordinate, ali predviđene vrednosti parametara jedinične ćelije obično ne odstupaju više od 1 % u odnosu na eksperimentalno dobijene vrednosti. Opšti pristup predviđanja strukture i optimizacija strukture detaljno su opisani u literaturi [29–31].

SPuDS program je u ovoj doktorskoj tezi korišćen [32] za predviđanje novih struktura perovskita, uključujući i distorzije nastale pomeranjem simetričnih oktaedara ili prouzrokovane Jahn-Teller-ovom distorzijom [31–33]. U ovom radu ukupna stabilnost strukture je određena poređenjem izračunate sume valenci svih veza sa formalnim valencama. Ova se veličina naziva se globalni indeks nestabilnosti (GII) [34].

3.3.2. WIEN2k program

Paket program Wien2k omogućava izračunavanje elektronskih struktura čvrstih materijala koristeći teoriju funkcionala gustine (DFT). Program se zasniva na metodi linearizovanih proširenih ravnih talasa sa kompletnim potencijalom, plus lokalnim orbitalama (FP(L)APW+lo) i jedan je od najpreciznijih metoda za izračunavanje band struktura.

U ovom radu programski paket Wien2k, baziran na teoriji funkcionala gustine, koji koristi metod linearizovanih ravnih talasa, primenjen je za proračune elektronske strukture bizmut ferita.

Da bi se započeo proračun moraju biti poznati parametri kao što su: parametri rešetke, grupa simetrije, uglovi i pozicije atoma u rešetki. Tačnost ovih podataka može se odrediti eksperimentalno korišćenjem bilo koje metode za određivanje strukture kristala. Prema tome,

za početne strukturne parametre za teorijske proračune, uzete su vrednosti iz eksperimenata izvedenih u toku izrade ove teze. Svaka struktura je optimizovana pre konačnog proračuna, tako da se energija sistema minimalizuje, tj. da više ne dolazi do promene elektronske gustine kada je dostignut prethodno predviđen konvergencioni uslov.

3.3.3. Teorija funkcionala gustine (DFT)

Ukoliko se posmatra jedan višestestični sistem, da bi se dobio potpuni opis fizičkih i hemijskih osobina ovakvog sistema, sa kvantnomehaničke tačke gledišta potrebno je rešiti Šredingerovu jednačinu za višestestični sistem. Zapravo, rešenje Šredingerove jednačine dalo bi nam višestestičnu talasnu funkciju kojom se može opisati ovakav sistem.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.3.2.)$$

gde je: \hat{H} - hamiltonijan sistema koji se sastoji od N elektrona i M jezgra u odsustvu magnetnog ili električnog polja. Talasna funkcija je predstavljena sa Ψ , kojoj odgovara vrednost energije E , dok je \vec{r}_i - vektor položaja i-te čestice, a \vec{R}_k - vektor položaja k-tog jezgra.

Za višestestični sistem hamiltonijan je dat izrazom:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} + \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_{\vec{R}_k}^2}{M_k} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (3.3.3.)$$

Masa jezgra, u položaju \vec{R}_k , jednaka je M_k , dok je m masa elektrona u položaju \vec{r}_i .

Prva dva člana daju vrednost kinetičke energije jezgra i elektrona, dok preostala tri člana u jednačini daju vrednost energije elektrostatičke interakcije između jezgra i elektrona (privlačne interakcije jezgro - elektron, odnosno odbojne elektron - elektron i jezgro - jezgro). Rešavanje jednačine 3.3.3. je veoma složen problem i zato je potrebno pribeći uvođenju aproksimacije, poznate kao Born-Openhajmerova aproksimacija [35]. Born-Openhajmerova aproksimacija podrazumeva da je masa elektrona zanemarljivo mala u odnosu na masu jezgra, tako da se elektroni trenutno prilagođavaju svakom novom položaju jezgra. Primenom ove aproksimacije može se pretpostaviti da se elektron kreće u polju nepokretnog jezgra, pa se kinetička energija jezgra može zanemariti. Nakon primene ove aproksimacije hamiltonijan postaje nešto jednostavniji i jednak je:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ej} \quad (3.3.4.)$$

Hamiltonijan predstavlja zbir operatora kinetičke energije elektronskog gasa (\hat{T}), operatora potencijalne energije elektron - elektron interakcije (\widehat{V}_{ee}) i operatora potencijalne energije elektron – jezgro interakcije (\widehat{V}_{ej}).

Iako je pojednostavljena, Šredingerovu jednačinu i dalje nije lako rešiti. Neke od metoda, koje omogućavaju svođenje ove jednačine na oblik, koji se može rešiti su Hartri-Fokov metod, post Hartri-Fokov metod i numeričke Monte Karlo metode.

S obzirom na to da je rešavanje Šredingerove jednačine za sisteme koji se sastoje od velikog broja atoma neizvodljivo, došlo je do formulisanja teorije funkcionala gustine (*DFT, Density functional theory*). Ova teorija se zasniva na tome da se energija osnovnog stanja sistema određuje preko elektronske gustine tog stanja. Metode proračuna koje se zasnivaju na pretpostavkama ove teorije danas su vrlo dominantne jer koriste manje bazisne setove, a daju zadovoljavajuću tačnost. Teorija je formulisana kroz teoreme Hohenberga i Kohna [36] i Kona i Šmita [37]. Kon je 1998. godine dobio Nobelovu nagradu za doprinos razvoju ove teorije [38,39].

3.3.3.1. Hohenberg -Kohn-ova teorema

Osnove DFT teorije postavili su Hohenberg i Kohn pomoću dve teoreme [36].

Suština ideja teorije funkcionala jeste da se hamiltonijan u potpunosti oslobodi elektronskih talasnih funkcija. Hamiltonijan oblika:

$$\hat{H} = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) - \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.3.5.)$$

je potpuno definisan spoljašnjim potencijalom $V_{ext}(r_i)$.

Prva teorema Hohenberga i Kohna tvrdi da je za nedegenerisano osnovno stanje, spoljni potencijal do na aditivnu konstantu određen elektronskom gustinom $\rho(\vec{r})$.

Direktna posledica ove tvrdnje je da je očekivana vrednost bilo koje promenljive \hat{O} u osnovnom stanju sistema jedinstveni funkcional elektronske gustine:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (3.3.6.)$$

Druga teorema u teoriju uvodi varijacioni princip; za proizvoljnu probnu gustinu $\tilde{\rho}(\vec{r})$, takvu da je $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ i $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = N$ važi:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.3.7.)$$

gde je: E_0 osnovno stanje sistema, a $E[\tilde{\rho}]$ energija kao funkcional prostorne gustine. $E[\tilde{\rho}]$ je oblika:

$$E[\hat{\rho}] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{\text{kinetička energija}} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.3.8.)$$

gde su: \hat{T} i \hat{V} tačni funkcionali kinetičke energije i elektron-elektron interakcije, a F_{HK} član univerzalan za bilo koji više-elektronski sistem. Tačan izraz za funkcional Hoenberga i Kona F_{HK} nije poznat, ali teorema tvrdi da on postoji i da može biti iskorišćen za opis bilo kog atoma, molekula ili kristala.

3.3.3.2. Kohn – Sham - ove jednačine

Da bi se došlo do forme kako bi teorija funkcionala gustine počela praktično da se primenjuje moralo je da se uvedu odgovarajuće promene [37]. Naime, Kohn i Sham su sistem interagujućih elektrona, tačno određene gustine osnovnog stanja, zamenili sistemom neinteragujućih elektrona, iste elektronske gustine.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3.9.)$$

Kinetička energija sistema neinteragujućih elektrona gustine $\rho(\vec{r})$ označena je sa $T_S[\rho(\vec{r})]$, dok je sa $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ označena izmensko - korelaciona energija skupa interagujućih elektrona. Ovde je uvedena pretpostavka da ako se $\rho(\vec{r})$ dovoljno sporo menja izmensko-korelaciona energija može da se predstavi kao:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.3.10.)$$

gde je: $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$ izmensko - korelaciona energija po elektronu uniformnog elektronskog gasa gustine $\rho(\vec{r})$.

Ako se suštinski pogleda, razvoj Kohn – Sham - ovih jednačina se svodi na Hartrijev pojednostavljen izraz elektronske strukture atoma [37] po kome se elektroni kreću u efektivnom jednočestičnom potencijalu $V_H(\vec{r})$ i zadovoljavaju jednočestičnu Šredingerovu jednačinu:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}'-\vec{r}|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\vec{r}|} + v_c(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) \\ &= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.3.11.)$$

Kon i Šam su utvrdili da je ovaj izraz analogan jednočestičnoj Šredingerovoj jednačini za neinteragujuće elektrone, koji se kreću u efektivnom jednočestičnom lokalnom potencijalu $V_{eff}(\vec{r})$:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3.12.)$$

Ova jednočestična Šredingerova jednačina kasnije je nazvana Kohn-Sham-ov samousaglašeni problem, gde je lokalni izmensko - korelacioni potencijal $v_{xc}(\vec{r})$ dat kao prvi izvod izmensko - korelacione energije po gustini:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{dE_{XC}[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} \quad (2.3.13.)$$

Na osnovu navedenog, zaključuje se da je efektivni sistem neinteragujućih elektrona opisan jednoelektronskim talasnim funkcijama, kasnije nazvanim Kohn-Sham-ovim orbitalama $\phi_i(\vec{r})$, a elektronska gustina se dobija popunjavanjem tih orbitala.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \quad (2.3.14.)$$

Izmensko- korelaciona energija sadrži sve sto je potrebno o sistemu: izmenu elektrona i njihovu dinamičku korelaciju, ali i doprinos razlike između egzaktne kinetičke energije i kinetičke energije neinteragujućih elektrona:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + \left(E_{ee}[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right) \quad (2.3.15.)$$

Treba naglasiti da jednočestične talasne funkcije $\phi_i(\vec{r})$, nisu talasne funkcije pojedinih elektrona, već opisuju matematičke kvazi-čestice, bez konkretnog fizičkog značenja. Takođe, ni jednočestične energije ε_i nisu energije pojedinih elektrona. Potencijali dati u Kohn-Sham-ovoj jednačini, zavise od elektronske gustine osnovnog stanja, dok je sama elektronska gustina zavisna od oblika funkcije [41].

3.3.3.2. *Izmensko – korelacioni potencijal*

Praktična primena funkcije funkcionala gustine u potpunosti zavisi od mogućnosti pronalaženja aproksimativnog modela izmensko – korelacionog potencijala koji je istovremeno i dovoljno jednostavan i dovoljno tačan. Tačan oblik funkcionala nije poznat i neophodno je pribеći metodama kojima se on aproksimira. Zbog činjenice da je DFT račun manje zahtevan od post HF metoda, poslednje tri decenije velika pažnja posvećena je razvoju funkcionala. Funkcionalni se grubo mogu podeliti u nekoliko grupa [41]:

- funkcionali koji zavise samo od elektronske gustine, aproksimacija lokalne gustine (Local Densitz Approximation, LDA),

- funkcionali koji zavise od elektronske gustine i spina elektrona, aproksimacija lokalne spinske gustine (Local Spin Density Approximation, LSDA),
- funkcionali koji zavise od elektronske gustine i njenog izvoda, aproksimacija gradijenta gustine (Gradient Density Approximation, GGA)
- funkcionali koji zavise od elektronske gustine, njenog izvoda i Laplasijana (meta GGA),
- funkcionali koji zavise od elektronske gustine i njenog izvoda, a deo koji se odnosi na integral izmene sastoji se od HF funkcionala izmene i dodatka koji zavisi od tipa funkcionala – hibridni funkcionali (Hybrid Functionals).

Kao osnova za sve buduće aproksimacije poslužila je LDA aproksimacija. Ova aproksimacija ima sledeći oblik:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.3.14.)$$

gde je: $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ izmensko - korelaciona energija po elektronu homogenog elektronskog gasa [36]. Ovo znači da izmensko-korelacioni deo energije koji potiče od gustine naelektrisanja može da se izračuna tako što će se prostor podeliti na beskonačno male delove koji imaju konstantnu elektronsku gustinu. Svaki beskonačno mali deo doprinosi ukupnoj izmensko-korelacionoj energiji i posmatra se kao da je ispunjen homogenim elektronskim gasom koji u toj zapremini ima gustinu jednaku originalnoj gustini elektrona. LDA daje vrednosti dužine veza u molekulima i čvrstim telima sa veoma dobrom tačnošću (2%), a energije jonizacije, disocijacije i kohezivne energije sa tačnošću 10-20%. U ispitivanju svojstava prelaznih metala [42] kao i u ispitivanju energija veze [43] LDA generalno ne daje dovoljno tačne rezultate.

Sledeći korak ka poboljšanju opisa izmensko-korelacionih efekata je uključivanje doprinosa koji ne zavise samo od lokalne gustine u datoj zapremini, već i od susednih zapremina, što je iskazano preko dodavanja gradijenta gustine. Ovo dovodi do generalisane gradijentne aproksimacije (GGA). GGA funkcionali mogu biti čisto teorijski, ali i semiempirijski, jer mogu da sadrže slobodne parametre koji se podešavaju prema eksperimentalnim vrednostima. Izmensko-korelacioni funkcional u ovoj aproksimaciji se može predstaviti u obliku:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.3.16.)$$

gde je: F_{XC} bezdimenzioni funkcional.

Postoji više vrsta GGA funkcionala koji se razlikuju po načinu konstrukcije Exc funkcionala, (BLYP [44], PBE [45], PW91 [46]). Da bi došlo do razvoja funkcionala mora se uključiti sve veći broj korekcija, odnosno parametrizacije, u cilju povećanja tačnosti.

3.3.4. Bazisni setovi u proračunima elektronske strukture kristala

Izbor dovoljno dobrog i velikog bazisnog seta [47] obezbeđuje dobijanje kvalitetnijeg kvantnomehaničkog proračuna. Radi vremenske efikasnosti proračuna, bitno je da se izabere efikasan bazisni set koji je mali, kao i da bazisni set svojim oblikom ne prejudicira rezultat. Izbor bazisnog seta je izuzetno važan kod periodičnih struktura zbog raznolikosti vrsta hemijskih veza. Za proračune elektronske strukture kristalnih sistema koriste se različiti bazisni setovi kao što su: prošireni ravni talasi (Augmented plane waves – APW) [48], $APW+lo$ i $LAPW+LO$ – prošireni ravni talasi sa lokalnim orbitalama. Korišćenjem seta proširenih ravnih talasa tačnost proračuna se povećava sa porastom broja ravnih talasa u bazisu, pa je njegova primena prilično jednostavna. Nedostatak primene ovog bazisnog seta (APW) je to što bazisne funkcije mogu da dovedu do neodgovarajućeg i prilično komplikovanog objašnjenja zonskih struktura i dobijanja nerealnih vrednosti osobina dobijenih putem proračuna. Metod linearizovanih proširenih ravnih talasa sa lokalnim orbitalama (Linearized augmented plane wave plus Local Orbital – LAPW+LO) je modifikacija LAPW tehnike [49] dobijen kombinacijom linearizacije bazisnog seta na granici oblasti koji je dobijen dodavanjem prvog izvoda (LAPW), i takozvane lokalne orbitale (LO).

Strukturna optimizacija je izvršena koristeći metod linearizovanih proširenih ravnih talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalnim orbitalama (FP(L)APW+lo) metod [50], koji se koristi u Wien2k [51], tj. programu zasnovanom na teoriji funkcionala gustina (DFT).

Prostor u kristalu se može podeliti na dva dela koji se opisuju različitim bazisnim funkcijama: oblast u blizini jezgra, takozvana MT sfera (Muffin tin sphere - MT) i intersticijalna oblast (Interstitial - I). Prilikom postavke proračuna, radijus MT sfere (R_{mt}) bira se tako da su sfere centrirane oko atoma i da maksimalno popunjavaju prostor kristalne rešetke, a da se pritom nikako ne poklapaju.

Radijusi oblasti u blizini jezgra, oblast MT sfere (muffin-tin sphere MT), nepreklopajuće atomske sfere centrirane oko atomskih mesta, R_{mt} su postavljene na 2,7 bohr za Bi, 1,75 bohr za Fe i 1,6 bohr za O. Parametar koji određuje broj bazisnih funkcija upotrebljenih, $R_{mt}K_{max}$, je podešen na 8,5 i cutoff energija između jezgara valentnog stanja je - 7 Ry. Integracija Brilluenske zone je postignuta korišćenjem tetraedarskog metoda. Broj k

tačkaka je ispitan u odnosu na ukupnu energiju u svim slučajevima radi sigurnosti da je kriterijum konvergencije ispunjen. Zapremina jedinične ćelije je optimizovana i ispitivana struktura je relaksirana sve dok sila koja deluje na svaki atom nije manja od 1mRy/bohr po atomu. Magnetna struktura BiFeO₃ je izračunata uvođenjem spin polarizovanih neograničenih proračuna. Efekti razmene i korelacije su obuhvaćeni opštim gradijentom aproksimacije (generalized gradient approximation - GGA), dok je "Hubbard-U" šema sa U_{eff}=3.8 eV korišćena za bolji tretman lokalizovanih Fe d orbitala [52].

Jezgarna stanja su tretirana relativistički, dok su valentna stanja tretirana skalarnom relativističkom aproksimacijom. Samousaglašenost je postignuta tako što je približavanje integrisanog različitog punjenja između dve uzastopne interakcije bila manja od 10⁻⁵ elektrona. Razmatrajući sve kriterijume konvergencije, razlika u ukupnim energijama, između različitih faza, je izračunata sa preciznošću većom od 0,001 Ry.

3.3.5. Program za kristalografsku analizu- Kplot

Rudolf Hundt [53] je 1979. godine objavio prvu verziju programa za crtanje i kristalografsku analizu kristalnih struktura i nazvao je Kplot. Ovaj program pored toga što omogućava crtanje različitih modela kristalografskih struktura, sadrži alate za poređenje kristalnih struktura, analizu simetrije, crtanje koordinacionih poliedara, alate za transformaciju, računanje međuatomskih rastojanja i uglova.

Teorijsko predviđanje i identifikacija predviđenih struktura urađeni su uz pomoć Kplot programa [54]. Simetrija predviđenih struktura je analizirana uz pomoć algoritama SFND ("Symmetry FiNDER" [54]) i RGS („Raum Gruppen Sucher“ or space group seeker) [55]. Duplirane strukture su uklonjene korišćenjem algoritma CMPZ [56] i CCL algoritam je korišćen za ispitivanje nanometrijskih struktura [57].

3.3.6. Program za vizualizaciju struktura -VESTA

Vizualizacija modela kristalne strukture, oblika kristala i elektronske gustine moguća je uz pomoć 3D programa Vesta [58]. Ovaj program omogućava istovremeni prikaz više struktura, neograničen broj atoma, poliedara ili hemijskih veza. Program Vestu karakteriše visokokvalitetan grafični prikaz i mogućnost čuvanja slike u željenom formatu.

Vizualizacija ispitivane strukture BiFeO₃ urađena je uz pomoć Kplota [53] i Vesta [58] programa. Detaljni pregled kompjuterskih parametara dat je u prilogu (tabela S1).

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Hemikalije

Hemikalije koje su korišćene u ovom radu bile su:

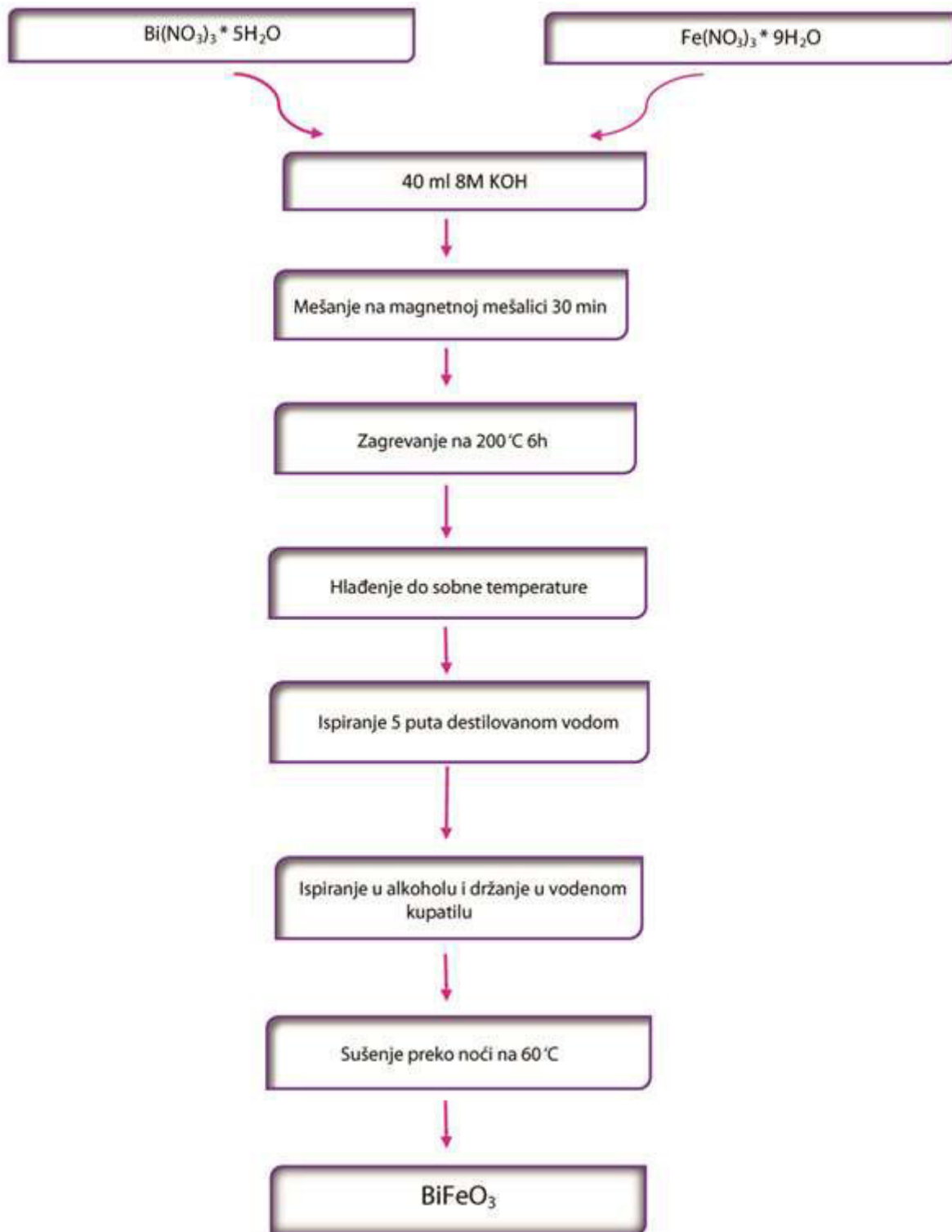
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Nemačka,
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Nemačka,
- KOH, Sigma-Aldrich, Steinheim, Nemačka,
- apsolutni etanol, A.C.S. za analizu, 99,8 % čist, Carlo Erba Reagenti, Milano, Italija,
- destilovana voda

Priprema monofaznog bizmut ferita je glavni izazov u njegovoj sintezi zato što se kod ovog jedinjenja javlja uzan interval termičke stabilnosti [1]. Hidrotermalna sinteza, zbog svoje jednostavnosti, kratkog vremena trajanja i ekonomičnosti pokazala se kao idealna za prevazilaženje ovog problema i za dobijanje monofaznog bizmut ferita. Kao polazni materijali za sintezu bizmut ferita korišćeni su bizmut-nitrat-pentahidrat (Aldrich, čistoća 99,9%), gvožđe-nitrat-nanohidrat (Aldrich, čistoća 99,9%) i kalijum hidroksid. Količine reaktanata za sintezu bizmut ferita izračunate su na osnovu jednačine:



Bizmut nitrat-pentahidrat i gvožđe nitrat-nanohidrat su prvo izvagani, zatim pomešani sa 40 ml 8M KOH i zagrevani uz stalno mešanje pola sata do potpunog rastvaranja. Molarnost mineralizera KOH određena je rastvaranjem odgovarajuće količine KOH u destilovanoj vodi. Dobijena smeša prebačena je u teflonsku posudu koja je stavljena u hidrotermalnu bombu. Bomba s teflonskom posudom zagrevana je 6 sati na temperaturi od 200° C. Nakon 6 sati bomba je ohlađena preko noći do sobne temperature. Rastvor iz teflonske posude prebačen je u staklenu čašu, a smeđi talog koji je ostao u posudi je prebačen u kivete i pet puta ispiran destilovanom vodom.

Talog je zatim prebačen u staklenu čašu i rastvoren u etanolu i držan u ultrazvučnom kupatilu još 45 min. Posle toga talog je još dva puta ispran alkoholom da bi se odstranili zaostali nitrati. Dobijeni talog je sušen u sušnici preko noći na temperaturi od 60 °C. Šematski prikaz hidrotermalne sinteze bizmut ferita dat je na slici 4.1.



Slika 4.1. Šematski prikaz hidrotermalne (HT) sinteze bizmut ferita.

4.3. Metode karakterizacije bizmut ferita

4.3.1. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku bizmut ferita

Metoda rendgenske difraktometrije (XRD) sa polikristalnog sprášenog materijala se primenjuje se da bi se odredio fazni sastav, kao i radi identifikacije i karakterizacije kristalnih i praškastih supstanci. Ova metoda je nedestruktivna i koristi se za karakterizaciju kristalnih materijala. Kada se materijal ozrači snopom rendgenskih zraka, difraktovani zraci će, zavisno od kristalne strukture uzorka, biti uređeni na specifičan način, tj. imaće tačno definisane pravce i intenzitete. Difrakciona slika koja nastaje na ovaj način, dobija se i registruje pomoću rendgenskog difraktometra. Ovako dobijen difraktogram ili dijagram praha, služi za identifikaciju kristalne materije. Difraktogram se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Položaj pika se definiše uglom 2θ i zavisi od talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja. Pomoću Bragove jednačine $n\lambda=2d\sin\theta$, može se izračunati međupljosno rastojanje d , čije vrednosti ostaju jednake u svim slučajevima, jer zavise isključivo od strukture ispitivanog kristalnog materijala [59].

Kvalitativna analiza faznog sastava dobijenog bizmut feritaje urađena je metodom difrakcije rendgenskih zraka (XRD) na Rigaku ULTIMA IV XRPD difraktometru, korišćenjem zračenja $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda= 1,54178 \text{ \AA}$), nastalog u rendgenskoj cevi pri struji od 20 mA i naponu od 35 kV. Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu od 20 do $80^\circ 2\theta$, sa korakom od $0,02^\circ \theta$ i vremenom zadržavanja 0,5 s po koraku za potrebe identifikacije faza, odnosno brzinom od 5 s za potrebe utaćnjavanja Ritveldovom metodom. Identifikacija kristalnih faza u uzorku obavljena je pomoću kompjuterskog programa Search/Match [60] PDF (Powder Diffraction File) kartice koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Centre for Diffraction Data (ICDD) [61]. Ritveldova analiza ispitivanog uzorka urađena je pomoću kompjuterskog programa FullProf [62].

4.3.2. Postupak utaćnjavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom metodom

Ritveldova metoda zasnovana je na računskoj analizi spektra difrakcije praškastih uzoraka. Kod Ritveldove metode utaćnjava se pretpostavljeni strukturni model, uzimajući u obzir ne samo karakteristike ispitivanog uzorka, nego i karakteristike mernog uređaja [63]. Ritveldova metoda koristi se za utaćnjavanje celog dijagrama praha. Karakteristike ove metode su što omogućava: višefazno utaćnjavanje, kvantitativnu faznu analizu smeše, analizu širenja

difrakcionih linija i određivanje mikrostrukturnih parametara, proučavanje faznih transformacija i utučnjavanje magnetnih struktura. Ritveldovom analizom dobijaju se strukturni podaci (raspored atoma, okupacioni faktori, parametri elementarne ćelije, termički parametri), kao i mikrostrukturni parametri (veličina kristalita i mikronaprezanje kristalita). Prilikom utučnjavanja kristalne strukture pomoću FullProf programskog paketa potrebno je da strukturni model bude poznat, tj. da se približno znaju parametri elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa. Parametri koji se utučnjavaju mogu se podeliti u tri grupe:

- strukturni (faktor skale i parametri elementarne ćelije, frakcione koordinate, opšti i izotropni temperaturski faktori, individualni anizotropni temperaturski faktori, okupacioni parametri),
- profilni (nula brojača, parametri asimetrije, preferentna orijentacija, parametri za opisivanje bazne linije, parametri poluširine refleksija, parametri mešanja Gausovog i Lorencovog profila),
- mikrostrukturni (parametri koji opisuju veličinu i naprezanje kristalita).

Osnovni nedostaci Ritveldove metode su:

- a) trodimenzionalni difrakcioni podaci koji se mogu dobiti za monokristal (2θ , ω i χ), sada su samo jednodimenzioni (2θ),
- b) nepravilnosti u strukturi i preferentna orijentacija mogu negativno da utiču na tačnost rezultata.

Zbog svega navedenog je Ritveldova metoda uglavnom postupak utučnjavanja, koji počinje sa strukturnim modelom koji je aproksimacija ispitivane strukture, a strukturni parametri (naročito parametri pomeranja atoma) u opštem slučaju, manje su tačni od onih određenih iz podataka monokristala.

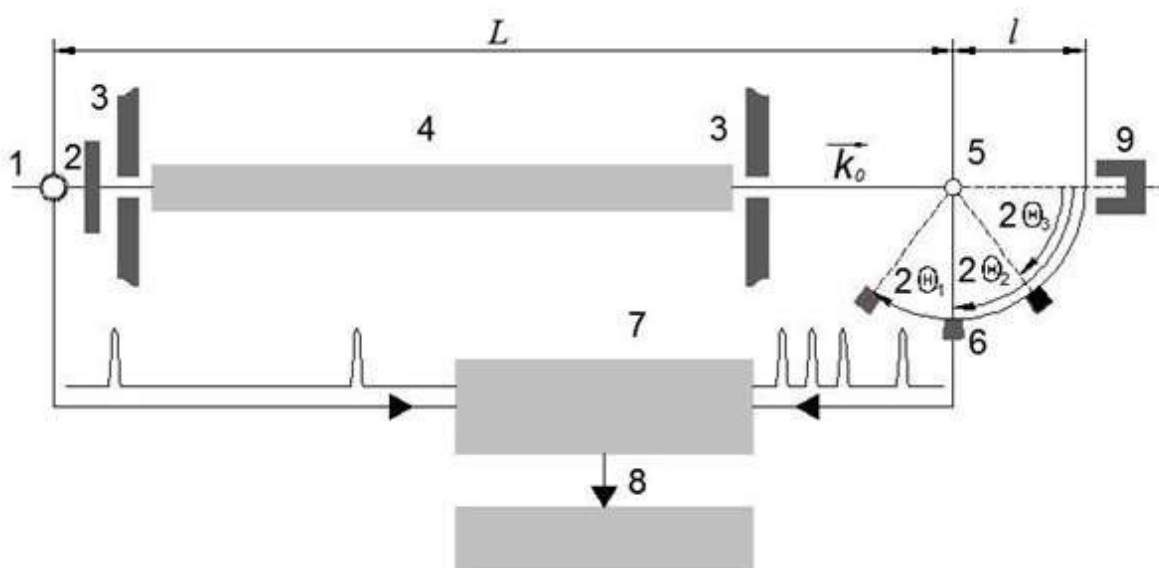
Za početni strukturni model utučnjavanja korišćena je struktura BiFeO_3 iz reference [64]. Strukturna analiza je sprovedena primenom programa FullProf [62]. Podaci za utučnjavanje strukture se prikupljaju u opsegu $20\text{--}90^\circ 2\theta$, primenom koraka od $0.02^\circ 2\theta$ i vremenom skeniranja od $2^\circ/\text{min}$. Na samom početku uneti su strukturni podaci iz literature, parametri jedinične ćelije, koordinate atoma, faktori zauzeća, početne vrednosti parametara koji se utučnjavaju (faktor skale, nulta tačka, temperaturni faktori, koeficijent polinoma bazne linije, parametri profilne funkcije, asimetrije). Korišćenjem istog standarda kojim je definisana instrumentalna funkcija (CeO_2 žaren na $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$), određena je nula brojača, čija vrednost nije utučnjavana, već je fiksirana na vrednost dobijenu utučnjavanjem standarda. Faktor skale je menjan od početka do kraja utučnjavanja. Zatim je utučnjavana bazna linija do postizanja

konvergencije. Za utučnjavanje bazne linije je upotrebljena metoda polinoma, zatim je u toku rada primenjena metoda linearne interpolacije kroz 12 tačaka. Posle toga u proces utučnjavanja uvedeni su parametri jedinične ćelije, uz koje su postepeno vršene promene profilnih parametara. Postepeno su utučnjavani parametri profilne funkcije, tako što su prvo utučnjavani parametri koji opisuju širinu poluvisine pika počevši sa njihovim linearnim članom, W , zatim U , pa V do postizanja konvergencije. Zatim su uključeni parametri oblika profila, prvo η_0 , a zatim X , izotropni faktor pomeranja atoma koji je jednak za sve atome, B_0 , parametri asimetrije do postizanja konvergencije. Na osnovu nominalnog sastava su izračunate početne vrednosti faktora zauzeća strukturnog modela. Na kraju su utučnjene koordinate i faktori zauzeća, bez pojave velike korelacije. Za proveru tačnosti utučnjavanja koriste se R - faktori slaganja, pri čemu je potrebno da se na kraju utučnjavanja postignu što je moguće manje vrednosti R - faktora. Kada je utučnjavanje završeno pristupilo se računanju mikrostrukturnih parametara. Zbog toga je profilna funkcija promenjena iz funkcije pseudo-Fojkt u funkciju Tomson-Koks-Hastings- pseudo-Fojkt [65].

4.3.3. Neutronska difrakcija – Metod vremena preleta (TOF metod)

Metod vremena preleta (Time of Flight Method) koji se izvodi pomoću impulsnih neutronske izvora je veoma efikasan metod neutronske difraktometrije, koji predstavlja jedan od osnovnih metoda strukturne neutronografije.

Funkcionalna šema TOF- metode je prikazana na slici 4.2.:



Slika 4.2. Funkcionalna šema TOF- difraktometra: 1. Izvor neutrona; 2. moderator; 3. biološka zaštita; 4. vakumirani neutronovod; 5. uzorak; 6. detektori; 7. analizator; 8. operaciona memorija (zapis); 9. kolektor neutron.

U aktivnoj zoni nuklearnog reaktora proizvodi se kratkovremenski „impuls” neutron. Taj neutronska „impuls” se karakteriše nekim vremenskim trajanjem Δt . Ovako obrazovani neutroni odlikuju se određenom raspodelom po talasnim dužinama koja je po formi bliska Maksvelovoj raspodeli. Razmatrani uzorak nalazi se na rastojanju L od izvora neutrona. Neutroni iz aktivne zone prolaze moderator, sistem kolimatora i neutronovod i „padaju“ na uzorak. Kao rezultat ovoga, prvobitni uzani impuls neutrona rasplinjava se u vremenu ne menjajući spektralni sastav. Neutroni padajući na uzorak mogu „pretrpeti” difrakciju i u skladu sa Bragovim zakonom pasti u detektor koji je postavljen na rastojanju l od uzorka pod fiksiranim difrakcionim uglom 2θ . Neutroni raznih talasnih dužina pristižu u detektor u različitim momentima vremena t (računajući od trenutka nastajanja impulsa neutrona) i registruju se pomoću analizatora u operativnoj memoriji u vidu spektra razloženog po vremenu preleta od izvora (tačnije moderatora) do detektora. Početak računanja vremena određuje se specijalnim startnim impulsom koji se poklapa sa neutronska „impulsom”.

Za neutrone važi sledeća De Brojeva relacija:

$$p = m \cdot v = \frac{h}{\lambda} \quad (4.3.1.)$$

gde je: m – masa neutrona, v – njegova brzina λ , – talasna dužina i h - Plankova konstanta.

Odatle sledi:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.3.2.)$$

Sa druge strane:

$$v = \frac{L+l}{t} \quad (4.3.3.)$$

gde je t vreme preleta.

Na taj način vrednost λ data je izrazom:

$$\lambda = \frac{h \cdot t}{m(L+l)} \quad (4.3.4.)$$

Za fiksno θ_0 i neko λ ostvariće se pozitivna interferencija od sistema pozitivnih kristalografskih ravni određene Milerovim indeksima $(h \ k \ l)$, tj. za međuravansko rastojanje d_{hkl} ostvariće se Bragov uslov:

$$2d_{hkl} \sin \theta_0 = \lambda \quad (4.3.5.)$$

Na taj način dobija se:

$$d_{hkl} = \frac{ht}{2m(L+1)\sin\theta_0} = 1,03516931 \cdot 10^{-8} \left[\frac{m}{s} \right] \cdot t \quad (4.3.6.)$$

(u ovom radu $2\theta_0$ je bilo 90° pa je $\sin\theta_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}$).

Iz poslednje jednačine jasno se vidi da se rasejanje neutrona koje odgovara različitim d_{hkl} može razdeliti po vremenu njihove registracije u detektoru. Ovo vreme se fiksira specijalnim uređajem – vremenskim analizatorom koji se karakteriše brojem vremenskih kanala i njihovom širinom. Neutronogram dobijen na takav način predstavlja difrakcionu sliku (spektar) razloženu u vremenu.

Interval talasnih dužina koji se koristi na TOF – difraktometrima može biti veoma širok. Obično su vrednosti između 0.9 i 8 \AA , mada se u slučaju potrebe mogu koristiti talasne dužine od 0.5 do 20 \AA , što omogućava da se za mali broj detektora pokrije široki dijapazon međuravanskih rastojanja.

Rezolucija TOF – difraktometra daje se formulom:

$$R = \frac{\Delta d}{d} = \left(\left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + (ctg\theta\Delta\theta)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3.7.)$$

gde je: Δt – neodređenost vremena preleta određena vremenskom širinom impulsa neutrona, $\Delta\theta$ - je geometrijska neodređenost procesa rasejanja.

Kao što se vidi iz jednačine (4.3.7.) rezolucija ima vremenski i ugaoni deo. Povećanjem rastojanja preleta neutrona i korišćenjem većih uglova rasejanja ($2\theta \sim 180^\circ$ – rasejanje unazad), može se povećati rezolucija.

Prednost metode vremena preleta se sastoji u mnogostrukom povećanju koeficijenta iskorišćenja neutrona iz izvora u odnosu na druge neutronografske metode, a takođe i u mogućnosti merenja u fiksnoj geometriji.

Kao rezultat neutronskog difrakcionog eksperimenta dobija se neutronogram na kome integralni intenziteti Bragovih difrakcionih maksimuma nose u sebi informaciju o kristalnoj i magnetnoj strukturi ispitivanog uzorka. U slučaju polikristalnog uzorka intenzitet I_{hkl} koji odgovara Bragovoj refleksiji od kristalnih ravni (hkl) izražava se sledećim izrazom:

$$I_{hkl} = KT_{hkl} \cdot J_{hkl} \cdot P_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2W_{hkl}} \quad (4.3.8.)$$

gde se: K - odnosi ne samo na geometriju eksperimenta, već takođe i na niz drugih, u jednom eksperimentu, konstantnih faktora kao što su λ , zapremina uzorka, gustina itd.; T_{hkl} – korekcija

na apsorpciju koja zavisi od sastava i geometrije uzorka; P_{hkl} – faktor integralnosti (pri izračunavanju prahova $P_{hkl} = \frac{1}{\sin \Theta \sin 2\Theta}$ za uzorke cilindričnog oblika i $P_{hkl} = \frac{1}{\sin^2 2\Theta}$ za pločaste uzorke; $e^{-2W_{hkl}}$ – temperaturski Debajev faktor; J_{hkl} – faktor multipliciteta kristalografskih ravni (h k l); F_{hkl} – strukturni faktor koji za nuklearno rasejanje iznosi :

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4.3.9.)$$

gde: je b_j - koherentna dužina nuklearnog rasejanja za j-atom. Indeks j prebrojava sve jone u elementarnoj ćeliji.

Strukturni faktor za magnetno rasejanje ima vrednost:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j^M M_H \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4.3.10.)$$

gde: je vektor \vec{M}_H određen uzajamnom orijentacijom jediničnog vektora rasejanja $\vec{e}_{hkl} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{|\vec{k} - \vec{k}_0|}$ i magnetnog momenta j-tog jona \vec{m}_j :

$$\vec{M}_H = \vec{m}_j - (\vec{e}_{hkl} \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{e}_{hkl} \quad (4.3.11.)$$

Dok f_j^M predstavlja koherentnu dužinu magnetnog rasejanja j-tog magnetnog jona i data je formulom :

$$f_j^M = \left(\frac{e^2 \gamma}{2mc} \right)^2 S \cdot F(q) \quad (4.3.12.)$$

gde: je $\gamma = -1,913$; M_N – magnetni moment neutrona izražen u nuklearnim magnetonima; S - spinski kvantni broj atoma; $F(q)$ – magnetni faktor koji uračunava ugaonu zavisnost magnetnog rasejanja neutrona i-tim magnetnim jonom.

Pošto za nepolarizovane neutrone odsustvuje interferencija nuklearnog i magnetnog rasejanja, za proizvoljnu refleksiju strukturni faktor ima oblik:

$$F_{hkl}^2 = F_{hkl}^{2(N)} + F_{hkl}^{2(M)} \quad (4.3.13.)$$

Iz navedenih formula je očividno da se iz neutronske difrakcionog eksperimenta može odrediti:

- karakter magnetnog uređenja (određeni tip magnetne strukture dovodi do gašenja refleksija pri određenim hkl, tj. $F_{hkl} = 0$),
- veličinu efektivnih magnetnih momenata atoma,
- orijentaciju magnetnih momenata atoma u odnosu na kristalografske ose,

d) prostornu raspodelu magnetnoaktivnih elektrona.

4.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) omogućava ispitivanje finih detalja strukture na mikroskom nivou, morfologiju uzorka kao i semikvantitativno određivanje hemijskog sastava materijala. U elektronskom mikroskopu slika nastaje skeniranjem površine uzorka, pomoću dobro fokusiranog elektronskog snopa visoke energije. Usled interakcije upadnih elektrona sa elektronima u uzorku, proizvode se sekundarni elektroni, unatrag rasejani elektroni i karakteristični rendgenski zraci koji sadže informacije o topografiji površine uzorka i njegovom sastavu [63]. Slika uzorka nastaje od reflektovanih upadnih elektrona i od sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni su malih energija, između 0 i 30 eV, koji dolaze iz dubine uzorka od najviše 5 nm i stoga slika dobijena na osnovu sekundarnih elektrona predstavlja pravu sliku površine ispitivanog materijala. Kako su energije reflektovanih elektrona u najvećoj meri bliske energijama upadnih elektrona i mogu da potiču iz dubine od 1 do 2 μm , slika nastala pomoću njih predstavlja donekle i dubinu uzorka. Slika se može formirati i pomoću karakterističnog X- zračenja, tako što se detektor podesi da reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa), i dobijena slika predstavlja raspodelu odgovarajućih elemenata po površini [66]. Da bi se izbegla akumulacija naelektrisanja na površini uzorka, uzorci moraju biti električno provodni. Zbog toga se neprovodni uzorci često prevlače ultratankom metalnom prevlakom [63]. Podatke o hemijskom sastavu uzorka je moguće dobiti ukoliko je uređaj opremljen EDS dodatkom odnosno energetskim disperzionim rendgenskim spektrometrom.

Priprema za SEM izvršena je tako što je uzorak prvo sonifikovan u etanolu u trajanju od 5 min, a zatim je kap uzorka naneta na karbonsku traku koja je stavljena na nosač. Uzorak je prvo zagrevan do 90 °C u trajanju od 15 min u vazduhu, a zatim vakumiran u niskom vakumu 30 min. Karakterizacija je izvršena na sobnoj temperaturi sa instrumentom Tescan MIRA3 (Tescan Orsay Holding, Brno, Czech Republic).

4.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je tehnika mikroskopskog ispitivanja kod koje se elektronski snop propušta kroz uzorak. Usled interakcije elektrona pri prolasku kroz uzorak, stvara se slika, pri čemu ona biva uvećana i fokusirana na ekran (fluorescentni ekran, sloj fotografskog filma, CCD kameru) [63]. Uzorak koji se posmatra transmisionom elektronskom mikroskopijom mora biti dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni

prolaskom ne gube znatan deo energije. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona i od atomskog broja atoma uzorka. Transmisiona elektronska mikroskopija se primenjuje da bi se ispitali veličina čestica, njihove aglomeracije kao i strukturne karakteristike proučavanjem digitalnih snimaka uzorka. Ako postoji mogućnost programiranog šetanja elektronskog snopa (skeniranja) u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skenirajućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM. Mikroskopija sa elektronskim snopovima visokih energija, odnosno maksimalnom moći razlaganja naziva se visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) [66].

TEM predstavlja jednu od najznačajnijih metoda analize u različitim naučnim oblastima, kako u fizičkim tako i u biološkim naukama.

Analiza praškastih uzoraka je izvršena na transmisionom elektronskom mikroskopu TEM JEM-2100F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) pri naponu od 200 kV. Prahovi su dispergovani u etanolu i naneti na bakarnu mrežicu koja je naparena zlatom. Pored određivanja veličine čestica urađena je i elektronska difrakcija sa odabrane površine SAED (selected area electron diffraction) za određivanje faznog sastava uzorka.

4.3.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Najčešće primenjivana spektroskopska tehnika za karakterizaciju neorganskih i organskih materijala je infracrvena spektroskopija (IC). S obzirom da je poznato da različite funkcionalne grupe apsorbiraju različite frekvencije infracrvenog zračenja, osnovni cilj IC spektroskopije sastoji se u detekciji hemijskih funkcionalnih grupa u materijalu [63]. IC spektroskopija je nedestruktivna metoda i relativno lako se mogu dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja. IC spektar se dobija propuštanjem snopa infracrvene svetlosti kroz uzorak. Infracrveni spektrometri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) ne daju neposredno spektar već interferogram koji se potom Furijeovom transformacijom prevodi u uobičajeni oblik spektra. Ovaj tip spektrometra koristi interferometre, uglavnom Majkelsonov. FTIR spektrometri se koriste u celoj IC oblasti, ali su naročito pogodni za registrovanje spektara u oblasti od 400 do 10 cm^{-1} koja je inače problematična za analizu zbog slabog intenziteta. FTIR metoda pokazuje određene prednosti nad standardnom IR spektroskopijom kao što su:

- velika brzina snimanja spectra,
- velika moć razlaganja.
- velika osetljivost,
- veći odnos signala i šuma.

Struktura BiFeO_3 , ispitivana je pomoću FTIR. Uzorci su dispergovani primenom tehnike KBr pastile, a spektri su snimani na instrumentu Thermo Fisher Scientific Nicolet™ iS™ 50 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, USA) spektrometru. Tableta za merenje je pripremljena mešanjem oko 0,2 mg uzorka i 80 mg KBr. Snimanje je izvršeno sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Nakon snimanja je automatski korigovana bazna linija i izvršeno atmosfersko uklanjanje šuma.

4.3.7. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija je metoda vibracione spektroskopije i primenjuje se u cilju karakterizacije vibracijskih svojstava kristalnih nanomaterijala. Ramanska spektroskopija se zasniva na efektu neelastičnog rasejanja svetlosti na molekulima ili atomima u kristalnoj rešetki, pri čemu dolazi do promene polarizabilnosti molekula tj. susceptibilnosti kristala [67].

Spektri ramanskog rasejanja i IC apsorpcioni spektri istog uzorka su često slični, ali postoje i razlike koje ove dve metode čine komplementarnim. Ramanska spektroskopija pokazuje određene prednosti u odnosu na IC spektroskopiju:

- nema pripreme uzorka ili je vrlo jednostavna,
- uspešno ispitivanje vodenih rastvora,
- vodena para i CO_2 veoma slabo rasejavaju svetlost – nije potrebno prođuvavanje drugim gasovima,
- mogu se koristiti ćelije od stakla, nisu neophodni prozori od specifičnog materijala: KBr, NaCl i drugi, kao u IC spektroskopiji,
- kako se ispituju normalne vibracije može se odrediti struktura analita na osnovu ramanskih spektara,
- trake u spektru su uže, a viši tonovi i frekvencije zbira i razlike su uglavnom slabog intenziteta,
- koristi se oblast od 10 do 4000 cm^{-1} , pa se mogu analizirati i neorganski i organski uzorci.
- mogu se ispitivati simetrične vibracije koje su neaktivne u IC spektrima.

Budući da su vibracije kristalne rešetke veoma osetljive na interakcije najbližih suseda, ovom metodom mogu se detektovati lokalno atomsko uređenje i kratkodometno uređenje u nanosistemima, odnosno kristalna struktura i kvalitet materijala. Ramanska spektroskopija se najčešće koristi u hemiji, jer su vibracione informacije specifične za hemijsku vezu i simetriju molekula. Zbog toga, ramanska spektroskopija ima ulogu „otiska prsta“ u identifikaciji

molekula. U nanotehnologiji, ramanska spektroskopija može da se koristi za analizu nanožica radi boljeg razumevanja njihovog sastava i strukture. Takođe, se može koristiti da se ispita hemijski sastav istorijskih dokumenata i time doprinese znanju socijalnih i ekonomskih uslova vezanih za vreme kada su ti dokumenti nastali [63].

Za merenje Raman spektara na sobnoj temperaturi se koristi spektrometar za Raman spektroskopiju TriVista 557. Kao izvor svetlosti koristi se Ar^+/Kr^+ jonski kontinualni laser na talasnoj dužini od 514.5 nm.

4.3.8. Elektron paramagnetna rezonanca

Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR), takođe poznata kao elektronska spinska rezonancija (ESR), je metoda koja se koristi za proučavanje materijala sa nesparenim elektronima. Spektri EPR nastaju pri prelazima između magnetnih spinskih nivoa elektrona. Ovi prelazi se indukuju apsorpcijom mikrotalasnog zračenja kada se molekuli, koji sadrže nesporene elektrone, nalaze u spoljašnjem magnetnom polju. Princip EPR metode sličan je principu metode nuklearne magnetne rezonance (NMR). Razlika se javlja u vrednostima veličina koje su od značaja za pojavu spektra. Uzrok tome je, što je magnetni moment spina elektrona koji je, zbog male mase elektrona, mnogo veći od magnetnog momenta spina jezgra. Kao posledica toga javlja se mnogo veća energija interakcije sa spoljašnjim magnetnim poljem zbog čega se spektri EPR javljaju u MT oblasti [68]. EPR spektroskopija koristi se u različitim granama biologije, hemije, fizike, za detekciju i identifikaciju slobodnih radikala i paramagnetnih F-centara (F-centar je tip kristalografskog defekta kod koga su anjonske vakancije popunjene sa jednim ili više elektrona, zavisno od naelektrisanja nedostajućeg jona u kristalu) [64]. Hemijski sistemi koji se proučavaju pomoću EPR spektroskopije su polimeri, katalizatori, gume, dugo živeći intermedijeri slobodnih radikala, ugljenik nastao procesom pirolize i hemijski kompleksi sa prelaznim metalima [63].

Za merenje elektron paramagnetne rezonance uzorka korišćen je X-band Magnettech MS300 (Magnettech GmbH, Germany) spektrometar koji radi na frekvenciji od 9,5 GHz. Mikrotalasna snaga 3,16 mW, sa amplitudom modulacije od 0,1 mT. Magnettech g-faktor ZnS: Mn je korišćen kao referentni standard.

4.3.9. Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom

Za merenje magnetnih osobina korišćen je magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (*vibrating sample magnetometer-VSM*, 7397 Lake Shore). Rad magnetometra sa vibrirajućim uzorkom zasniva se na indukciji napona u solenoidu usled oscilatornog kretanja magnetnog uzorka unutar njega [69]. Uređaj je otkriven 1959 godine od strane Simon Fonera [71]. Ova tehnika je manje osetljiva od SQUID magnetometrije. Uzorak je meren na sobnoj temperaturi u magnetnom polju od 15 kOe.

4.3.10. Spektroskopska elipsometrija

Spektroskopska elipsometrija predstavlja optičku tehniku koja meri promenu stanja polarizacije upadne svetlosti nakon refleksije na uzorku ili transmisije kroz njega [71,72]. Do promene polarizacije dolazi usled interakcije svetlosti sa uzorkom, pri čemu ona u opštem slučaju prelazi u eliptično polarizovanu svetlost, odakle i potiče naziv za ovu tehniku, elipsometrija. Elipsometrijskim merenjima moguće je ispitivanje optičkih svojstava različitih vrsta materijala (izolatori, poluprovodnici, metali, superprovodnici, nanomaterijali itd) kao i određivanje osnovnih optičkih konstanti (indeks prelamanja, koeficijent ekstinkcije, koeficijent apsorpcije, dielektrična funkcija, optička provodljivost, energetski procep), a moguće je odrediti i fizičku strukturu posmatranog materijala. Spektroskopska elipsometrija predstavlja nedestruktivnu i bezkontaktnu tehniku koja radi u različitim ambijentalnim uslovima i omogućava kompletnu karakterizaciju materijala [67].

Elipsometrijom se mere dve veličine (elipsometrijski uglovi Ψ i Δ) koje predstavljaju odnos amplituda refleksije i fazni pomak svetlosti s i p komponenti polarizacije svetlosti pri refleksiji od strane uzorka. Pseudodielektrična funkcija, $\langle \varepsilon \rangle$, je dielektrična funkcija koja se može dobiti direktnim merenjem ugla elipsometrije Ψ i Δ . Za analizu uzorka najčešće se koristi tzv. dvofazni model gde svetlost pada na granicu dve površine od kojih je jedna vazduh a druga ispitivani uzorak i u tom slučaju izraz za pseudodielektričnu funkciju, koristeći osnovnu jednačinu elipsometrije, $\rho = \tan(\psi)e^{-i\Delta}$, ima oblik:

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_t = \sin^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \theta_1 \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right] \quad (4.3.14.)$$

gde je: θ_i upadni ugao, tj. ugao na kojem su vršena merenja. Za dobijanje pseudodielektričnih funkcija nanoprahova kod kojih se optičke konstante najčešće određuju dvofaznim modelom se koristi jednačina 5.1.1.

Merenje pseudodielektrične funkcije omogućava određivanje koeficijenta k za BiFeO_3 prah, što je prikazano na slici 5.9. (unutrašnja slika). Za analizu rezultata elipsometrijskih merenja koriste se različiti numerički modeli, pomoću kojih se može odrediti energijski procep ispitivanog materijala. Neki od modela koji se koriste su: Taucov (Tauc), Tauc-Lorencov (Tauc-Lorentz), Kodi-Lorencov (Cody-Lorentz)) aproksimacija harmonijskim oscilatorom (HOA, engl. „harmonic oscillator model”) ili funkcija dielektričnog modela (MDF, engl. „model dielectric function”) [72,73]. Na osnovu optičkih svojstava ispitivanog materijala vrši se izbor odgovarajućeg modela. Za ispitivanje optičkih osobina bizmut ferita korišćen je Taucov model [74]. Zavisnost direktnog energetskog procepa od energije fotona data je izrazom:

$$(\alpha E)^2 = b(E - E_g) \quad (4.3.15.)$$

ge je: E – energija fotona, E_g – energetski procep, b – koeficijent proporcionalan gustini stanja u provodnoj zoni i α – koeficijent apsorpcije. Linearnom ekstrapolacijom αE do nule apsorpcije dobija se vrednost direktnog energetskog procepa.

Elipsometrijski spektri dobijeni su pomoću SOPRA GES-5 elipsometra sa mogućnošću promene upadnog ugla. Uređaj radi u osnovnoj konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom. Kao izvor svetlosti korišćena je ksenonska lampa. Spektar bizmut ferita sniman je u opsegu od 1.5 do 3.5 eV, sa upadnim uglom $\theta_i = 65^\circ$.

4.3.11. SQUID magnetometar

Magnetna merenja su urađena na uređaju Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometar. SQUID magnetometar radi na principu merenja magnetnog fluksa koji prolazi kroz superprovodni prsten koji sadrži Džozefsonov spoj i zbog svoje velike osetljivosti je jedan od standardnih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti ili magnetnog polja [69]. DC magnetna merenja su vršena u funkciji temperature ($T=5-300$ K) u magnetnom polju od 100 Oe. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja merena je na temperaturi od 5 do 300 K u polju od 50 kOe. Magnetne osobine uzorka BiFeO_3 najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određene temperaturske zavisnosti magnetizacije uzorka. Praćenje temperaturske zavisnosti magnetizacije je vršeno u dva režima u odnosu na primenjeno magnetno polje. U prvom slučaju uzorak je hlađen do 5 K bez polja, tzv. ZFC režim (*zero field cooled*), a zatim je magnetizacija merena pri zagrevanju uzorka do temperature od 300 K u prisustvu magnetnog polja. U drugom slučaju se uzorak hladi u prisustvu magnetnog polja od sobne temperature do temperature od

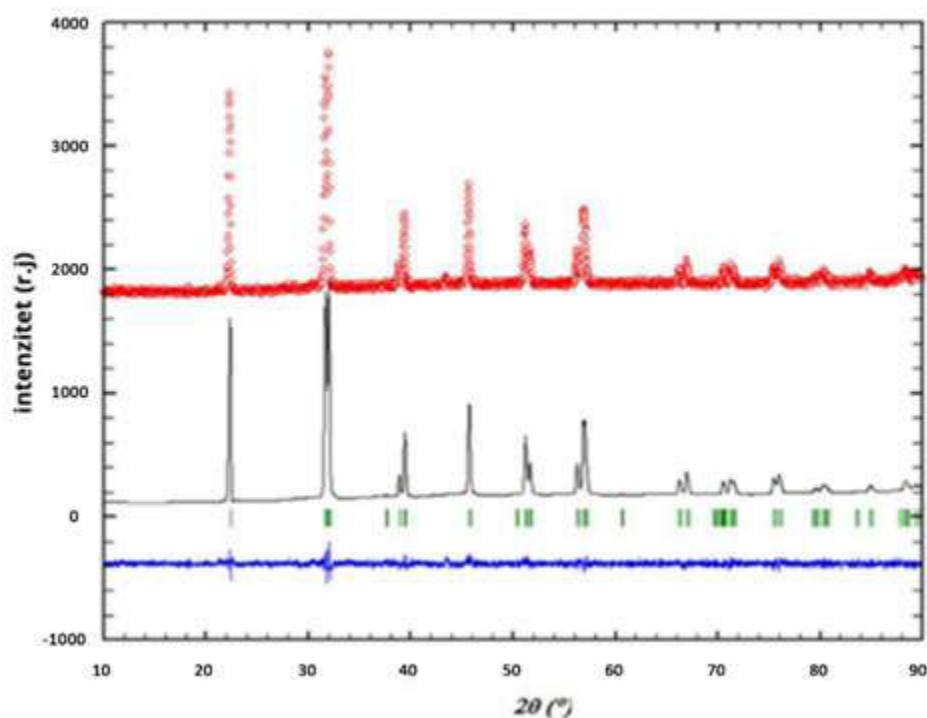
5 K i meri se magnetizacija pri zagrevanju do 300 K u istom magnetnom polju tzv. FC režim (*field cooled*) (slika 5.12).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Rezultati i diskusija eksperimentalnih metoda za karakterizaciju materijala

5.1.1. Rendgenska difraktometrija praha i Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza BiFeO_3

Ritveldova metoda utalnjanja primenjena je na sintetisani bizmut ferit. Kao polazni strukturni model korišćeni su podaci Palewicz-a [74]. Na slici 5.1. prikazan je Ritveldov dijagram bizmut ferita nakon završenog postupka utalnjanja. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se svi difrakcioni maksimumi mogu pripisati monofaznom romboedarskom BiFeO_3 koji kristališe u prostornoj grupi $R3c$ (br. 161). Parametri jedinične ćelije bizmut ferita i pozicije atoma, koordinacionih brojeva Bi^{3+} i Fe^{3+} kao i Bi-O i Fe-O udaljenost su dati u Tabeli 5.1. Utačnjena struktura i mikrostrukturni parametri pokazuju da je veličina kristalita nanometarskih dimenzija, od oko 30 nm. Vrednosti koje su dobijene za R faktor su dobar pokazatelj za ispravno sprovedeno utalnjanje što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima, gde je ova ravnotežna faza nazvana α - BiFeO_3 [3,7,10,74-75].

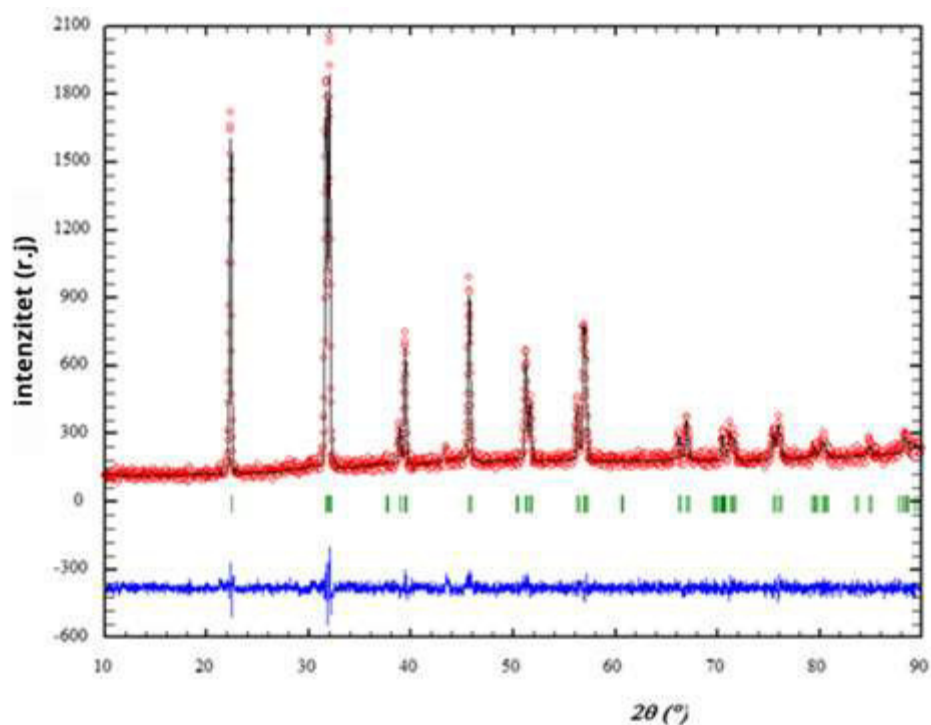


Slika 5.1. Rendgenski difraktogram BiFeO_3 nakon utalnjanja Ritveldovom metodom: crvena linija - eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija - izračunate vrednosti; plava linija - razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija.

Tabela 5.1. Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i pozicije atoma α - BiFeO₃, strukturni i mikrostrukturni parametri bizmut ferita dobijeni na osnovu difrakcije X-zračenja na bizmut feritu i posle utučnjavanja Ritveldovom metodom. Bi³⁺ i Fe³⁺ koordinacioni broj i Bi-O i Fe-O udaljenost u BiFeO₃.

Strukturni parametri		Vrednost			
Prostorna grupa		<i>R3c</i> (no.161)			
Parametri ćelije		$a = b = 5.5870$ (7) Å			
		$c = 13.8898$ (2) Å			
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			
Veličina kristalita (nm)		29.3			
Mikronaprezanja (%)		0.25			
Faktori slaganja		$R_{wp} = 7.08$			
		$R_p = 5.5$			
		$R_{exp} = 5.55$			
		$\chi^2 = 1.6273$			
Element	x	y	z	Okupacije	Temperaturni faktor
Bi	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.024
Fe	0.0000	0.0000	0.221(4)	1.000	0.658
O	0.447(3)	0.018(3)	0.953(6)	1.000	1.042
Modifikacija	Prostorna grupa	Udaljenost Bi-O	Bi ³⁺ KB i srednje rastojanje	Udaljenost Fe-O	Fe ³⁺ KB i srednje rastojanje
α -BiFeO ₃	<i>R3c</i>	3 x 2,339(1) 3 x 2,433(2)	6 2,386(2)	3 x 1,967(1) 3 x 2,0937(1)	6 2,0302(2)

Na slici 5.2. je dat difraktogram sa karakterističnim difrakcionim maksimumima za BiFeO₃ sintetisan hidrotermalnom metodom sa 8M KOH, zagrevan na temperaturi od $T=800^\circ\text{C}$ 2 sata. Rezultati Ritveldovog utučnjavanja za sve posmatrane sisteme su dati u Tabeli 5.2.



Slika 5.2. Rendgenski difraktogram BiFeO_3 na $800\text{ }^\circ\text{C}$ nakon utajavanja Ritveldovom metodom: crvena linija - eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija - izračunate vrednosti; plava linija - razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija.

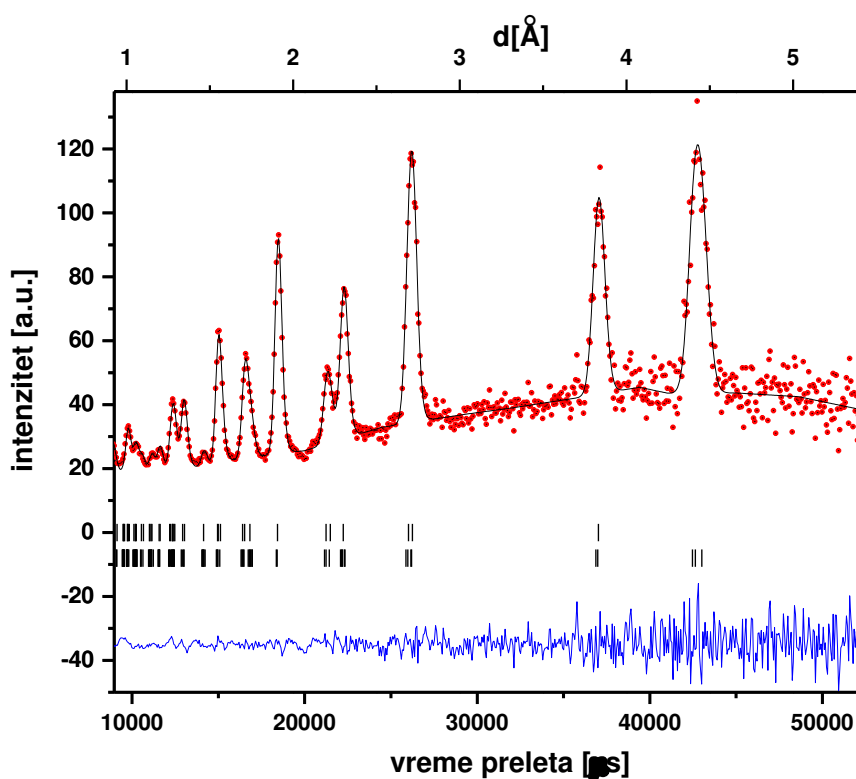
Tabela 5 2. Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i veličina kristalita BiFeO_3 i BiFeO_3 na $800\text{ }^\circ\text{C}$ dobijeni na osnovu difrakcije X-zračenja na bizmut feritu i posle utajavanja Ritveldovom metodom [76].

Prostorna grupa Uzorak	$R3c$ BFO	$R3c$ BFO $800\text{ }^\circ\text{C}$
Parametri ćelije (Å)	$a = 5.5870 (7)\text{ Å}$ $b = 5.5870 (7)\text{ Å}$ $c = 13.8898 (2)\text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = 5.5839(2)$ $b = 5.5839(2)$ $c = 13.8809(6)$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$
Veličina kristalita (nm)	29.3	52

5.1.2. Neutronska difrakcija - Metod vremena preleta (TOF metod)

Za analizu difrakcionih podataka dobijenih TOF eksperimenta na polikristalnom uzorku BiFeO_3 korišćen je Ritveldov metod utučnjavanja kristalne i magnetne strukture koji je izveden pomoću programa Fullprof [62].

BiFeO_3 je razmatran kao dvofazni sistem kod kojeg jedna faza predstavlja njegovu kristalnu, a druga magnetnu strukturu. „Kristalna faza“ je utučnjena u 161. romboedarskoj prostornoj grupi $R3c$ sa heksaedarskom elementarnom ćelijom (tzv. setovanje sa heksagonalnim osama). Za utučnjavanje „magnetne faze“ korišćena je ista elementarna ćelija i tokom utučnjavanja svi strukturni parametri (frakcione koordinate, parametri ćelije, okupacije, ...) za kristalnu i magnetnu fazu bili su vezani i identični. Potrebno je napomenuti da se u strukturnom motivu magnetne faze nalazio samo Fe - jon kao jedini magnetni jon u BiFeO_3 . Za generisanje (h k l) refleksija magnetne faze korišćena je prostorna grupa P-1. Ovo se obično radi da bi se obezbedilo uračunavanje svih potencijalno mogućih refleksija za različita magnetna uređenja. Na slici 5.3. je prikazan difraktogram bizmut ferita nakon utučnjavanja Ritveldovom metodom.



Slika 5.3. Difraktogram prahe bizmut ferita: crvena linija - eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija - izračunate vrednosti; plava linija - razlika.

Analiza difraktograma kao i strukturno utačnjavanje pokazali su da je ispitivani prah bizmut ferita monofazan i da kristališe u prostornoj grupi $R3c$ što se slaže sa rezultatima rendgenske difrakcije. Magnetna struktura bizmut ferita ima antiferomagnetno uređenje G-tipa, a na to ukazuje prisustvo čistog magnetnog pika na oko 4.5 Å. Rezultati ovoga rada su u saglasnosti sa rezultatima iz literature [77]. Frakcione koordinate jona prisutnih u elementarnoj ćeliji i odgovarajuća projekcija magnetnih momenata u tim položajima dati su u Tabelama 5.3. i 5.4.

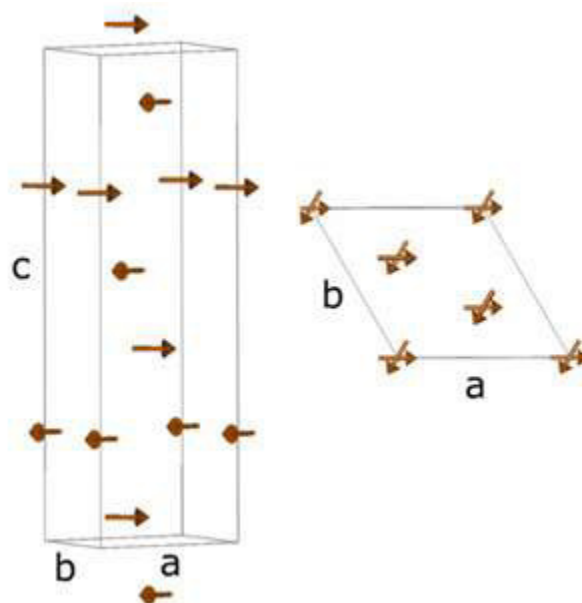
Tabela 5.3. Frakcione koordinate prisutnih jona u elementarnoj ćeliji.

Element	x	y	z	Occ	B (Å ²)
Bi	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	1	0.2
Fe	0.00000(0)	0.00000(0)	0.22080(0)	1	0.5
O	0.44600(0)	0.01740(0)	0.95170(0)	3	1.0

Tabela 5.4. Frakcione koordinate i odgovarajuća projekcija magnetnih momenata u tim pozicijama.

Atomi	x	y	z	Mx	My	Mz	Occ	B (Å ²)
Fe 1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.22080(0)	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.500
Fe 2	0.66667(0)	0.33333(0)	0.55416(0)	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.703
Fe 3	0.33333(0)	0.66667(0)	0.88749(0)	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.703
Fe 4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.72082(0)	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.703
Fe 5	0.66667(0)	0.33333(0)	0.05416(0)	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.703
Fe 6	0.33333(0)	0.66667(0)	0.38749(0)	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	1.000(0)	0.703

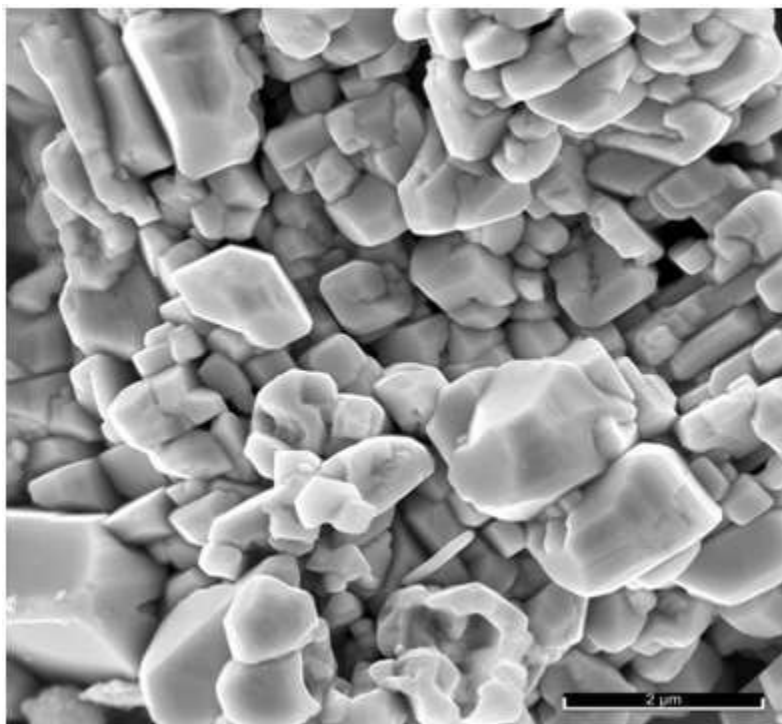
Na slici 5.4. je prikazano uređenje magnetnih momenata Fe - jona. Kao što se vidi sa slike magnetni momenti u kristalnim ravnima $z = \text{const}$ uređeni su paralelno naizmenično menjajući pravac od $[1\ 0\ 0]$ do $[-1, -1, 0]$ pri prelasku od jedne do druge $z = \text{const}$ ravni.



Slika 5.4. Uređenje magnetnih momenata Fe – jona.

5.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Efekat termičkog tretmana na morfologiju BiFeO_3 sintetisanog postupkom hidrotermalne sinteze analiziran je skenirajućim elektronskim mikroskopom. Na slici 5.5. je prikazan snimak površine uzorka BiFeO_3 sintetisanog na $200\text{ }^\circ\text{C}$. Sa slike se može videti da sintetisani prah sadrži čestice pravilnog poliedarskog oblika. Veličina čestica je oko 300 nm . Eksperimentalna metoda koja je odabrana za sintezu materijala uzrok je aglomeracije praha. Na slici 5.5. mogu da se zapaze i čestice pravilnog teseralnog oblika. Rast velikih teseralnih zrna (donji desni ugao u okviru SEM - slike na slici 5.5.) obično se javlja pri hidrotermalnoj metodi sinteze [19]. Na slici 5.5. se ne vidi prisustvo izduženih i kružnih čestica, tako da se može pretpostaviti da je energija koja se predaje sistemu sasvim dovoljna za pravilan rast BFO faze. Stoga se može zaključiti da u toku sinteze BiFeO_3 , temperatura koja se prati i održava u sistemu ne dovodi do narušavanja ravnoteže u sistemu.



Slika 5.5. SEM mikrografija BiFeO_3 sintetisanog sa 8M KOH na 200 ° C.

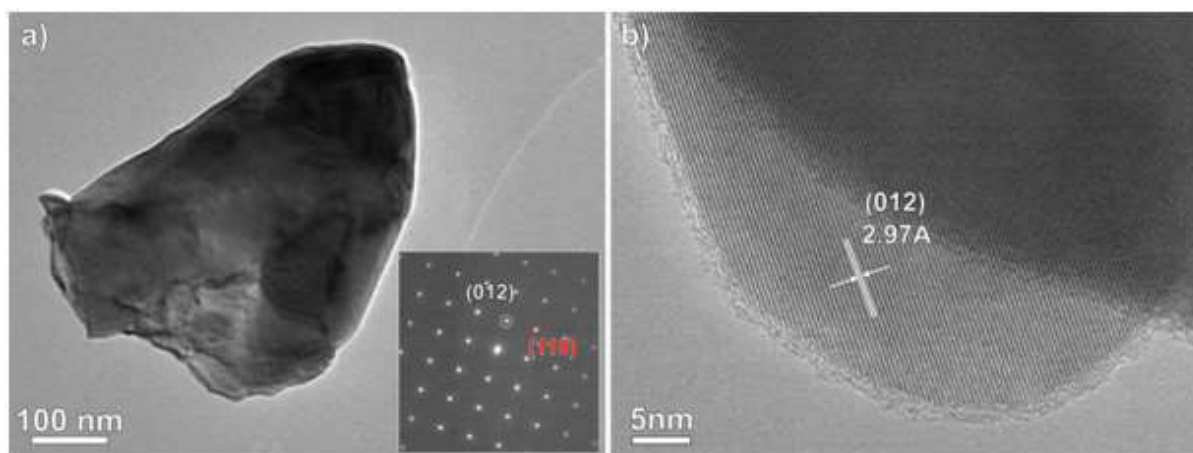
5.1.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Veličina čestica BiFeO_3 ispitivana je pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). TEM slika praha prikazana je na slici 5.6. Takođe je urađena i elektronska difrakcija sa odabrane površine. Ovom metodom je dobijena šema elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED) jednog zrna. Ova analiza je ukazala na prisustvo jasnih difrakcionih tačaka koje su tipične za monokristale (prilog na slici 5.6. a).

Na osnovu rezultata sa slike 5.6. a, može se videti da je zrno uzorka veoma dobro iskristalisalo sa jasno ne-fragmentisanim kristalnim površinama. Analize sa HRTEM-om (slika 5.6. b) pojedinačnog zrna potvrđuju postojanje ultra-fine kristalne strukture, sa međupljosnim rastojanjem od 2.97 \AA ($d = 2.97 \text{ \AA}$), što odgovara kristalnoj ravni (012). Primećena karakteristika omogućava da se na najefikasniji način smanji nečistoća faze i poboljša magnetno-električna sprega konstantnim stvaranjem napreznja kristalne rešetke, kao posledica neslaganja u radijusima jona “domaćina” sa jonima koji učestvuju u supstituciji.

Treba napomenuti da su refleksije na elektronskoj difrakciji na odabranoj površini uzorka jasno definisane i odgovaraju romboedarskoj strukturi BiFeO_3 . Ovi rezultati se dobro slažu sa rezultatima dobijenim za nanočestični BiFeO_3 , dobijen “mokrom hemijskom tehnikom” [78, 79]. HRTEM slika (slika 5.6. (b)) pokazuje monokliničnu prirodu čestica i

postojanje “twin stacking faults-a” (strukturni nedostaci kod dvoslojnog nakupljanja atoma – defekt “nabora”) u sintetizovanom nanočestičnom uzorku. Identifikovanje kristalografske greške “nabora” može povećati magnetne osobine ispitivanih čestica. Može se reći da je pojava greške “nabora” odgovorna za relaksaciju naprezanja rešetke u slučaju finih čestica, pa na taj način utiče na magnetno-elastičnu energiju. Primenom više radne temperature mogu se dobiti veća zrna i time oštrije monokristalne SAED slike, kao što je prikazano na slici 5.6. a.

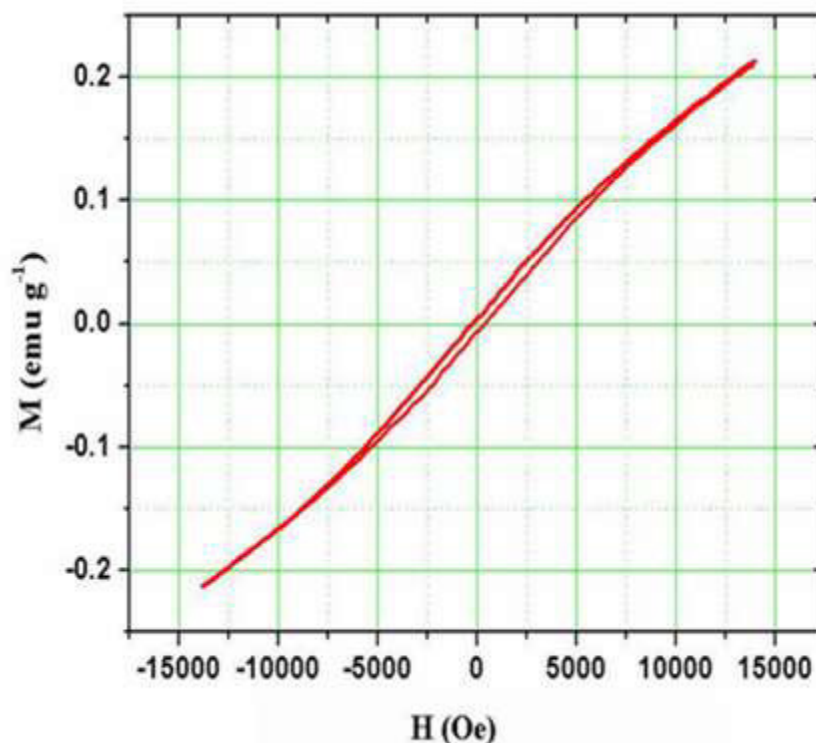


Slika 5.6. TEM mikrografi BiFeO_3 (prilog- SAED jednog zrna a) i HRTEM slika sa karakterističnim d -rastojanjem b).

5.1.5. Analiza rezultata dobijenih metodom magnetometra sa vibrirajućim uzorkom (VSM)

Na slici 5.7. prikazana je histerezisna kriva (M-H) za BiFeO_3 , odnosno histerezis (“petlja”) magnetizacije u funkciji magnetnog polja. Histerezis koji je dobijen na sobnoj temperaturi i pri primeni magnetnog polja od 15 kOe, pokazuje tipično feromagnetno ponašanje. Uočena “petlja” pokazuje normalnu (“konačnu”) magnetizaciju sa aktuelnim magnetnim poljem praćenu vertikalnom asimetrijom i vidljivom magnetizacijom zasićenja. Ovakvo ponašanje može biti rezultat ravnomerne raspodele veličine čestica, kao i naprezanja kristalne rešetke izazvanog prisustvom velikog broja površinskih atoma malih radijusa. Histerezisna (M-H) kriva pokazuje magnetno ponašanje monofaznog materijala i ona nije linearna, što je karakteristično za “rasuti” materijal. Magnetizacija bi trebalo da ima gotovo linearno ponašanje sa spoljašnjim magnetnim poljem na povišenoj temperaturi (oko 600°C), što bi značilo da je uzorak izgubio feromagnetno ponašanje. Ovaj fenomen bi se mogao očekivati u slučaju velikih kristala ($> 62\text{ nm}$) [80], pri čemu bi se histerezisna petlja izgubila. Ovakvo ponašanje nije bilo primećeno u ispitivanom uzorku.

Iz literature je poznato da dodavanje magnetno aktivnog Tb^{3+} jona (koji ima radijus manji od Bi^{3+} jona) dovodi do pojave velike distorzije u kristalnoj strukturi, a što ima za posledicu potiskivanje spiralne spin modulacije u $BiFeO_3$ [81, 82]. U tom slučaju cikloidni spin Tb^{3+} biva narušen u strukturnoj transformaciji iz romboedarske u ortorombičnu strukturu. Treba napomenuti da nanočestice $BiFeO_3$ mogu biti modelovane superpozicijom jednog anti-feromagnetnog jezgra i prisutne feromagnetne površine. Kao rezultat toga, feromagnetizmu doprinosi povećanje nekompensovane spinske površine u funkciji smanjenja veličine čestica.

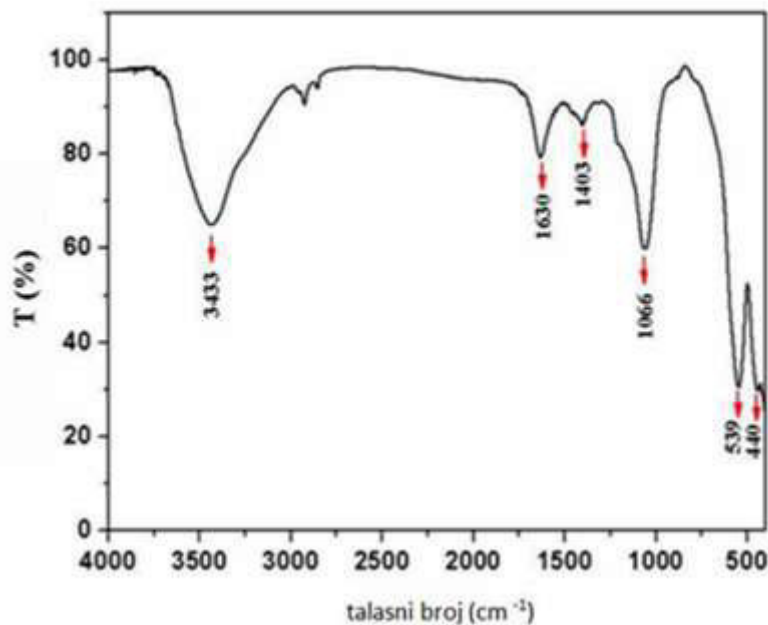


Slika 5.7. VSM $BiFeO_3$ na sobnoj temperaturi i magnetnom polju od 15 kOe.

5.1.6. Infracrvena spektroskopija sa Furije-ovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektar $BiFeO_3$ dobijenog hidrotermalnom reakcijom na temperaturi od 200 °C je snimljen u oblasti od 400 do 4000 cm^{-1} i prikazan je na slici 5.8. Trake koji se nalaze na 440 i 539 cm^{-1} potiču od Fe-O istežućih vibracija i Fe-O savijajućih vibracija. Pojava ovih traka u FTIR spektru bizmut ferita potvrđuje prisustvo $[FeO_6]$ oktaedara u perovskitima [83]. Traka koja se nalazi na 1066 cm^{-1} može da se pripíše Bi-O vibraciji [84]. Široka traka u oblasti od 3000 do 3600 cm^{-1} potiče od asimetričnih i simetričnih istežanja u slučaju H_2O kao i OH^- grupa, dok traka na 1630 cm^{-1} odgovara savijajućoj vibraciji vode [85]. Traka na 1403 cm^{-1} potiče od zaostalih nitrata u uzorku [86]. Pojava ovih traka u spektru bizmut ferita ukazuje na postojanje vode i zato je potrebno zagrejati uzorak da bi se voda odstranila. Poznato je da hidroksilacija

metalnog jona i de-protonizacija mogu biti ubrzani povećanjem temperature rastvora ili pak pritiska [87].



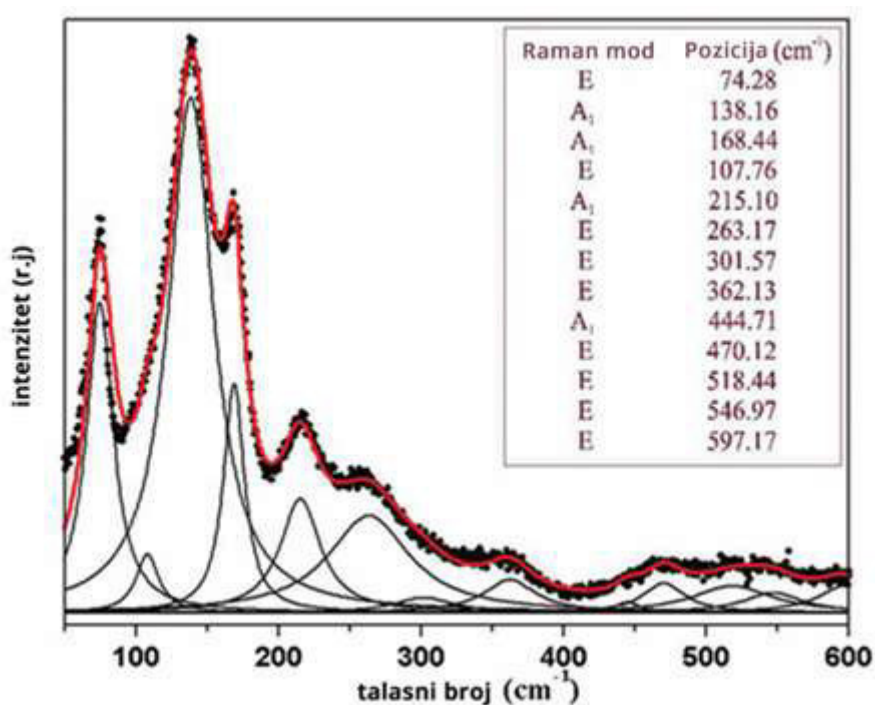
Slika 5.8. FTIR spektar BiFeO_3 praha.

5.1.6. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektar je snimljen u spektralnom opsegu od 50 do 600 cm^{-1} . Pozicije Ramanovih traka su “podešavane” Lorentz-ovim profilima, pozicije svakog Ramanovog “moda” su date u prilogu unutar slike 5.9. u desnom gornjem uglu. Položaji Ramanovih “modova” su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [88]. Traka na 138,16 cm^{-1} odgovara prvom normalnom modu A_1 za romboedarski BiFeO_3 sistem. Proračuni su pokazali da najdominantnija konstantna sila za drugi A_2 mod u BiFeO_3 sistemu može da se pripíše Bi-O_1 interakciji ukazujući na veću važnost Bi-O veze na optički model fonona u poređenju sa Fe-O vezom. Smanjenje intenziteta trake A_1 na 138,16 cm^{-1} može biti pokazatelj suzbijanja doprinosa Bi-O_1 vibracionog moda, što se može opisati većim učešćem magnetnih, ferroelektričnih i strukturnih parametara. Ovo je posledica distorzije kristalne rešetke u sintetisanom BiFeO_3 sistemu. Smanjenje intenziteta trake na 138,16 cm^{-1} se poklapa sa pojavom spontane magnetizacije i izgledom histerezisa.

Određen je odnos intenziteta dve karakteristične trake: (na 138,16 cm^{-1} (A_a) i na 168,44 cm^{-1} (B_b)) koje odgovaraju A_1 modu. Utvrđeno je da opadajuće ponašanje u odnosima intenziteta I_{A_a} / I_{B_b} može biti tumačeno postojanjem čestica BiFeO_3 manjih od 62 nm, što je u

saglasnosti sa magnetnim osobinama sistema. Čestice BiFeO_3 praha ($< 62\text{nm}$) pokazuju značajan histerezis koji potiče od narušavanja helikoidnog rasporeda i nemogućnosti potpune rotacije spina duž anti-feromagnetne ose, što dovodi do porasta magnetizacije. U ramanskom spektru na slici 5.9. najintenzivnija je traka na $74,28\text{ cm}^{-1}$ (E-mod), koja potvrđuje FE (fero-električnu) prirodu BiFeO_3 i povezana je sa “pokretljivošću” Bi-O koju kontroliše dielektrična konstanta [89]. Ramanova traka na $74,28\text{ cm}^{-1}$ predstavlja jednu od najintenzivnijih traka i očekivalo bi se da će se njen intenzitet menjati sa promenom temperature. Međutim, ovaj nedostatak može ukazati na “sprezanje” feromagnetnih osobina i pobuđivanje spina pridruženog magnetnom cikloidu za sve čestice koje su manje od 62 nm [90].



Slika 5.9. Ramanski spektar BiFeO_3 sintetisanog hidrotermalnom metodom (tačke) i spektar “podešen” korišćenjem Lorentz-ovog profila (linija); pozicije Ramanovih modova su u prilogu unutar slike

Svih 13 Ramanskih modova u Ramanovom spektru mogu da pokazuju male razlike koje se odnose na njihove pozicije, u zavisnosti od veličine čestica, eventualnih promena u vezivanju kiseonika i prisutne strukturne neuređenosti [91, 92].

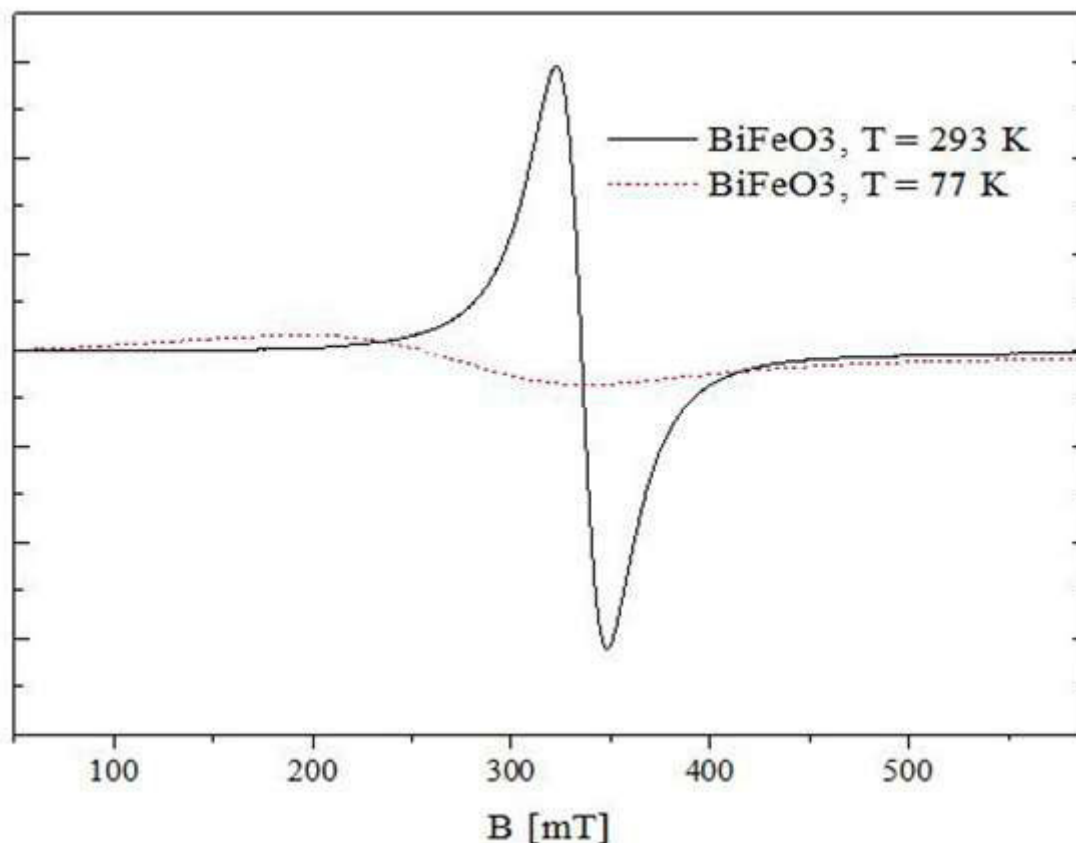
5.1.8. Elektron paramagnetna rezonanca (EPR)

EPR spektar BiFeO_3 praha na 77 i 293 K dat je na slici 5.10. Intenzitet EPR linije je veći i linija je znatno oštija na 293 K, nego na 77 K. Intenzitet EPR linije na sobnoj temperaturi ne pokazuje saturaciju sa porastom primenjenog polja, za razliku od EPR linije na LN

temperaturi, koja ima saturaciju. Opadanje intenziteta i jačine rezonantnog polja, kao i povećanje širine linija sa opadanjem temperature je znak super-paramagnetnog ponašanja. Rezonantno polje je niže (g -vrednost je veća) na LN temperaturi zbog opadanja unutrašnjeg polja. Promena g vrednosti (imajući u vidu vrednosti povezane sa slobodnim elektronom, $\Delta g = 0,47$) je proporcionalna izrazu $(D/J) \cdot g$, gde je D veličina Dzyaloshinskii-Moriya-onog vektora, dok J predstavlja konstantu.

EPR linija na sobnoj temperaturi je jaka, sa vrednošću $g = 2,0195 \pm 0,0005$, pri čemu širina linije, $\Delta H_{PP} = 26 \pm 0,5$ mT, može biti opisana jednom Lorentz-ovom linijom. Takva jedna linija opisuje Fe^{3+} jone u oktaedarskom okruženju. Ovaj rezultat se može pripisati Fe jonima i može biti povezan sa rezonantnom apsorpcijom u cikloidnoj spin strukturi i defektom koji je prouzrokovan slobodnim spinom. Na EPR spektru bizmut ferita nije uočena apsorpciona “separacija” jer u slučaju Fe-jona nema promena u magnetnom okruženju nesparenih elektrona. Evidentno je da ne postoji bilo kakav znak pojave EPR linije na $g \sim 4$ (gde je teorijski g faktor izražen u spin Hamiltonijanima), što je karakteristika Fe-jona u strukturnom okruženju sa nižom simetrijom (tetragonalno koordinirani Fe joni), što je karakteristika za izolovani magnetni sistem sa visokom vrednošću spina Fe^{3+} ($s = 5/2$), a što odgovara “defektnom” strukturnom kompleksu (na primer $(Fe_{Fe^{3+}}^{2+} - V_0^{**})$ “defektu” dipola)). Prelaz između sobne temperature i LN temperature i promena intenziteta EPR linije može biti rezultat spin pre-orijentacije, što se odražava na lokalizovanje elektronske “šarže” na nižim temperaturama kao i na termalno-aktiviranu “skok-indukovanu” feromagnetnu interakciju. Moguće objašnjenje posmatranog EPR spektra podrazumevalo bi elektrone “zarobljene” u vakacionim položajima, a na to ukazuje i dobijena g vrednost koja je nešto veća od 2 (2.0195). Nastajanje $Fe^{3+}-O_V$ defekta može biti podstaknuto na povišenim temperaturama, što je praćeno stvaranjem trovalentnog jona gvožđa, koji obezbeđuje lokalne $3d$ momente. Ovi lokalni momenti su odgovorni za feromagnetno ponašanje. Navedeni rezultati su pokazali mogućnost stabilizacije perovskitne strukture, pri čemu se u $BiFeO_3$ uzorku može proizvesti feromagnetizam na sobnoj temperaturi.

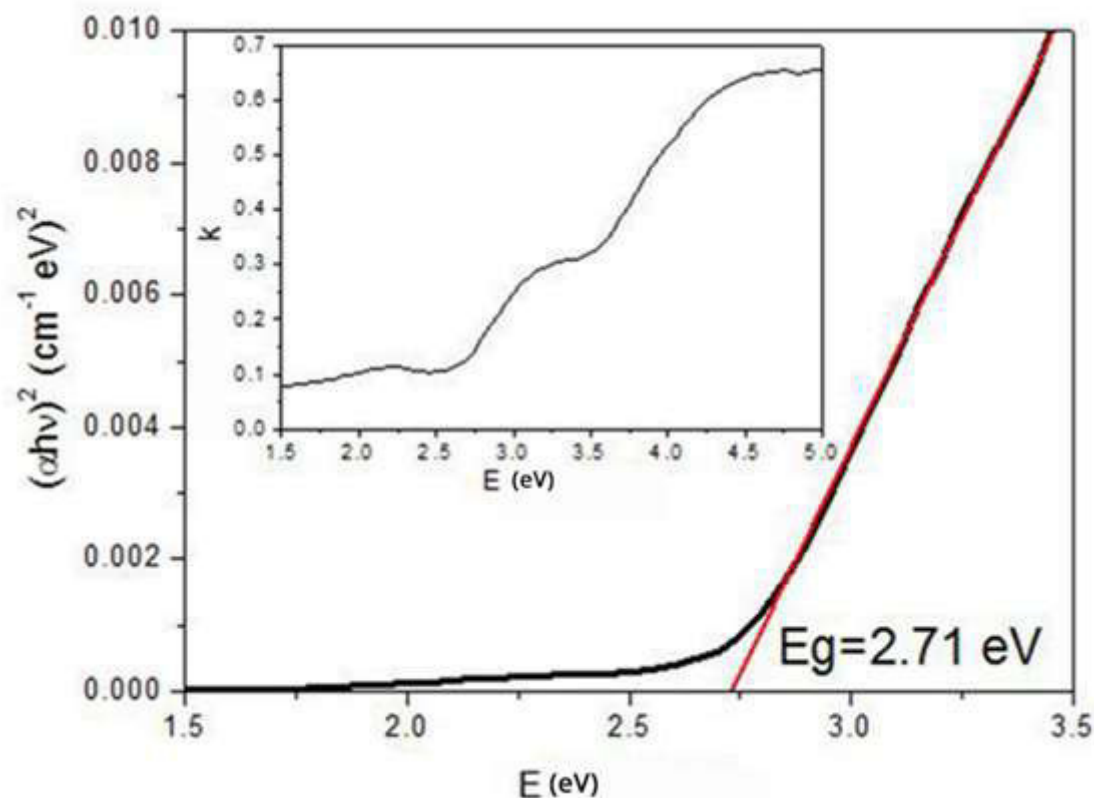
Metalni joni se mogu nasumično preraspodeliti preko oktaedarskog strukturnog rasporeda u centriranu teseralnu elementarnu ćeliju. Paraelektrična faza u $BiFeO_3$ ne poprima teseralnu perovskitnu strukturu, koja može biti rezultat energetske razlike između tipične teseralne strukture i ravnotežne fero-električne $R3c$ strukture [93].



Slika 5.10. EPR spektar meren na $T=293$ K i $T=77$ K.

5.1.9. Elipsometrijska spektroskopija

Optička svojstva sintetisanog bizmut ferita proučavana su metodom spektroskopske elipsometrije. Literaturni podaci pokazuju da bizmut ferit ima energetski procep (“band gap”) oko 2.77 eV [94]. Numeričko modelovanje eksperimentalnog spektra bizmut ferita na osnovu Tauc-ovog modela dato je na slici 5.11. Tauc-ov model je korišćen da bi se dobio energetski procep. Na slici 5.11. je prikazan dijagram zavisnosti $(\alpha E)^2$ od energije fotona, gde α predstavlja apsorpcioni koeficijent ($\alpha=4\pi k/\lambda$), dok je E - energija fotona. Linearnom ekstrapolacijom $(\alpha E)^2$ u zavisnosti od nulte vrednosti apsorpcije dobija se vrednost energetskog procepa, kao što je prikazano na slici 5.11. Dobijeni rezultat za energetski procep 2.71 eV se dobro slaže sa podacima iz literature [94].



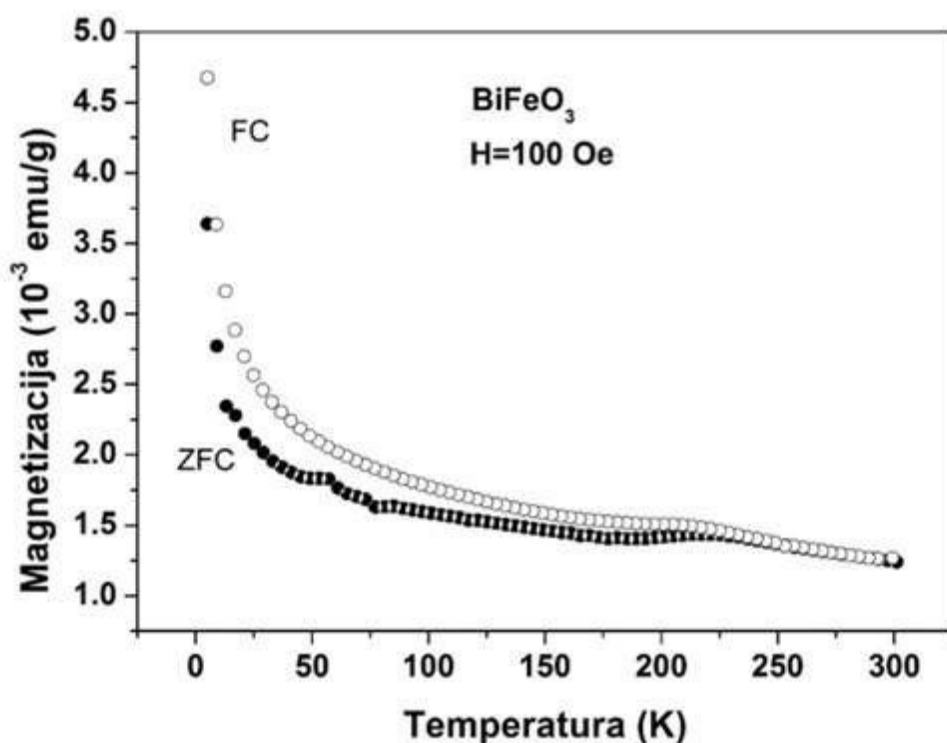
Slika 5.11. *Određivanje energetskega procepa BiFeO_3 , na osnovu Tauc-ovog modela. Unutar slike je prikazan koeficijent (n, k) bizmut ferita dobijenog primenom elipsometrije.*

5.1.10. SQUID analiza

U cilju karakterizacije magnetnih osobina bizmut ferita na *Quantum Design XL-5* SQUID magnetometru je izvršeno merenje magnetizacije u opsegu temperatura od 5 do 300 K, u polju jačine 100 Oe i merenje zavisnosti magnetizacije od jačine magnetnog polja u intervalu $-50000 \text{ Oe} \leq H \leq +50000 \text{ Oe}$.

Rezultati merenja su prikazani na slici 5.12. i mogu se videti dve krive, ZFC i FC, kao i da sistem na $T_N=220 \text{ K}$ pokazuje izraženi maksimum, koji se može pripisati faznom prelazu iz antiferomagneta u paramagnetik (Neel temperatura). Ova temperatura je zbog nanometrijskih dimenzija čestica znatno niža od temperature poznate za masivne uzorke ($T_N=651 \text{ K}$) [95]. Ispod Neel-ove temperature ZFC i FC krive su razdvojene i magnetizacija za obe naglo raste sa opadanjem temperature ispod 25 K. Slično ponašanje je uočeno i kod drugih uzoraka bizmut ferita koji su dobijeni drugim metodama sinteze [86, 96] i može se objasniti malim prisustvom paramagnetnih Fe^{3+} jona. Ovi joni verovatno pripadaju maloj količini $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ faze koja se formira u toku sinteze bizmut ferita. Na $T=50 \text{ K}$, ZFC kriva pokazuje

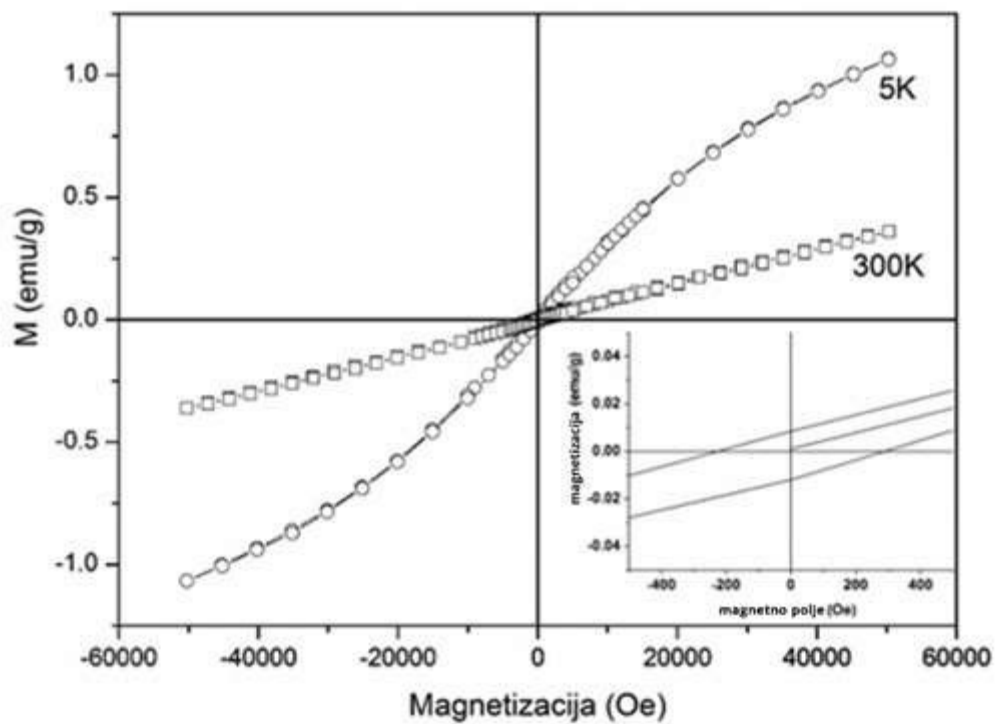
maksimum, koji predstavlja prelaz u fazu super-spinskog stakla. Slično ponašanje je uočeno i kod dopiranih i nedopiranih nanočestica BiFeO_3 [97].



Slika 5.12. Zavisnost magnetizacije od temperature za BiFeO_3 .

Promena magnetizacije u funkciji magnetnog polja M-H kriva na 5K i na 300K je prikazana na slici 5.13. M(H) kriva pokazuje slabo izražen histerezis, bez dostizanja saturacije do vrednosti jačine magnetnog polja od 5T, što je znak antiferomagnetnog ponašanja uzorka bizmut ferita. Međutim, malo koercitivno polje od oko 300 Oe, prikazano unutar slike 5.13., govori u prilog slabog feromagnetnog ponašanja bizmut ferita. Primećeno je da se ovaj feromagnetni doprinos javlja kod sitnijih čestica BiFeO_3 i da pokazuje karakterističnu cikloidalno-spiralnu magnetnu strukturu [86, 98]. Ta struktura ima period dugodometnog uređenja magnetnih momenata od 62 nm, tako da sve manje čestice imaju nekompenzovane magnetne momente, tj. mali feromagnetni doprinos.

Na sobnoj temperature kriva magnetizacije u funkciji magnetnog polja je linearna i $M(5T) = 0,36 \text{ emu/g}$ ($0,02 \mu_B/\text{f.u.}$), što je u skladu sa podacima iz literature za BiFeO_3 nanočestice sličnog prečnika [86].



Slika 5.13. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja na temperaturi 5 K i 298 K. Unutar slike, detalji ponašanja M-H na 5 K.

5.2. Rezultati teorijskih metoda za proučavanje materijala

5.2.1. Predviđanje i modelovanje struktura u BiFeO_3 sistemu

5.2.1.1. Eksperimentalna i niskotemperaturne faze BiFeO_3

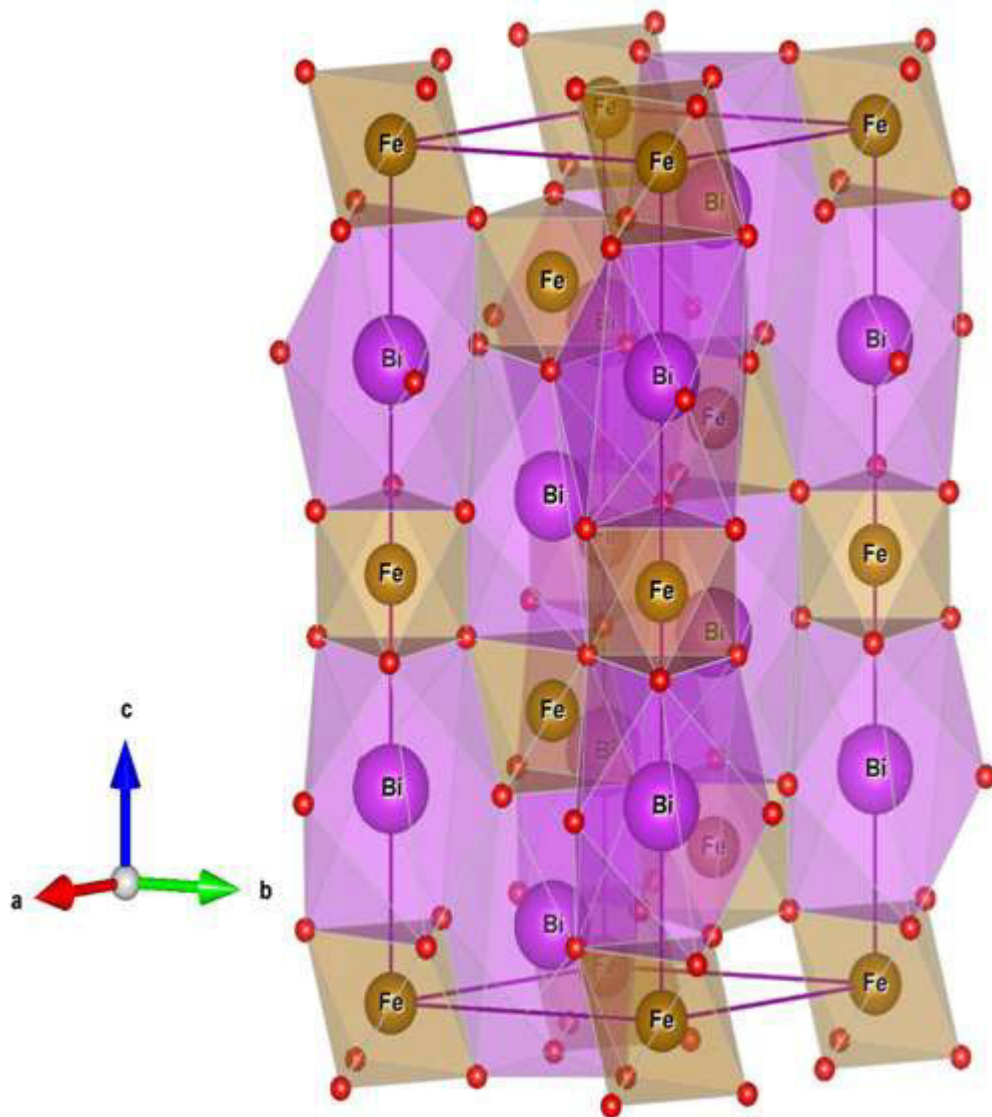
Pored eksperimentalno potvrđene perovskitske strukture α - BiFeO_3 (tabela 5.1.), SPuDS program je iskorišćen za dobijanje 11 novih perovskitskih struktura koje će u daljem tekstu biti obeležene kao BiFeO_3 - (1), BiFeO_3 - (2), BiFeO_3 - (3), BiFeO_3 - (4), BiFeO_3 - (5), BiFeO_3 - (6), BiFeO_3 - (7), BiFeO_3 - (8), BiFeO_3 - (9), BiFeO_3 - (10) i BiFeO_3 - (11). Ove strukture kristališu u različitim prostornim grupama i raspoređene su prema njihovim globalnim indeksima nestabilnosti (GII) (Tabela 5.5.). Rezultati u tabeli 5.5. pokazuju da je najstabilnija BiFeO_3 - (1), perovskitska struktura, koja najviše odgovara eksperimentalno dobijenoj strukturi. Struktura BiFeO_3 - (1) kristališe u prostornoj grupi $R\bar{3}c$, sa globalnim indeksom nestabilnosti $\text{GII}=0,00047$ (Tabela 5.3). Iz tabele 5.5. se može primetiti da sa porastom broja strukturnih kandidata opada stabilnost struktura, tako da je na osnovu proračuna najnestabilnija teseralna $Pm\bar{3}m$ struktura, odnosno BiFeO_3 - (11) sa $\text{GII}=0,74669$.

Prema podacima iz literature, poznato je da na oko 825°C dolazi do prvog faznog prelaza iz α - BiFeO_3 faze u visokotemperaturnu, β - BiFeO_3 fazu [3,7,109]. Iako postoje određene nejasnoće oko određivanja simetrije β - BiFeO_3 faze [3, 6, 18], poznato je da na visokoj temperaturi dolazi do $\alpha \rightarrow \beta$ faznog prelaza, kada se menjaju osobine BiFeO_3 i materijal prelazi iz feroelektrika u paraelektrik.

Tabela 5.5. Sistemi naginjanja, njima odgovarajuće prostorne grupe i globalni indeks nestabilnosti GII (a.u.) 11 modifikacija BiFeO₃ izračunatih pomoću SPuDSa.

Strukturna modifikacija	Prostorna grupa	Simbol sistema	GII (a.u.)
BiFeO ₃ - (1)	$\bar{R}3c$	$a^-a^-a^-$	0.00047
BiFeO ₃ - (2)	<i>Pnma</i>	$a^-b^+a^-$	0.01123
BiFeO ₃ - (3)	<i>Imma</i>	$a^0b^-b^-$	0.01592
BiFeO ₃ - (4)	<i>P4/mbm</i>	$a^0a^0c^-$	0.09595
BiFeO ₃ - (5)	<i>I4/mcm</i>	$a^0a^0c^-$	0.09595
BiFeO ₃ - (6)	<i>P4₂/nmc</i>	$a^+a^+c^-$	0.09783
BiFeO ₃ - (7)	<i>C₂/c</i>	$a^-b^-b^-$	0.15273
BiFeO ₃ - (8)	<i>Cmcm</i>	$a^+b^0c^-$	0.17060
BiFeO ₃ - (9)	$\bar{I}m\bar{3}$	$a^+a^+a^+$	0.24293
BiFeO ₃ - (10)	<i>I4/mmm</i>	$a^0b^+b^+$	0.27773
BiFeO ₃ - (11)	$\bar{P}m\bar{3}m$	$a^0a^0a^0$	0.74669

Najnoviji eksperimentalni [18, 100, 101] i teorijski [102] rezultati ukazuju na visokotemperaturnu romboedarsku modifikaciju BiFeO₃ koja kristališe u prostornoj grupi $\bar{R}3c$ (br 167). Ova nedavno otkrivena struktura odgovara BiFeO₃ – (1) predviđenoj strukturnoj modifikaciji iz ovoga rada (Tabela 5.5. i slika 5.14.). U strukturi BiFeO₃ – (1) atomi Bi se nalaze u kristalografskom položaju 6a (0 0 1/4) u koordinaciji 9 i obrazuju poliedre oblika trostruke trigonalne piramide, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom položaju 6b (2/3 1/3 1/3) u oktaedarskoj koordinaciji. Oktaedri Fe su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih ravni i zajedničkih atoma kiseonika, dok su oktaedri Fe međusobno povezani preko apikalnih kiseonika. Na slici 5.14. prikazano je oktaedarsko naginjanje u sistemu $a^-a^-a^-$, pri čemu je ugao rotacije isti za sve tri ose, što može imati značajan uticaj na magnetne osobine BiFeO₃.



Slika 5.14. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(1) proračunate pomoću SPUeDS programa.

U Tabeli 5.6. predstavljeni su strukturni podaci 11 modifikovanih struktura dobijeni pomoću SPUeDS programa.

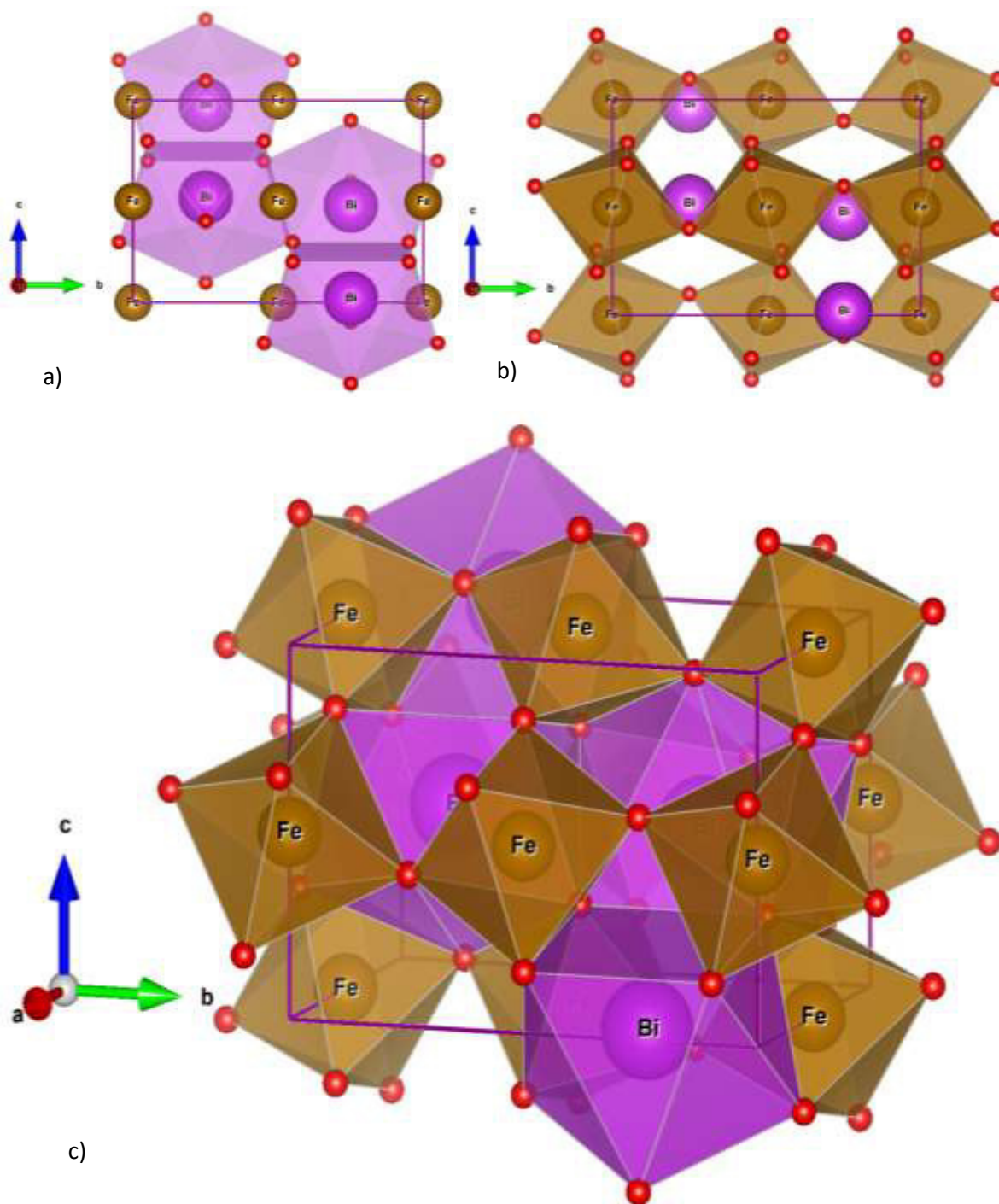
Tabela 5.6. Strukturni podaci modifikovanih struktura BiFeO₃, dobijeni modelovanjem pomoću SPuDS programa.

Modifikacije prostorna grupa Vikohovi položaji	Parametri jedinične ćelije (Å) Zapremina jedinične ćelije (Å³) Francijone koordinate
BiFeO₃-(1) – <i>R3c</i> (167) Bi 6 <i>a</i> Fe1 6 <i>b</i> Fe2 6 <i>b</i> O 18 <i>e</i>	a=5.4415, c=13.9635 V=358.069 0 0 1/4 0.6667 0.3333 0.3333 0.6667 0.3333 0.3333 0.4099 0 1/4
BiFeO₃-(2) <i>Pnma</i> (62) Bi 4 <i>c</i> Fe 4 <i>b</i> O1 4 <i>c</i> O2 8 <i>d</i>	a=5.6008, b=7.7667, c=5.3958 V=234.720 0.5595 1/4 0.5205 1/2 0 0 -0.0180 1/4 0.4016 0.2957 0.0492 0.7008
BiFeO₃-(3) <i>Imma</i> (74) Bi 4 <i>e</i> Fe 4 <i>a</i> O1 4 <i>e</i> O2 8 <i>g</i>	a=5.7006, b=7.6683, c=5.4223 V=237.032 0 1/4 0.5180 0 0 0 0 1/4 0.1147 1/4 -0.0574 1/4
BiFeO₃-(4) <i>P4/mbm</i> (127) Bi 2 <i>c</i> Fe 2 <i>a</i> O1 2 <i>b</i> O2 4 <i>g</i>	a=5.3610, c=4.0309 V=115.851 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0.1596 0.6596 0
BiFeO₃-(5) <i>I4/mcm</i> (140) Bi 4 <i>b</i> Fe 4 <i>c</i> O1 4 <i>a</i> O2 8 <i>h</i>	a=5.3610, c=8.0619 V=231.702 0 1/2 1/4 0 0 0 0 0 1/4 0.3404 0.8404 0

BiFeO₃-(6) <i>P4₂/nmc</i> (137) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 2 <i>b</i> Bi3 4 <i>d</i> Fe 8 <i>c</i> O1 8 <i>f</i> O2 8 <i>g</i> O3 8 <i>g</i>	a=7.5828, c=8.0617 V=463.541 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0.7494 0 0 0 0.0011 -0.0011 1/4 1/4 0.0896 -0.0006 1/4 -0.0926 0.5009
BiFeO₃-(7) <i>C2/c</i> (15) Bi 8 <i>f</i> Fe1 4 <i>d</i> Fe2 4 <i>e</i> O1 8 <i>f</i> O2 8 <i>f</i> O3 8 <i>f</i>	a=9.6636, b=5.5793, c=9.6636 β =109.4744, V=491.222 1/8 1/4 1/8 1/4 1/4 1/2 0 1/4 3/4 0.1197 0.3526 0.6197 0.1197 0.4434 0.3237 0.3803 0.4540 0.0737
BiFeO₃-(8) <i>Cmcm</i> (63) Bi1 4 <i>c</i> Bi2 4 <i>c</i> Fe 8 <i>d</i> O1 8 <i>e</i> O2 8 <i>f</i> O3 8 <i>g</i>	a=7.6458, b=7.8538, c=7.8538 V=471.612 0 0.4689 1/4 0 -0.0188 1/4 1/4 1/4 0 -0.1939 1/2 0 0 0.1925 0.0575 0.3091 0.2566 1/4
BiFeO₃-(9) $\bar{1}$ <i>Im3</i> (204) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 6 <i>b</i> Fe 8 <i>c</i> O1 24 <i>g</i>	a=7.8198 V=478.180 0 0 0 0 1/2 1/2 1/4 1/4 1/4 0 0.2020 0.2903
BiFeO₃-(10) <i>I4/mmm</i> (139) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 2 <i>b</i> Bi3 4 <i>c</i>	a=7.8787, c=7.6956 V=477.701 0 0 0 0 0 1/2 1/2 0 1/2

Fe 8 <i>f</i>	1/4 1/4 1/4
O1 8 <i>h</i>	0.1961 0.1961 0
O2 16 <i>n</i>	0 0.2558 0.3052
BiFeO₃-(11)	a=4.0309
$\bar{3}m$ (221)	V=65.496
Bi 1 <i>b</i>	1/2 1/2 1/2
Fe 1 <i>a</i>	0 0 0
O 3 <i>d</i>	0 0 1/2

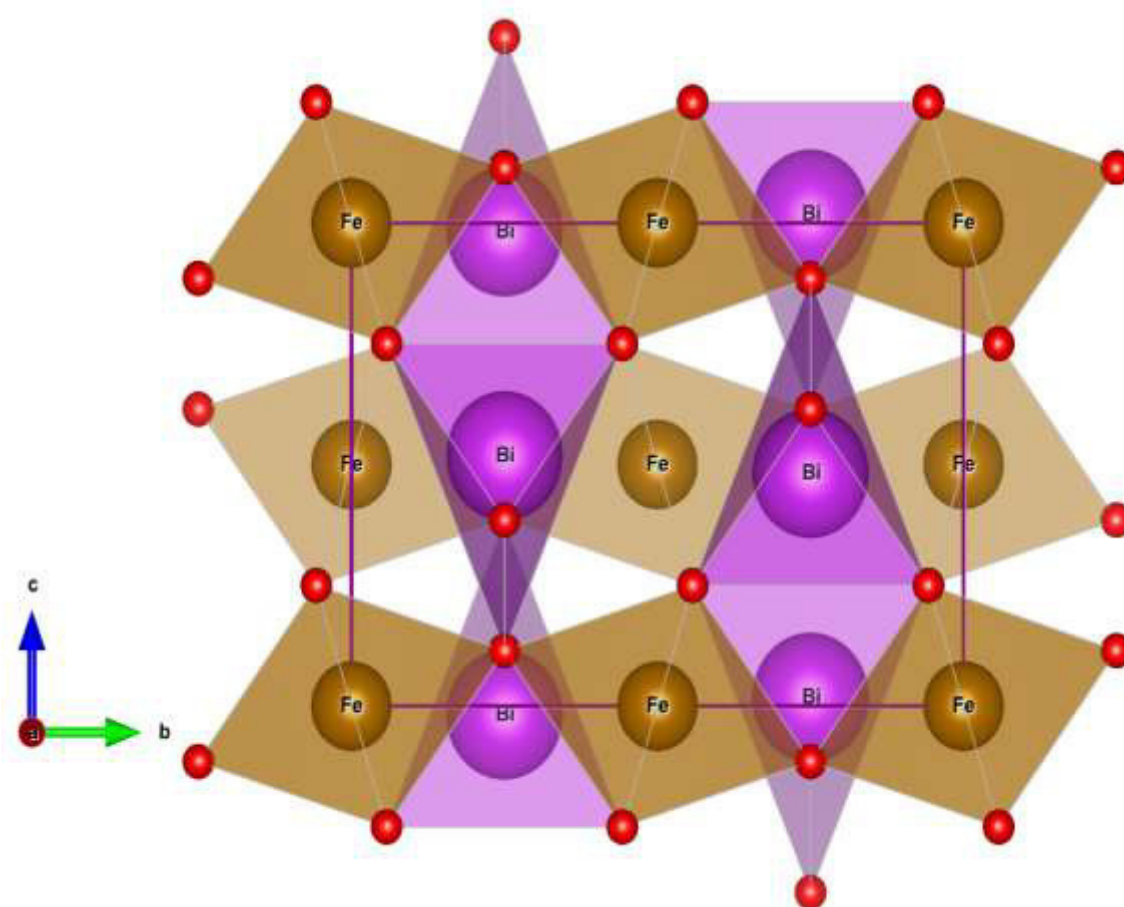
Na približnoj temperaturi i na visokom pritisku (do 10 GPa) pronađen je i drugi kandidat za β - BiFeO₃ modifikaciju, koji je bio eksperimentalno potvrđen [19,78,103]. Dodatni *ab initio* proračuni [106-109] pokazali su da ta modifikacija kristališe u ortorombičnoj prostornoj grupi *Pnma* (br. 62). Ova struktura odgovara BiFeO₃ - (2) modifikaciji predviđenoj u ovom radu (Tabela 5.5. i slika 5.15.). U ovoj strukturi su atomi Bi u kristalografskom položaju *4c* (0,5595 ¼ 0,5205) u koordinaciji 8 formirajući poliedar oblika dodekaedra (slika 5.15. a), dok se atomi Fe u strukturi nalaze u kristalografskom položaju *4b* (1/2 0 0) u oktaedarskoj koordinaciji (slika 5.15. b). U ovoj strukturoj modifikaciji se javlja oktaedarsko naginjanje u sistemu a-b+a- i može se primetiti da se ugao rotacije oko x- i z- ose razlikuje od ugla rotacije oko y- ose. Ukoliko su rotacije u susjednim slojevima u fazi, odnosno u istom smeru, obeležavaju se znakom +, dok znak – pokazuje da ove rotacije nisu u fazi, odnosno imaju suprotan smer. Nepostojanje rotacije oko ose označava se znakom 0. Oktaedri Fe su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa dodekaedrma Bi povezani preko zajedničkih ravni i atoma kiseonika (slika 5.15. c). Na osnovu gore navedenih podataka se vidi da je naginjanje oktaedara u BiFeO₃ - (2) modifikaciji razlikuje od naginjanja u BiFeO₃ - (1) modifikaciji, što dovodi do drugačijih magnetnih svojstava u materijalu. Takođe, dolazi i do promene poliedra bizmuta i njegovog koordinacionog broja u odnosu na ravnotežnu α - BiFeO₃ fazu i metastabilnu BiFeO₃ - (1) fazu, što izaziva velike promene u električnim osobinama u ovoj fazi. Na osnovu podataka dobijenih putem proračuna urađen je vizuelni prikaz BiFeO₃ - (2) strukture u programu Vesta koja je prikazana na slici 5.15.



Slika 5.15. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (2) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 ($\text{KB}=8$); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.

Sledeća predviđena struktura bizmut ferita pomoću SPuDS programa je ortorombična BiFeO_3 - (3) modifikacija (Tabela 5.5. i slika 5.16.) i prema globalnom indeksu nestabilnosti ona pripada *Imma* prostornoj grupi (br. 74) i nije do sada poznata u literaturi. U predviđenoj modifikaciji BiFeO_3 - (3), atomi Bi su smešteni u kristalografski položaj $4e$ ($0 \frac{1}{4} 0,5205$) i nalaze se u koordinaciji 8 ($\text{KB}=8$). Atomi Fe se u strukturi nalaze u ishodištu $4a$ ($0 \ 0 \ 0$) u

oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Oktaedri Fe su nagnuti u sistemu $a^0b^-c^-$ i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika tako da duž osa b i c stvaraju cik-cak lance. Poliedri Bi su, s jedne strane, preko baze, povezani sa gvožđem koje je u oktaedarskoj koordinaciji, a dok su s druge strane ~~su~~ povezani preko zajedničkih kiseonikovih atoma. S obzirom da ne dolazi do promene koordinacionog broja Bi i Fe u odnosu na BiFeO_3 - (2) strukturu, a da je prethodna struktura stabilnija (tabela 5.5.), ne očekujemo značajni uticaj BiFeO_3 - (3) modifikacije na multiferoične osobine materijala. Vizuelni prikaz predviđene modifikacije BiFeO_3 - (3) prikazana je na slici 5.16.



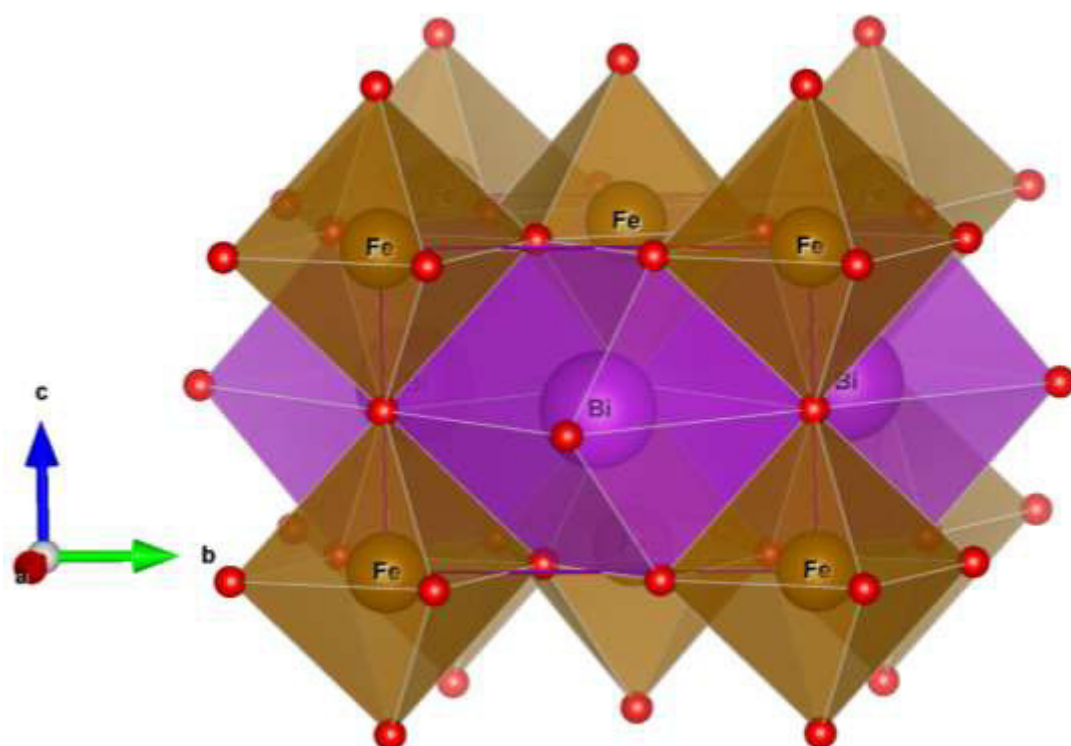
Slika 5.16. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 -(3) dobijene proračunima pomoću SPUDS programa.

5.2.1.2. Tetragonalne faze BiFeO_3

Raniji eksperimenti [15,88] su pokazali postojanje tetragonalne faze BiFeO_3 na visokim temperaturama, što je potvrđeno i proračunima [106,111]. Primenom SPUDS programa dobijeni su rezultati koji ukazuju na mogućnost postojanja četiri tetragonalne modifikacije BiFeO_3 jedinjenja: BiFeO_3 - (4) koja kristališe u prostornoj grupi $P4/mbm$ (br. 127), BiFeO_3 - (5) koja kristališe u prostornoj grupi $I4/mcm$ (br. 140), BiFeO_3 - (6) koja kristališe u prostornoj

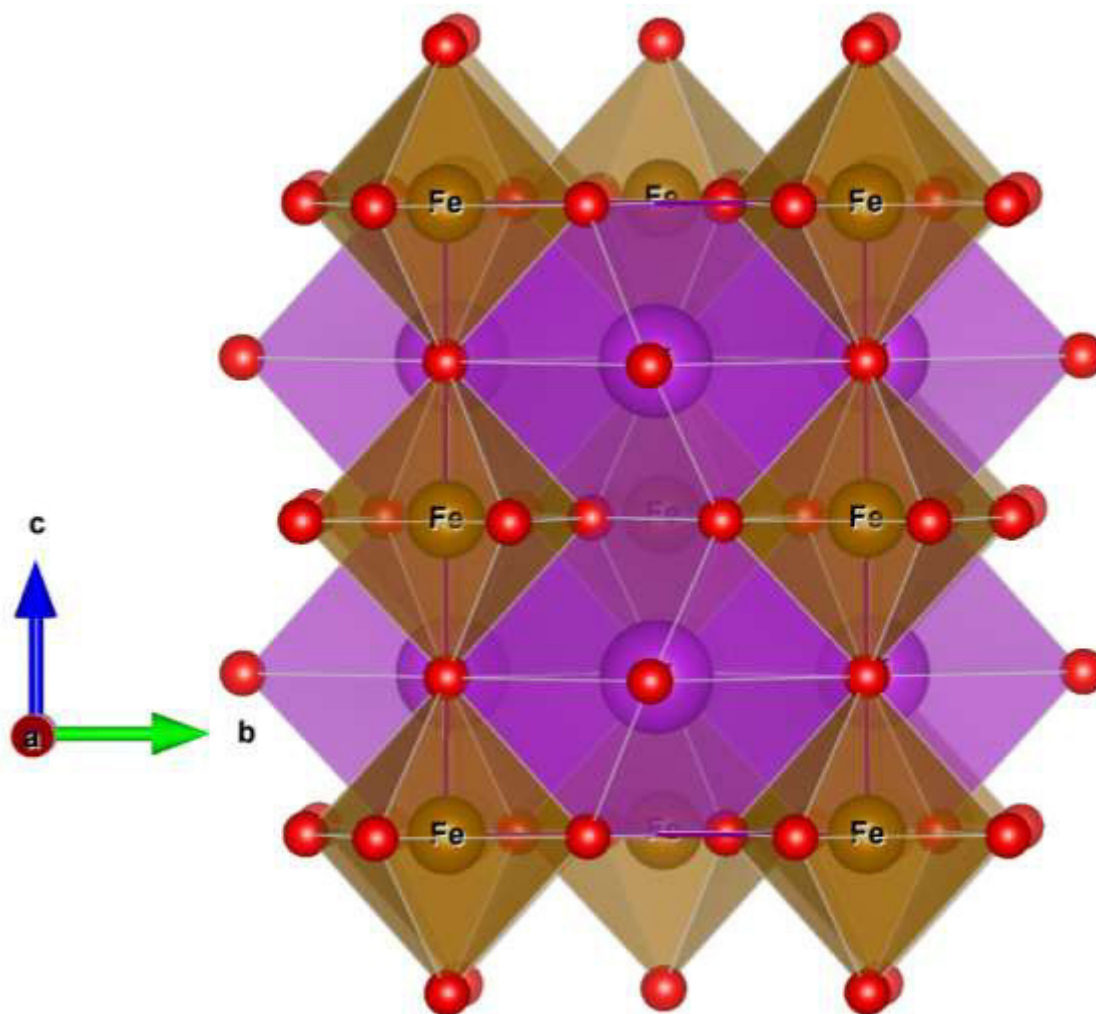
grupi $P4_2/nmc$ (br. 137) i BiFeO_3 - (10) koja kristališe u prostornoj grupi $I4/mmm$ (br. 139) (Tabela 5.6.). Prve tri modifikacije imaju istu vrednost globalnog faktora nestabilnosti dok, BiFeO_3 - (10) ima veću vrednost ovog faktora i znatno je nestabilnija (Tabela 5.5.).

U predviđenoj strukturi BiFeO_3 - (4) atomi Bi se nalaze u kristalografskom položaju $2c$ ($0 \ 1/2 \ 1/2$) u koordinaciji 8 (KB=8), formirajući heksaedarski poliedar. Atomi Fe su u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) smešteni u strukturi u ishodištu $2a$ ($0 \ 0 \ 0$). Oktaedru Fe odgovara sistem naginjanja $a^0a^0c^-$ i atomi Fe su međusobno povezani preko apikalnih kiseonika, dok su preko ravni i zajedničkih kiseonika povezani sa poliedrima Bi, što je prikazano na slici 5.17.



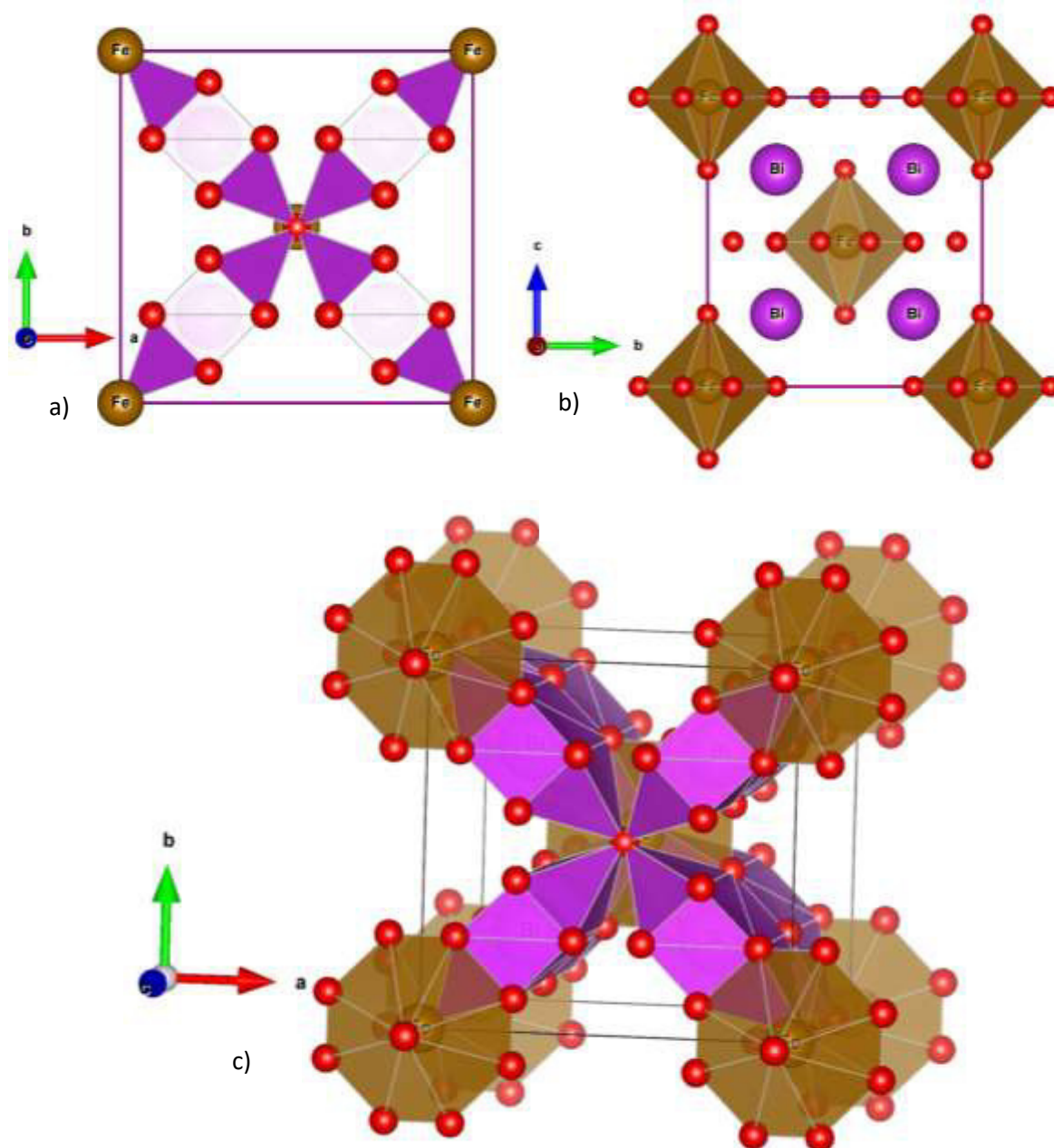
Slika 5.17. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (4) izračunate pomoću SPuDS programa.

U struktornoj modifikaciji BiFeO_3 - (5) atomi Bi su smešteni u kristalografskom položaju $4b$ ($0 \ 1/2 \ 1/4$) u koordinaciji 8 (KB=8), formirajući nepravilni poliedar, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom ishodištu $4c$ ($0 \ 0 \ 0$) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Oktaedri Fe su nagnuti duž $a^0a^0c^-$ i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su poliedri Bi preko zajedničkih ravni i kiseonika povezani sa oktaedrima Fe (slika 5.18.).



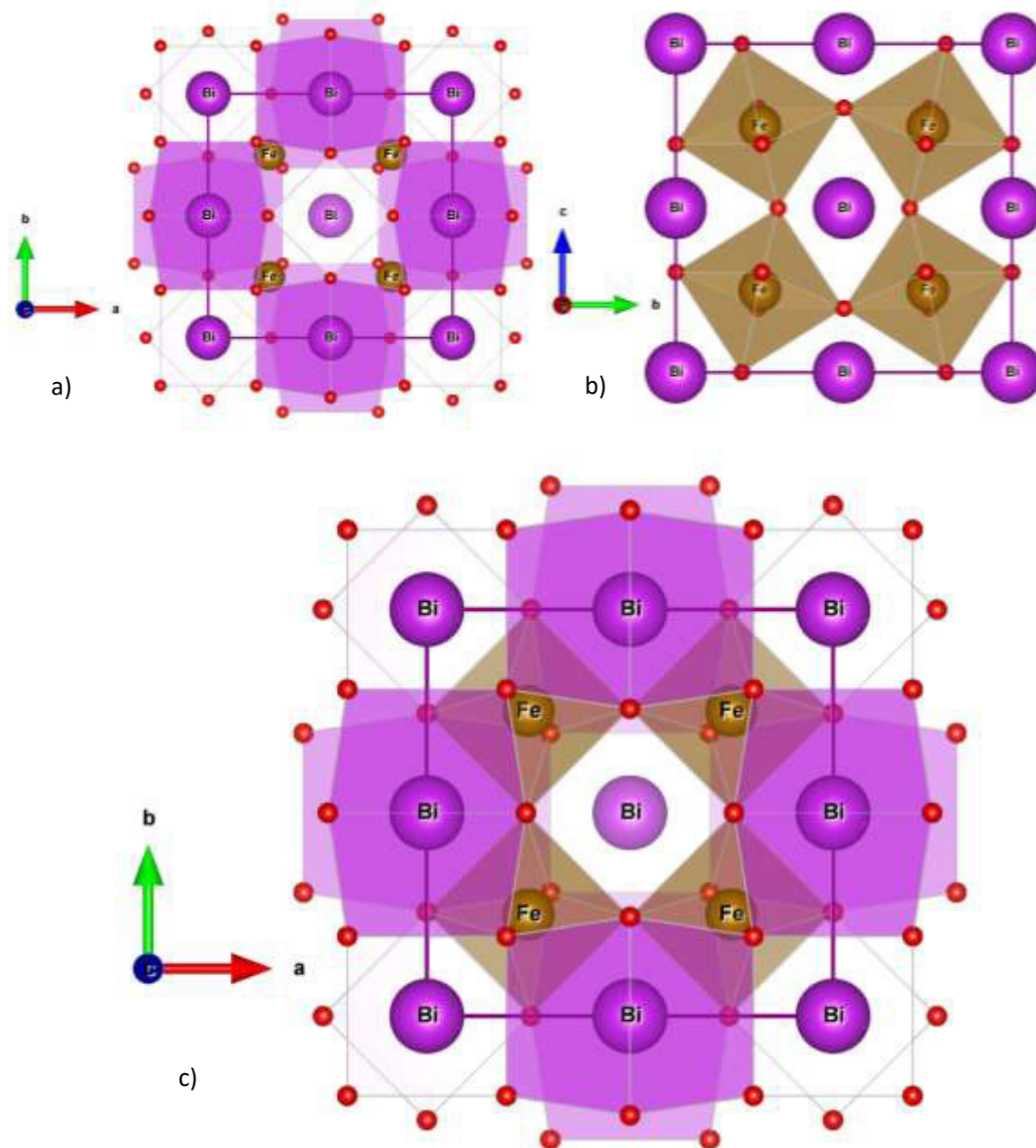
Slika 5.18. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (5) dobijene proračunima pomoću SPUeDS programa.

U strukturi BiFeO_3 - (6) atomi Bi se nalaze u tri različita kristalografska položaja (slika 5.19. a) u položaju $2a$ ($3/4 \ 1/4 \ 3/4$), $2b$ ($3/4 \ 1/4 \ 1/4$) i $4d$ ($1/4 \ 1/4 \ 0,7494$) u koordinaciji 10 (KB=10), dok se atomi Fe nalaze u ishodištu $8c$ ($0 \ 0 \ 0$) u koordinaciji 10 (slika 5.19. b) i sa poliedrima B i povezani su preko zajedničkih ravni i atoma kiseonika (slika 5.19. c) za razliku od prethodnih modifikacija, BiFeO_3 - (6) jedini ima Fe atome u koordinaciji deset (KB=10) koji su nagnuti u pravcu $a^+a^+c^-$, što može značajno da utiče na multiferoička svojstva materijala.



Slika 5.19. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (6) izračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 10 ($\text{KB}=10$); b) atomi Fe u koordinaciji 10 ($\text{KB}=10$); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.

U strukturi BiFeO_3 - (10) atomi Bi se nalaze u tri različita kristalografska položaja: $2a$ ($0\ 0\ 0$), $2b$ ($0\ 0\ 1/2$) i $4c$ ($1/2\ 0\ 1/2$). Bi u položaju $2b$ je u heksaedarskoj koordinaciji ($\text{KB}=10$), dok Bi u položaju $2a$ sa kiseonikom gradi nepravilne poliedre (slika 5.20. a). Oktaedri Fe su nagnuti u pravcu $a^0b^+b^+$ i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika (slika 5.20. b). Bi u heksagonalnoj koordinaciji je duž ose c preko jedne ravni povezan je sa susednim oktaedrom Fe, dok poliedri Bi dele zajedničke ravni sa po dva oktaedra gvožđa (slika 5.20. c).



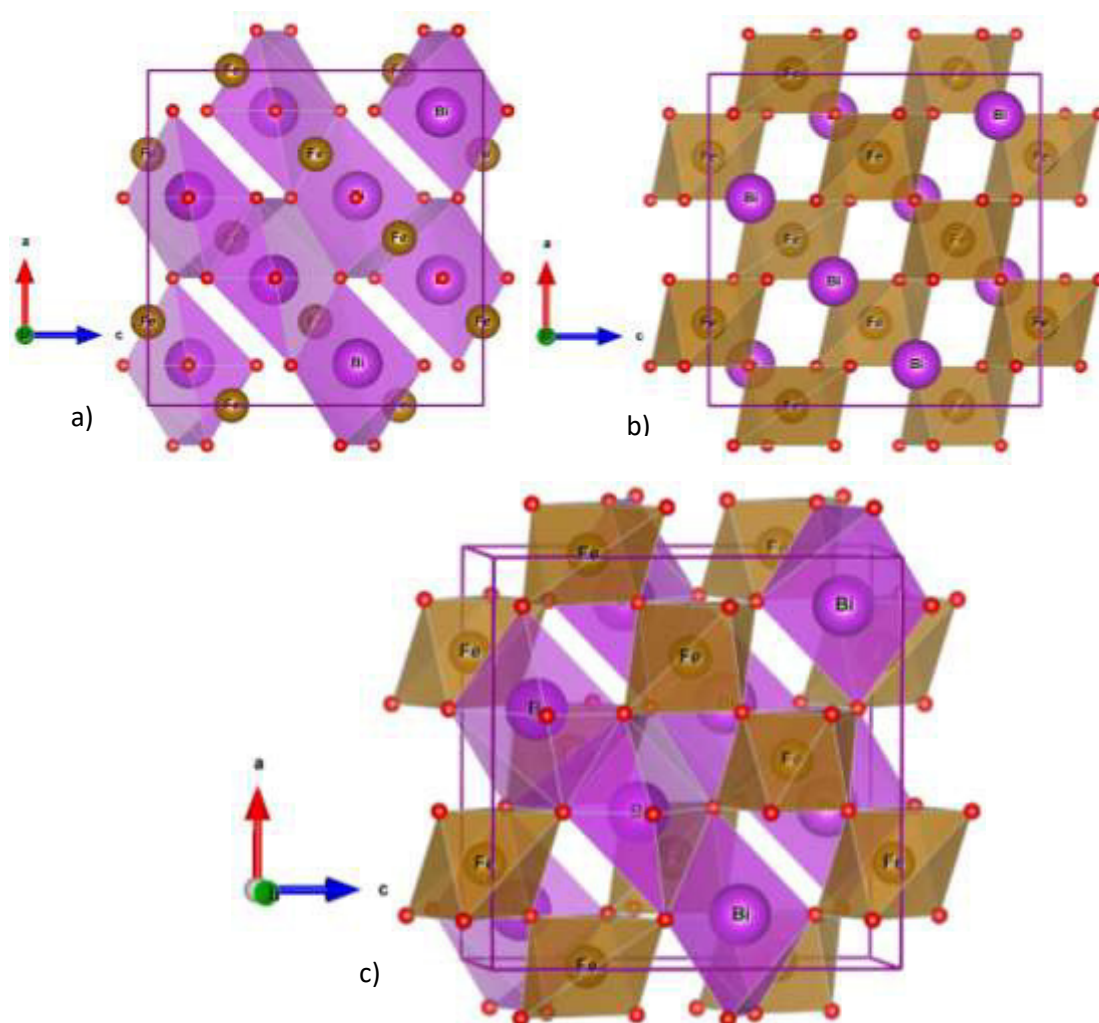
Slika 5.20. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (10) izračunate pomoću SPUeDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 8 ($\text{KB}=8$); b) atomi Fe u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.

5.2.1.3. Nestabilne modifikacije BiFeO_3

U istom temperaturnom opsegu kao i za prethodne modifikacije bizmut ferita, pronađene su dodatne monoklinične [6, 15, 103, 112-115] i romboedarske [100-102, 112, 115] strukture u različitim prostornim grupama. Na osnovu modelovanja je pronađena monoklinična BiFeO_3 - (7) modifikacija u prostornoj grupi $C2/c$ (br. 15) i ortorombična BiFeO_3 - (8)

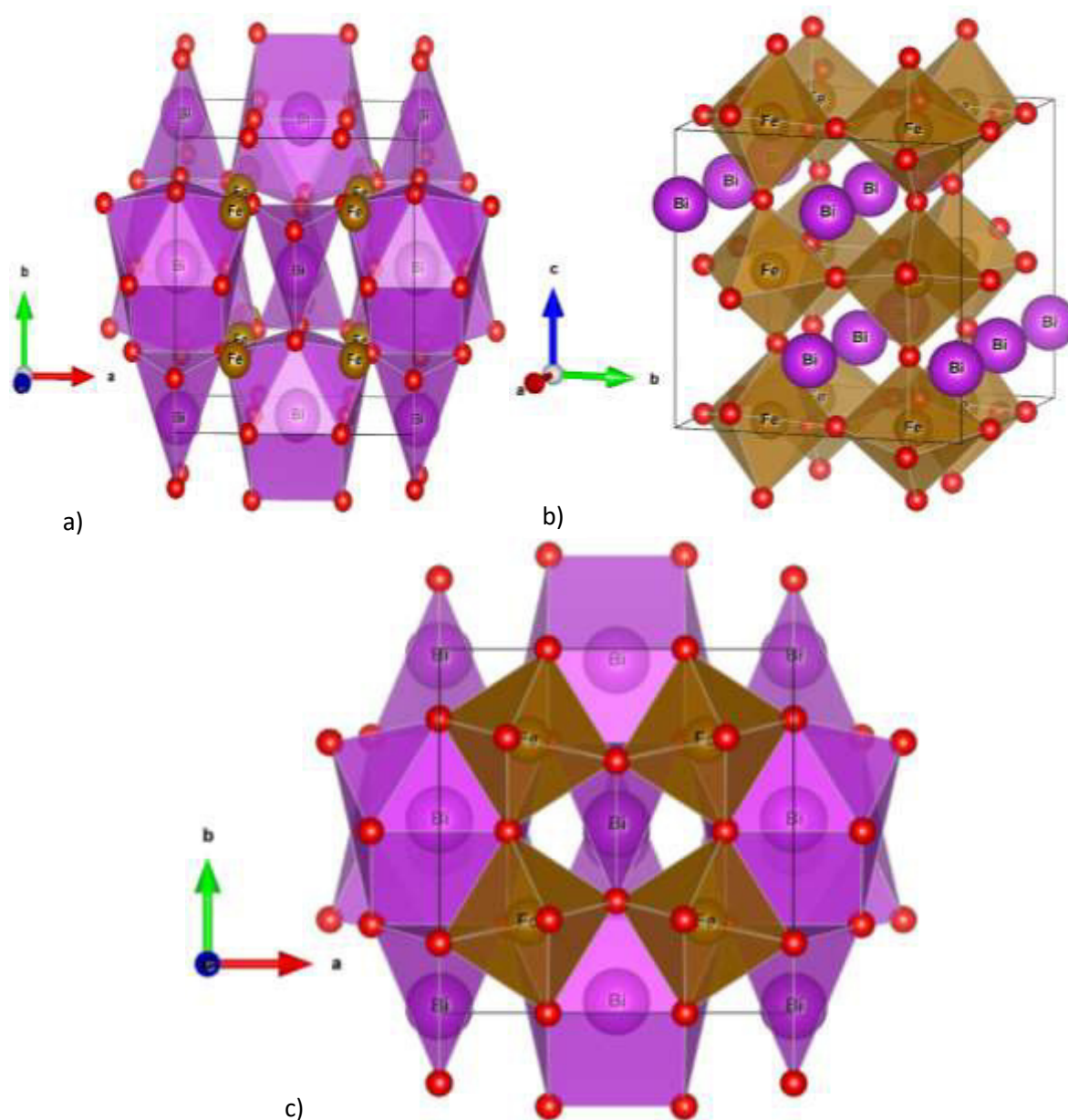
modifikacija, u prostornoj grupi $Cmcm$ (br. 63) (Tabela 5.6.). Međutim, njihov globalni indeks nestabilnosti pokazuje da su ove strukture nestabilne u ravnotežnim uslovima i s obzirom na to ove structure je teško proučavati na niskim temperaturama i niskim pritiscima (Tabela 5.5.).

U BiFeO_3 - (7) modifikaciji atomi Bi su smešteni u kristalografski položaj $8f$ ($1/8$ $1/4$ $1/8$) u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$), obrazujući nepravilan poliedar (slika 5.21. a). U strukturi atomi Fe se nalaze u dva različita kristalografska položaja, $4d$ ($1/4$ $1/4$ $1/2$) i $4e$ (0 $1/4$ $3/4$), u oktaedarskoj koordinaciji ($\text{KB}=6$) i dolazi do naginjanja sistema u pravcu $a^*b^*c^*$ (slika 5.21. b). Oktaedri Fe su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih ravni i atoma kiseonika (slika 5.21. c). Za razliku od prethodnih modifikacija, BiFeO_3 - (7) je jedini koji ima atome Bi u koordinaciji 6, ali i izuzetno nagnute oktaedre Fe. Na taj način BiFeO_3 - (7) kao i BiFeO_3 - (6) čine modifikacije koje mogu imati veliki uticaj na multiferoičnost bizmut ferita.



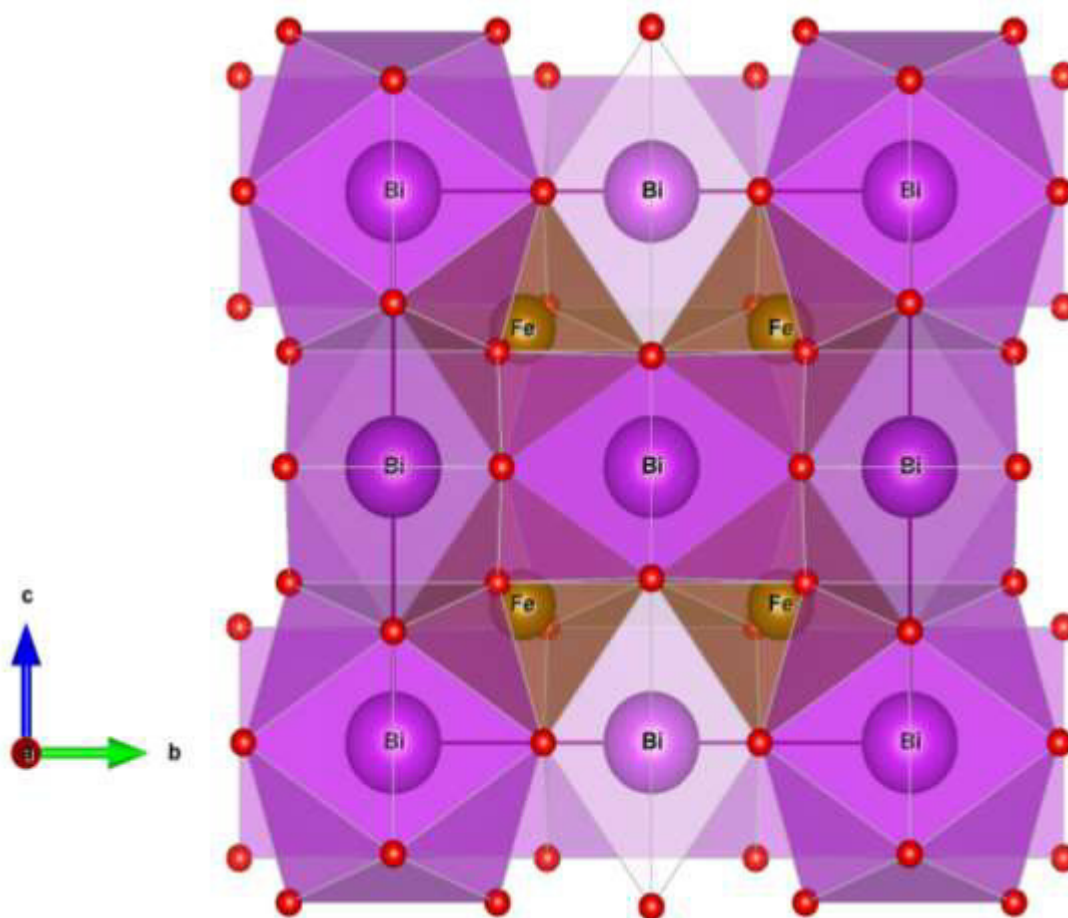
Slika 5.21. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (7) izračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$); b) atomi Fe u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.

U strukturi BiFeO_3 - (8) atomi Bi su smešteni u dva različita kristalografska položaja, $4c$ ($0\ 0,4689\ 1/4$) i $4c'$ ($0\ -0,0188\ 1/4$) u koordinaciji 10 ($\text{KB}=10$) i 6 ($\text{KB}=6$), formirajući nepravilne poliedre (slika 5.22. a), dok je Fe u kristalografskom položaju $8d$ ($1/4\ 1/4\ 0$) u oktaedarskoj koordinaciji ($\text{KB}=6$) i dolazi do nagnjanja sistema u pravcu $a^+b^0c^-$ (slika 5.22. b). Oktaedri Fe su međusobno spojeni preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih ravni i atoma kiseonika, kao i u većini BiFeO_3 modifikacija (slika 5.22. c).



Slika 5.22. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (8) proračunate pomoću SPuDS programa: a) atomi Bi u koordinaciji 10 ($\text{KB}=10$) i 6 ($\text{KB}=6$); b) atomi Fe u koordinaciji 6 ($\text{KB}=6$); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe.

Na slici 5.23. dat je vizuelni prikaz modifikovane strukture BiFeO_3 -(9) u kojoj se atomi Bi nalaze u dva različita kristalografska položaja, $2a$ (0 0 0) i $6b$ (0 1/2 1/2). Atom Bi u položaju $2a$ ima tetraheksaedarsku koordinaciju, dok u položaju $6b$ ima heksaedarsku koordinaciju. Atomi Fe se nalaze u kristalografskom položaju $8c$ (1/4 1/4 1/4) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) i nagnuti su u pravcu $a^+a^+a^+$ čineći nagnute cik-cak lance. Oktaedri gvožđa su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih ravni i atoma kiseonika.

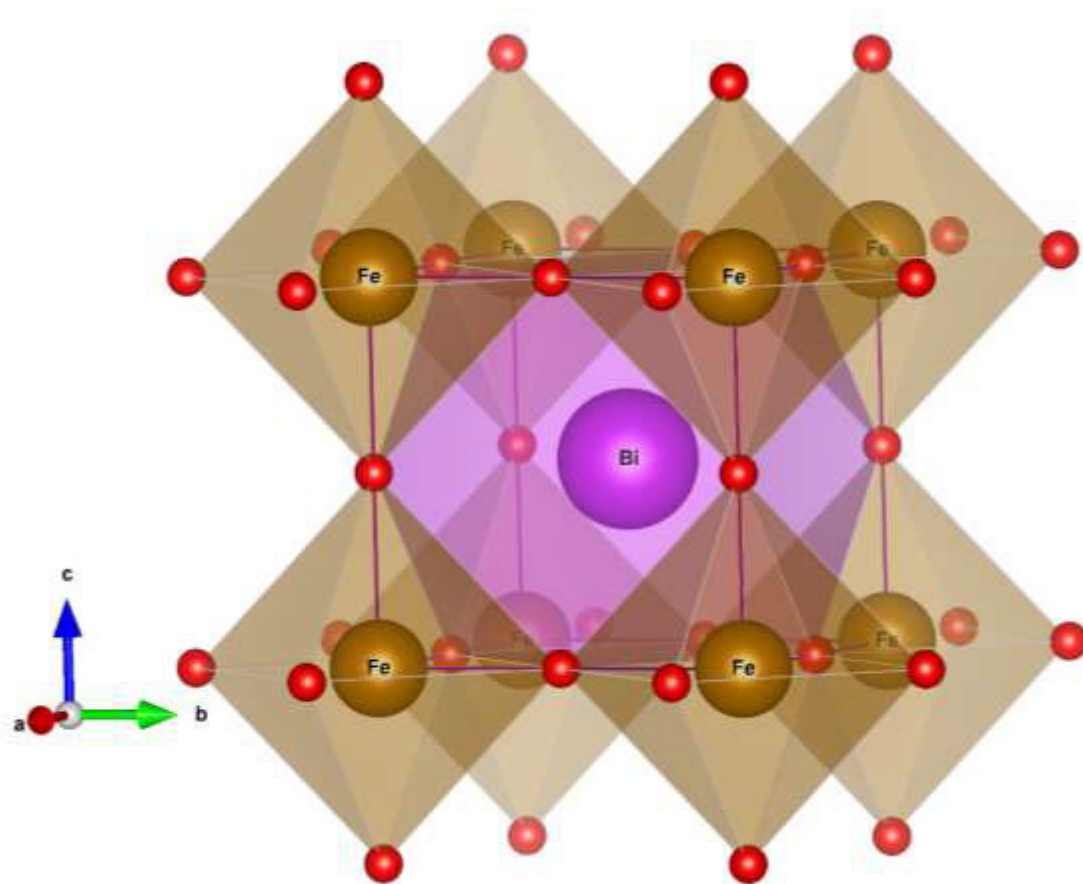


Slika 5.23. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (9) izračunate pomoću SPuDS programa.

5.2.1.4. Visokotemperaturne faze BiFeO_3

Na visokoj temperaturi od oko 930°C , proučavana je teseralna $\gamma\text{-BiFeO}_3$ faza [17,78] koja je bila izračunata [20, 106] u navedenim radovima. Ova $\gamma\text{-BiFeO}_3$ struktura odgovara našoj BiFeO_3 - (11) modifikaciji iz ovoga rada koja kristališe u prostornoj grupi $Pm\bar{3}m$ (br. 221) (Tabela 5.6.).

Na slici 5.24. je prikazana struktura BiFeO_3 - (11) u kojoj se atomi Bi nalaze u kristalografskom položaju $1b$ ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) u koordinaciji 12 (KB=12) i formiraju rombododekaedre, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom položaju $1a$ ($0 \ 0 \ 0$) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Bi u rombododekaedarskoj koordinaciji je preko trigonalnih ravni povezan sa oktaedrima Fe, dok su oktaedri Fe međusobno povezani preko apikalnih kiseonikovih atoma.



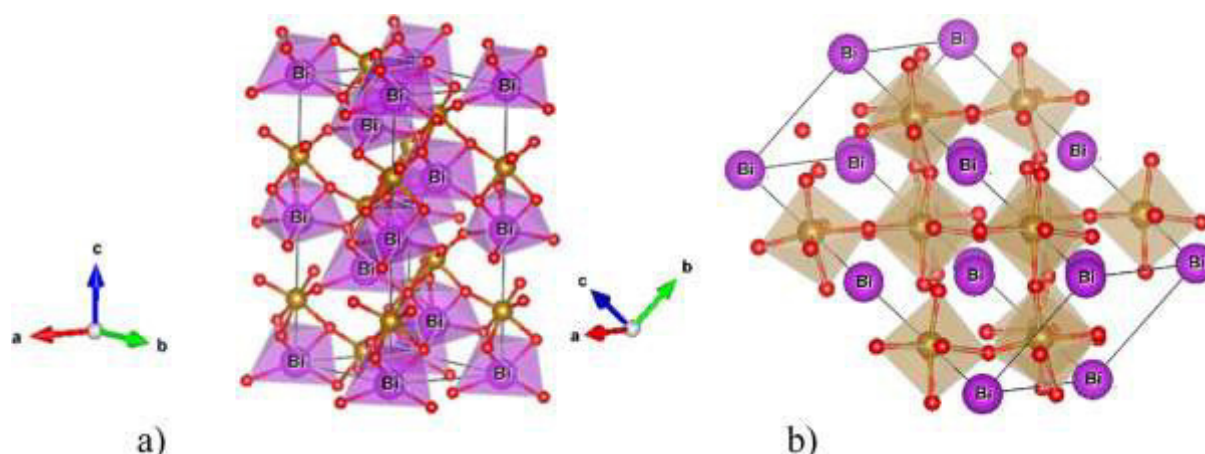
Slika 5.24. Vizuelni prikaz predviđene strukture BiFeO_3 - (11) izračunate pomoću SPuDS programa.

Druge teseralne strukture mogu da se jave u prostornoj grupi $Im\bar{3}$ (br. 204) (Tabela 5.5.) ili u $Fm\bar{3}m$ (br. 225) [106]. Međutim, BiFeO_3 je veoma nestabilan na visokim temperaturama, na kojima dolazi do $\beta \rightarrow \gamma$ faznog prelaza i BiFeO_3 se brzo razlaže na stabilnije faze $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ili Fe_2O_3 [3,75]. Shodno tome, postoji još puno nepoznanica u vezi sa γ - BiFeO_3 fazom, kao i za druge BiFeO_3 modifikacije uočene pri faznim prelazima na visokim temperaturama ili visokim pritiscima.

5.2.2. *Ab initio* strukturna optimizacija

S obzirom na cilj ove doktorske disertacije i na široki dijapazon teorijskih metoda koje su korišćene pri ovom istraživanju, sprovedena su *ab initio* ispitivanja. Skup strukturnih kandidata generisanih na osnovu gore navedenog postupka, kao i ravnotežna struktura iz eksperimentalne sinteze, korišćeni su za *ab initio* lokalnu optimizaciju. Ova lokalna optimizacija je urađena korišćenjem linearizovanog proširenog ravnog talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale (FP(L)APW+lo), metoda koji se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT). Efekti razmene i efekti korelacije su uključeni unutar generalizovanog gradijenta aproksimacije (GGA). Rezultati primene navedene metode su predstavljeni u tabelama 5.5. i 5.6., u kojima su prikazani parametri rešetke proračunatih struktura i ukupna energija svih optimizovanih struktura na *ab initio* nivou.

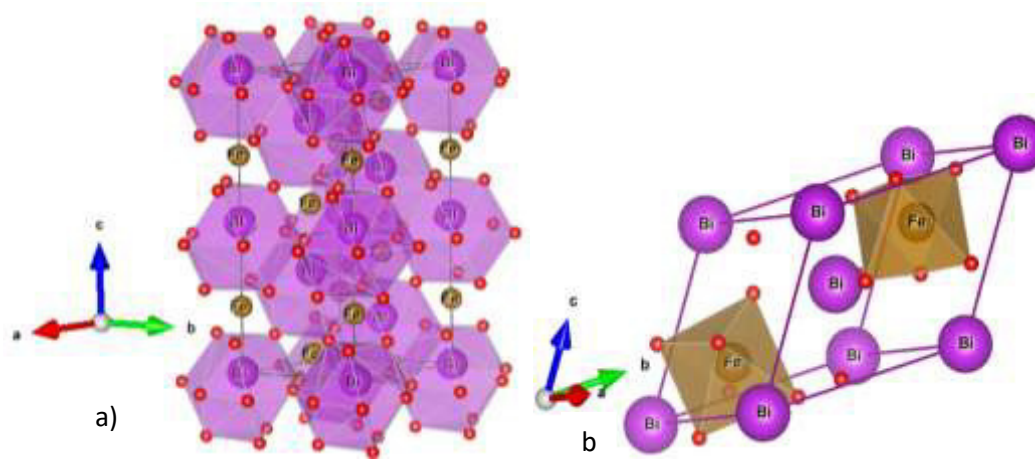
Polazna osnova za proučavanje elektronske strukture na *ab initio* nivou bili su strukturni parametri sintetisane α -BiFeO₃ faze koji su optimizovani (slika 5.25. i Tabela 5.1.). Dobijene vrednosti parametara jedinične ćelije su bili: $a = b = 5.55 \text{ \AA}$ i $c = 13.84 \text{ \AA}$, što je bilo u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima dobijenim posle Ritveldovog utajnjavanja i prethodnim eksperimentima [3, 74, 103]. Na slici 5.25. a) prikazani su poliedri Bi koji je u koordinaciji 6 i njihova međusobna povezanost preko apikalnih kiseonika, dok su na slici 5.25. b) prikazani oktaedri Fe koje je u koordinaciji 6 (KB=6) i dolazi do izraženog nagnjanja oktaedara.



Slika 5.25. Vizuelni prikaz sintetisane i izračunate α -BiFeO₃ strukture: a) Bi u koordinaciji šest (KB=6); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6).

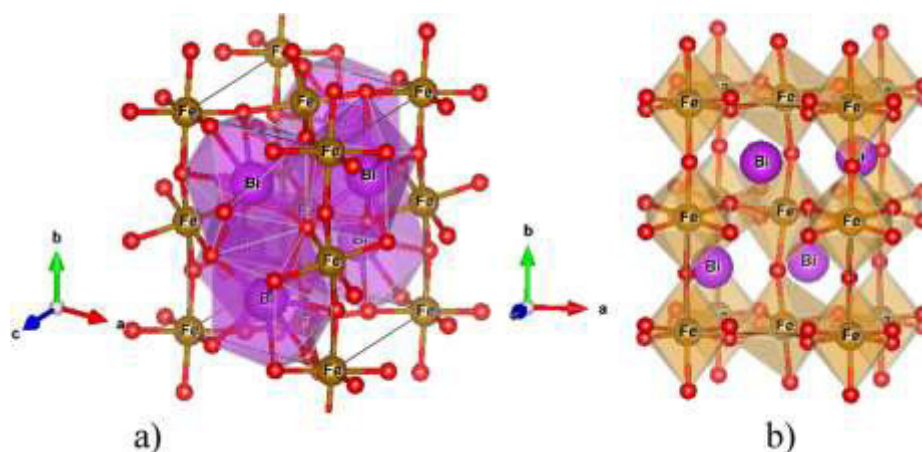
Na slici 5.26. dat je vizuelni prikaz sintetisane i izračunate α -BiFeO₃ strukture uzimajući u obzir i drugi koordinacioni poliedar (Tabela 5.5.). Uračunavanjem drugog koordinacionog poliedra došlo je do promene koordinacionog broja Bi, koji iz koordinacije 6 (KB=6) prelazi u

koordinaciju 12 (KB=12) gradeći nepravilne poliedre, dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Takođe, može se primetiti da uračunavanjem drugog koordinacionog poliedra dolazi i do povećanja srednjeg rastojanja veze Bi-O (Tabela 5.5.).



Slika 5.26. Vizuelni prikaz sintetisane i izračunate α - BiFeO_3 strukture (drugi koordinacioni poliedar): a) Bi u koordinaciji dvanaest (KB=12); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6).

Iako je BiFeO_3 - (1) u prostornoj grupi $\bar{R}3c$ najbliža struktura ravnotežnoj α - BiFeO_3 modifikaciji prema globalnom indeksu nestabilnosti, vrednost indeksa nestabilnosti za BiFeO_3 - (1) je blizu 0, što ukazuje na nestabilnost strukture koja lako može da se prevede u ravnotežnu α - BiFeO_3 strukturu i ne postoji kao poseban minimum. Ovo je i potvrđeno *ab initio* proračunima u ovom radu, koji se slažu sa već objavljenim proračunima [31]. Razlog ovog neslaganja leži u SPuDS programu koji ne uzima Bi—O i O—O rastojanja koja su suviše kratka [94], što rezultira nerealno niskom vrednošću globalnog indeksa nestabilnosti (GII). Proučavanjem BiFeO_3 - (2) strukture koja kristališe u prostornoj grupi $Pnma$ sa globalnim indeksom nestabilnosti $GII = 0.01123$, zaključeno je da ta struktura može da se uporedi sa već objavljenim eksperimentalnim [19,78,103] i teorijskim rezultatima [106-109] o β - BiFeO_3 strukturi uz pomoć CMPZ algoritma [60] implementiranog u KPLOT program (slika 5.27.) [56].



Slika 5.27. Vizuelni prikaz izračunate β - BiFeO_3 - (2) strukture: a) Bi u koordinaciji osam (KB=8); b) Fe u koordinacijim šest (KB = 6).

BiFeO_3 - (2) struktura može da se opiše dodekaedrima Bi koji su u koordinaciji 8 (KB=8) i preko stranica su povezani sa oktaedrima Fe, gde je Fe u koordinaciji šest (KB=6). Poznato je iz literature da se na temperaturi od oko 825 °C pojavljuje prvi fazni prelaz iz α - BiFeO_3 modifikacije u visokotemperaturnu β - BiFeO_3 fazu i ovaj romboedarski u ortorombični fazni prelaz je zajednički za veliki broj perovskita [3,19,94]. Postoje literaturni podaci koji opisuju ovaj $\alpha \rightarrow \beta$ fazni prelaz i magnetno ponašanje BiFeO_3 jedinjenja sa nagnutim oktaedrima [3]. Važno je primetiti promenu koordinacionog broja Bi koji je šest u α - BiFeO_3 modifikaciji, dok je osam u β - BiFeO_3 , što može u velikoj meri uticati na polarizaciju jedinjenja (Tabela 5.7.) [3]. Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji iz koordinacije 8 (KB=8) prelazi u koordinaciju 12 (KB=12), dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Takođe je uočeno (Tabela 5.7.) da pri $\alpha \rightarrow \beta$ faznom prelazu dolazi do povećanja srednjeg rastojanja veze Bi-O.

Tabela 5.7. Prostorna grupa, koordinacija i katjon-anjon rastojanje u BiFeO₃ modifikacijama optimizovanih na *ab initio* nivou pomoću GGA+U.

Modifikacija	Prostorna grupa	Rastojanje Bi-O	Bi ³⁺ KB i srednje rastojanje	Rastojanje Fe-O	Fe ³⁺ KB i srednje rastojanje
α-BiFeO₃	<i>R3c</i>	3 x 2,3388 3 x 2,4325 3x 3.2417 3x 3.3660	6 2.3857 6+6* 2.8447	3 x 1.9667 3x 2.0937	6 2.0302
β-BiFeO₃-(2)	<i>Pnma</i>	2.3440 2x 2.4125 2.4478 2x2.6187 2x 2.7326 3.1856 3.3252 2x 3.4879	8 2.5399 8+4* 2.8172	2 x 2,0076 2 x 2,0281 2x 2,0529	6 2.0296
BiFeO₃-(4)	<i>P4/mbm</i>	4 x 2,5164 4 x 2,7060 4 x 3.1458	8 2.6112 8+4* 2.7894	4 x 1,9693 2 x 2,0582	6 1.9989
γ-BiFeO₃-(11)	$\bar{P}m\bar{3}m$	12 x 2,7958	12 2.7958	6 x 1.9769	6 1.9769

*Koordinacioni broj i srednje rastojanje drugog koordinacionog poliedra

Porastom temperature iznad 930 °C, eksperimentalno je uočena teseralna γ - BiFeO₃ faza [17, 78], koja može uspešno da se uporedi sa našom BiFeO₃ – (11) predviđenom strukturom iz ovoga rada i koju smo optimizovali na *ab initio* nivou. Utačnjeni strukturni parametri teseralne γ - BiFeO₃ faze su prikazani u Tabeli 5.8. što do sada nije poznato u literaturi. Takođe je poznato u literaturi da distorzije koje su daleko od idealne teseralne strukture izazvane različitim nagnjanjem osa sistema, nastaju usled promene simetrije sistema (Tabela 5.5.) [31, 94, 95]. Imajući sve ovo u vidu predlaže se najrealniji visokotemperaturni tranzicioni prelaz u BiFeO₃ iz romboedarske α - BiFeO₃ (KB=6) preko intermedijarne ortorombične β - BiFeO₃ (KB=8) u teseralnu γ - BiFeO₃ (KB=12) modifikaciju.

Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar u γ - BiFeO₃ strukturi ne dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji ostaje u koordinaciji 12, dok Fe ostaje u oktaedarskoj

koordinaciji. Pored toga, strukturno predviđanje proisteklo iz rezultata ovoga rada favorizuje tetragonalnu fazu u BiFeO_3 jedinjenju, dok su alternativne tetragonalne faze u BiFeO_3 jedinjenju ranije bile primećene [15, 88] i proračunate [106, 111] na visokoj temperaturi. Izvršena je optimizacija strukture BiFeO_3 - (4) u prostornoj grupi $P4/mbm$ (br. 127) na *ab initio* nivou i rezultati su prikazani u Tabelama 5.7 i 5.8. i slici 5.28. Na slici 5.28 a) prikazani su poliedri Bi koji su međusobno povezani preko ivica i zajedničkih atoma kiseonika, dok su na slici 5.28 b) prikazani oktaedri Fe koji su međusobno povezani preko apikalnih kiseonika. Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji iz koordinacije osam prelazi u koordinaciju 12 i dolazi do povećanja srednjeg rastojanja između Bi-O (Tabela 5.7.), dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji.

Prethodno navedena tetragonalna faza u bizmut feritu je prvi put opisana u ovom radu. BiFeO_3 - (4) je veoma dobar energetski kandidat (Tabela 5.9.) smešten između β i γ faze, gde je Bi u koordinaciji 8 sličan β fazi u tetragonalnoj simetriji, blizu teseralne γ faze. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da tetragonalna BiFeO_3 -(4) može biti dobar kandidat pri $\beta \rightarrow \gamma$ faznoj transformaciji u BiFeO_3 . Takođe, drugi tetragonalni kandidati manje su prihvatljivi, na primer BiFeO_3 - (6) modifikacija gde koordinacioni broj Fe raste do 10 (KB=10), ali ga čini interesantnim zbog uticaja na multiferoičnost sistema.

Tabela 5.8. Strukturni podaci favorizovane BiFeO_3 modifikacije perovskita pre i posle *ab initio* optimizacije uz pomoć GGA+U metoda.

Modifikacija, prostorna grupa i Vikofovi položaji	Parametri ćelije (Å), Zapremina jedinične ćelije (Å ³) i frakcijone koordinate *	Parametri ćelije (Å), Zapremina jedinične ćelije (Å ³) i frakcijone koordinate optimizovane sa FP(L)APW+lo	Birch–Murnaghan EOS bulk moduli (GP)
α-BiFeO_3 $R3c(161)$ Bi 6a Fe 6a O 18b	a=5.5870, c=13.8898 V=375.47 0 0 0 0 0 0.2208 0.4474 0.0175 0.9528	a=5.550 c=13.840 V ₀ =369.192, V _p =61.53 0 0 0 0 0 0.7755 0.08363 0.31631 0.37511	B ₀ =112.61 BP=6.56

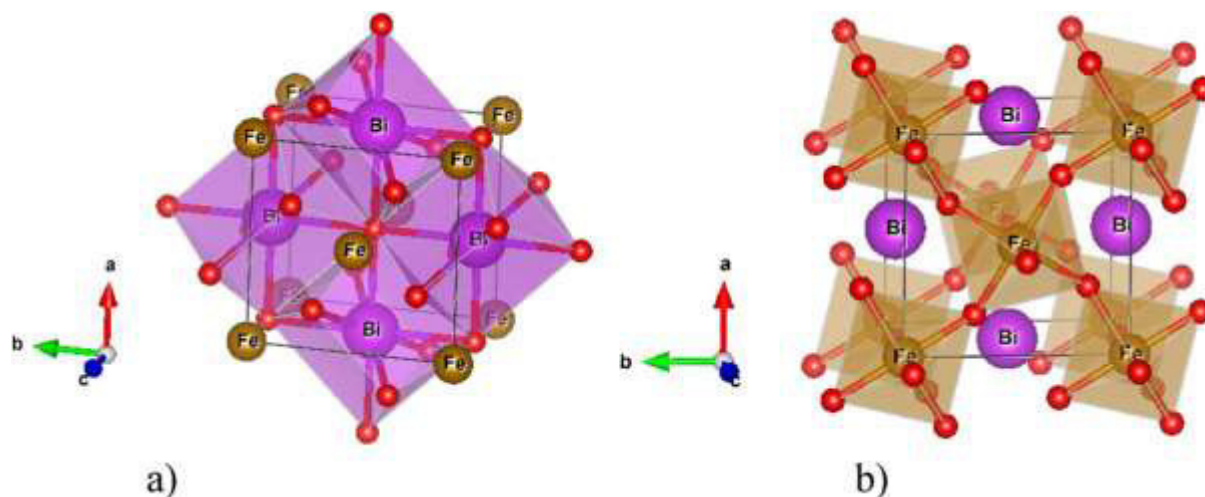
β-BiFeO₃ <i>Pnma</i>(62)	a=5.6008, b=7.7667, c=5.3958 V=234.720	a=5.662, b=7.852, c=5.455 V ₀ =242.519, V _p =60.63	B ₀ =140.88 BP=3.778
Bi 4c	0.5595 1/4 0.5205	0.5551 1/4 0.0119	
Fe 4b	1/2 0 0	1/2 0 1/2	
O1 4c	-0.0180 1/4 0.4016	0.9761 1/4 0.9099	
O2 8d	0.2957 0.0492 0.7008	0.2976 0.0452 0.2049	
BiFeO₃-(4) <i>P4/mbm</i>(127)	a=5.3610, c=4.0309 V=115.851	a=5.4212, c=4.11635 V ₀ =120.577, V _p =60.29	B ₀ =148.86 BP=2.530
Bi 2c	0 1/2 1/2	0 1/2 1/2	
Fe 2a	0 0 0	0 0 0	
O1 2b	0 0 1/2	0 0 1/2	
O2 4g	0.1596 0.6596 0	0.18917 0.68917 0	
γ-BiFeO₃ <i>Pm3m</i>(221)	a=4.0309 V=65.496	a=3.9538 V ₀ =61.808, V _p =61.81	B ₀ =162.96 BP=4.112
Bi 1b	1/2 1/2 1/2	1/2 1/2 1/2	
Fe 1a	0 0 0	0 0 0	
O 3d	0 0 1/2	0 0 1/2	

Konačno, *GII* rangiranje iz BVC proračuna je upoređeno sa *ab initio* energijom rangiranom pomoću proračuna koji koriste GGA (prilog, Tabela S4). Primećeno je da se predviđena strukturna optimizacija pomoću GGA metoda dobro slaže sa *GII* rangiranjem koje je saglasno sa prethodnim teorijskim proračunima [31]. Postojanje predviđenih struktura BiFeO₃ je potvrđeno s velikom tačnošću pomoću GGA+*U* korigovanog metoda. U Tabeli 5.6. su prikazani rezultati dobijeni primenom tog metoda iz kojih se može videti da je $\alpha \rightarrow \beta$ fazna transformacija praćena naglom kontrakcijom zapremine (Tabela 5.7.), što je poznato iz literature [3, 17]. $\alpha \rightarrow \beta$ fazni prelaz je praćen maksimumom dielektrične konstante [119, 106] koji se uzima kao indikator feroelektričnog - paramagnetnog prelaza [3]. Međutim, povećanje zapremine primećeno u $\beta \rightarrow \gamma$ faznom prelazu (Tabela 5.7.) do sada nije bilo objavljeno. Poređenje ukupne energije i stabilnosti predviđenih BiFeO₃ struktura i ravnotežne α -BiFeO₃ (AFM) faze je prikazano u Tabeli 5.9. Jasno je da se *GII* rangiranje stabilnosti predviđenih BiFeO₃ struktura poklapa sa *ab initio* rangiranjem totalne energije izračunate pomoću GGA i GGA+*U* metoda.

Tabela 5.9. Osnovno energetsko stanje i stabilnost poređeno sa α -BiFeO₃ (AFM) fazom izračunatom pomoću GGA+U metoda. Osnovna energija E_0 /f.u. (Ry) i razlika u energijama $E_0 - E_{0(\text{BiFeO}_3\text{-eq})}$ (eV).

Modifikacija	E_0 /f.u. (Ry*)	$E_0 - E_{0(\text{BiFeO}_3\text{-eq})}$ (eV)
α -BiFeO ₃ (AFM)	-46160.15377	0
β -BiFeO ₃ -(2)	-46160.12874	+0.34055
BiFeO ₃ -(4)	-46160.09749	+0.76573
γ -BiFeO ₃ -(11)	-46160.05814	+1.30111

*1Ry=13.6 eV



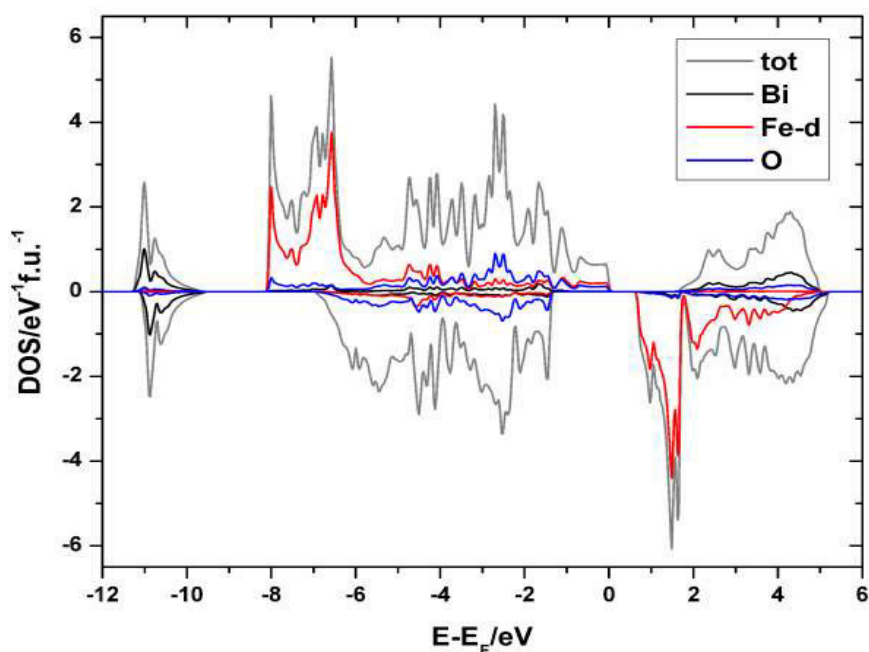
Slika 5.28. Vizuelni prikaz BiFeO₃ – (4) strukture: a) Bi atom u koordinaciji osam (KB=8); b) Fe atom u koordinaciji šest (KB=6).

5.2.3. Proračunata svojstva BiFeO₃ na ab initio nivou

Prethodne studije su pokazale da osnovno elektronsko stanje veoma zavisi od prirode magnetnog uređenja, čak i ako se spin – polarizacija uključi u proračun [52, 106]. Elektronska struktura α -BiFeO₃ je proučavana uzimajući u obzir ponašanje spinova orijentisanih gore i dole gustine elektronskog stanja (DOS) u blizini Fermijevog nivoa. Slika 5.29. pokazuje ukupnu gustinu elektronskog stanja i gustinu elektronskog stanja razloženu prema pojedinačnim Bi i O atomima, pored Fe d elektrona za BiFeO₃ feromagnetik. Gustina elektronskog stanja je prisutna za oba usmerenja spina, a po konvenciji Fermijev nivo je podešen na 0 eV.

Ukupna gustina elektronskog stanja pokazuje efekat spinske - polarizacije u opsegu okupiranih stanja od -8 eV do 0 eV, ali i u oblasti gde se nalaze stanja neokupirana elektronima, naime od 0,5 do 5 eV. Kada se ukupna gustina elektronskog stanja projektuje na pojedinačne

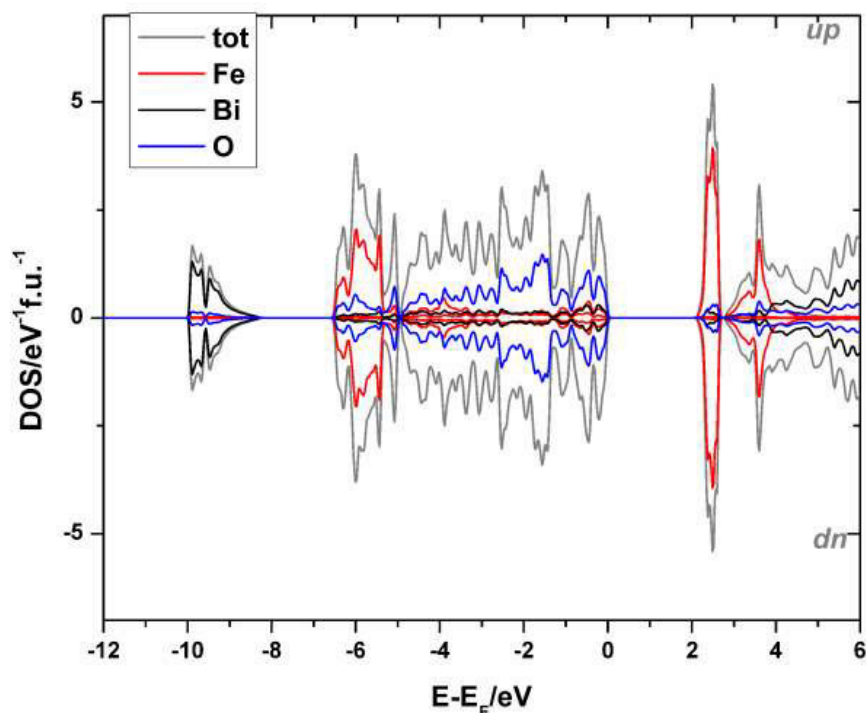
atome ispitivanog jedinjenja, očigledno je da je spinska - polarizacija prisutna uglavnom na atomu Fe. Ovo je očekivano, uzimajući u obzir magnetnu prirodu ovog atoma. U cilju jednostavnijeg pregleda, d elektronska stanja Fe su izdvojena i prikazana na istoj slici. Treba naglasiti da su dva izražena pika dve orijentacije spina d stanja redom prisutna u opsegu od -8 eV do -6 eV i od $0,5$ do 5 eV. Takođe, treba navesti da se stanja Bi nalaze na oko 10 eV ispod Fermijevog nivoa, dok se široka stanja O preklapaju sa Fe d stanjima.



Slika 5.29. Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za feromagnetan BiFeO_3 .

Pored proučavanja gustine elektronskih stanja, proračunat je magnetni moment Fe atoma koji iznosi oko $3.98 \mu_B$, što se dobro slaže sa eksperimentalnom vrednošću za teseralnu feromagnetnu fazu od $3.75(2) \mu_B$ [117].

Na slici 5.30. je predstavljena ukupna gustina elektronskih stanja, kao i gustina elektronskih stanja razložena prema atomima Bi, O i Fe u spinski polarisanom BiFeO_3 . Proračuni elektronske strukture su izvršeni nametanjem suprotne orijentacije magnetnog momenta na atomu Fe i stoga je rezultiralo nultim magnetnim momentom jedinične ćelije, što se slaže sa prethodnim magnetnim merenjima.



Slika 5.30. Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za antiferomagnetan BiFeO_3 .

Elektronska stanja Bi se nalaze oko 10 eV ispod Fermijevog nivoa, slično kao na slici 5.29., dok su stanja O u širem opsegu kao i u prethodnom slučaju preklapaju se sa elektronskim stanjima Fe. Energetski procep („band gap“), izračunat korišćenjem DFT - GGA metodologije iznosi 2.1 eV. Imajući u vidu da izračunata vrednost energetskog procepa mnogo zavisi od vrednosti efektivnog potencijala korišćenog u proračunima, kao i od veličine merenih čestica, dobijena vrednost se dobro slaže sa rezultatima elektronske spektroskopije ovoga rada, kao i sa ostalim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima [3,52,102,118].

Takođe, ispitan je transfer naelektrisanja pomenutog jedinjenja korišćenjem Baderove teorije o atomima u molekulima [119]. Vrednost Baderovog naelektrisanja je jednaka razlici broja elektrona izolovanog atoma i broja elektrona atoma kada se nalazi u proučavanom jedinjenju. Za proučavanu $\alpha\text{-BiFeO}_3$ modifikaciju, izračunata vrednost Baderovog naelektrisanja je +1,86 za Fe i Bi i -1,24 za O. Ovaj rezultat pokazuje da je transfer isti sa Fe i Bi na atom kiseonika, i što se dobro slaže sa opštim trendom Baderovog naelektrisanja koje je praćeno elektronegativnošću atoma [120].

6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljeni su rezultati istraživanja multiferoičnog materijala BiFeO_3 . Pored eksperimentalnog istraživanja sinteze i karakterizacije pomenutog materijala, istraživanja su rađena i kompjuterskim proračunima, baziranim na teoriji funkcionala gustine u programskom paketu Win2k, kao i programskom paketu SPuDS. Ispitivani su elektronska struktura materijala kao i njegove magnetne osobine i analizom rezultata ove doktorske disertacije kao i literaturno dostupnih teorijsko-eksperimentalnih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- Primenom hidrotermalne metode iz nitrata bizmuta i gvožđa sintetisan je monofazni bizmut ferit. Pokazano je da najznačajniju ulogu u ovom procesu predstavlja čistoća početnih reaktanata od koje i zavisi sam ishod sinteze.
- Struktura i mikrostruktura dobijenog nanopraha bizmut ferita određena je Ritveldovom analizom podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom. Utvrđeno je da bizmut ferit, kristališe u romboedarskoj strukturi (prostorna grupa $R3c$) i da sa porastom temperature termičkog tretmana veličina kristalita eksponencijalno raste od 29,3 nm, koliko iznosi na temperaturi od 200 °C, do 52 nm, što odgovara veličini kristalita za uzorak odgrevan na 800 °C.
- Skenirajuća elektronska mikroskopija bizmut ferita potvrdila je prisustvo čestica pravilnog poliedarskog oblika prosečne veličine od 30 nm.
- Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala prisustvo jasnih difrakcionih tačaka koje su tipične za monokristale. Analiza indeksa pokazuje prisustvo romboedarske faze BiFeO_3 . Analize sa HRTEM pojedinačnog zrna potvrđuju ultra-fine kristalne strukture, sa međuravanskim rastojanjem od 2,97 Å ($d = 2,97$ Å).
- Ramanskom spektroskopijom bizmut ferita i FTIR spektroskopijom potvrđena je monofaznost dobijenog bizmut ferita.
- EPR rezultati ukazali su na postojanje $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_V$ defekta koje je praćeno stvaranjem trovalentnog jona gvožđa koji obezbeđuje lokalne 3d momente.
- Za određivanje osnovnih optičkih svojstava nanočestičnog bizmut ferita korišćena su elipsometrijska merenja. Dobijena vrednost energetske procepa ("band gap") od 2.71 eV se dobro slaže sa literaturnom vrednošću koja iznosi oko 2.77 eV.

- Zavisnost temperature od magnetizacije je pokazala antiferomagnetni-paramagnetni fazni prelaz na temperaturi $T_N = 220$ K, dok je na nižoj temperaturi od ove izmereno slabo feromagnetno ponašanje.
- Teorijska istraživanja su obuhvatala predviđanje kristalnih struktura u sistemu BiFeO_3 . Korišćenjem metode pretrage baze podataka u sistemu ABX_3 i praćenjem naginganja oktaedara u strukturi dobijeno je 11 strukturalnih kandidata. Na osnovu vrednosti globalnog indeksa nestabilnosti izvršeno je rangiranje 11 predviđenih modifikacija BiFeO_3 . Utvrđeno je da je najstabilnija modifikacija označena kao BiFeO_3 - (1), koja kristališe u prostornoj grupi $R\bar{3}c$, sa $GII=0,00047$, dok je najnestabilnija predviđena struktura teseralna $Pm\bar{3}m$, obeležena kao BiFeO_3 - (11) sa $GII=0,74669$. Vrednost globalnog indeksa nestabilnosti, koji je blizu nule za BiFeO_3 - (1) modifikaciju, ukazuje na nestabilnost strukture i mogućnost lakog prelaska u ravnotežnu α - BiFeO_3 strukturu, pri čemu se ona ne javlja kao poseban energetski minimum. Prethodno navedeno je potvrđeno *ab initio* proračunima.
- Rezultati dobijeni SPuDS modelovanjem ukazali su na postojanje tri ortorombične strukture bizmut ferita: BiFeO_3 - (2), koja kristališe u prostornoj grupi $Pnma$ (br. 62), BiFeO_3 - (3), koja kristališe u $Imma$ (br. 74) i BiFeO_3 -(8), koja kristališe u prostornoj grupi $Cmcm$ (br. 63). Predviđena strukturalna modifikacija BiFeO_3 - (3) do sada nije bila poznata u literaturi.
- Predložene su četiri tetragonalne modifikacije bizmut ferita: BiFeO_3 -(4) koja kristališe u prostornoj grupi $P4/mbm$ (br. 127), BiFeO_3 -(5), koja kristališe u prostornoj grupi $I4/mcm$ (br. 140), BiFeO_3 -(6), koja kristališe u prostornoj grupi $P4_2/nmc$ (br. 137) i BiFeO_3 -(10), koja kristališe u prostornoj grupi $I4/mmm$ (br. 139). Prve tri strukture imaju istu vrednost globalnog faktora nestabilnosti dok BiFeO_3 - (10) ima veću vrednost globalnog indeksa nestabilnosti i znatno je nestabilnija.
- Pored monoklitične modifikacije BiFeO_3 - (7), koja kristališe u prostornoj grupi $C2/c$ (br. 15) predložene su i dve teseralne modifikacije: BiFeO_3 -(9) koja kristališe u prostornoj grupi $Im\bar{3}$ (br. 204) i BiFeO_3 -(11) koja kristališe u prostornoj grupi $Pm\bar{3}m$ (br. 221).
- Za četiri dobijene strukture (α - BiFeO_3 , β - BiFeO_3 -(2), BiFeO_3 -(4), BiFeO_3 -(11)) urađene su lokalne optimizacije korišćenjem linearizovanog proširenog ravnog

talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale (FP(L)APW+lo) metode koja se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT).

- Predviđena BiFeO_3 - (2) struktura je upoređena sa literaturnim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima β - BiFeO_3 strukture. Bitno je naglasiti da dolazi do promene koordinacionog broja Bi^{3+} , čija je vrednostje šest u α - BiFeO_3 modifikaciji, dok je u β - BiFeO_3 strukturi u koordinaciji osam, što može u velikoj meri uticati na polarizaciju jedinjenja.
- Eksperimentalno proračunata teseralna γ - BiFeO_3 faza, koja se javlja na temperaturama iznad 930°C , uspešno je upoređena sa predviđenom strukturom BiFeO_3 - (11) i optimizovana je na *ab initio* nivou. γ - BiFeO_3 faza kristališe u prostornoj grupi $Pm\bar{3}m$ (br. 221) i $a=3.9538$, što do sada nije zabeleženo u literaturi.
- Optimizovana je struktura BiFeO_3 - (4) koja kristališe u prostornoj grupi $P4/mbm$ (br. 127) na *ab initio* nivou sa parametrima ćelije $a=5.4212\text{ \AA}$ i $c=4.11635\text{ \AA}$. Ovo je prvi rezultat o ovakvoj tetragonalnoj fazi u bizmut feritu. Tetragonalna modifikacija BiFeO_3 - (4) može biti dobar kandidat pri $\beta \rightarrow \gamma$ faznoj transformaciji BiFeO_3 . Takođe, drugi tetragonalni kandidati su manje realni.
- Proračun magnetnih svojstava bizmut ferita na *ab initio* nivou je bio u veoma dobroj korelaciji sa izvršenim magnetnim merenjima u ovoj doktorskoj disertaciji. Proračunat magnetni moment Fe atoma iznosi oko $3.98\ \mu_B$, što je u saglasnosti sa eksperimentalnom vrednošću za teseralnu feromagnetnu fazu od $3.75(2)\ \mu_B$.
- Proračun električnih svojstava na *ab initio* nivou je takođe u dobroj korelaciji sa prikazanim električnim merenjima. Uprkos gustini elektronskog stanja izračunata je i vrednost energetskog procepa („band gap“), koja iznosi 2.1 eV . Izračunate su vrednosti Baderovih naelektrisanja koje iznose $+1.86$ za Fe i Bi, i -1.24 za O.

7. LITERATURA

- [1] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 1153–1177.
- [2] D. Lebeugle, Coexistence of ferroelectricity and magnetism in the multiferroic compound BiFeO_3 , ANR 2005, Ferroelectro magnétiques pour l'électronique de spin. (FEMMES)
- [3] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.*, 21 (2009) 2463-2485.
- [4] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, and W.J. James, The atomic structure of BiFeO_3 . *Solid State Commun.*, 7 (1969) 701-704.
- [5] J.B. Goodenough, Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Rep. Prog. Phys.*, 67 (2004) 1915-1993.
- [6] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, T. Grande, Size dependent properties of multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Chem. Mater.*, 19 (2007) 6478-6484.
- [7] J.Wang, J.B.Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B.Ogale, B. Liu, D. Viehland, V.Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K. M.Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299 (2003) 1719-1722.
- [8] H. Béa, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jacquet, K. Rode, P. Bencok, A. Barthélémy, Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO_3 thin films by advanced x-ray characterizations. *Phys.Rev.*, B, 74 (2006) 020101(R).
- [9] H.Wang, C.Yang, J.Lu, M. Wu, J. Su, K. Li, J. Zhang, G. Li, T. Jin, T. Kamiyama, F. Liao, J. Lin, Y. Wu, On the structure of BiFeO_3 . *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 2388-2392.
- [10] L.W. Martin, S.P.Crane, Y.H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M.Huijben, C.H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *J. Phys-Condens. Mat.*, 20 (2008) 434220.
- [11] T. Zhao, A. Scholl, F.Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom, R. Ramesh, Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature. *Nat. Mater.*, 5 (2006) 823-829.

- [12] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides: From bulk to thin film. *J. Phys-Condens. Mat.*, 17 (2005) R803-R832.
- [13] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, S. Fusil, Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 024116.
- [14] J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James, Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and Neutron Diffraction Study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32 (1971) 1315-1320.
- [15] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, T. Grande, The ferroic phase transitions of BiFeO₃. *Adv. Mater.*, 20 (2008) 3692-3696.
- [16] J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu, Y.C. Wu, Phase equilibrium of Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal. *J. Cryst. Growth*, 318 (2011) 936-941.
- [17] M. Polomska, W. Kaczmarek, Z. Pajak, Electric and magnetic properties of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solutions. *Phys. Status Solidi (A) Applied Research*, 23 (1974) 567-574.
- [18] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott, The beta phase of multiferroic bismuth ferrite and its betagamma metal-insulator transition, *Phys. Rev.*, B 77 (2008) 014110.
- [19] R. Haumont, I.A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil, Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev.*, B 78 (2008) 134108.
- [20] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot, Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: crystal structure of the orthorhombic β phase, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 027602.
- [21] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO₃ at high temperatures. *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 1205-1208.
- [22] E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, E.Y. Rode, V.A. Terekhova, The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *B. Acad. Sci. USSR Ch+*, 14 (1966) 873-874.
- [23] M.I. Morozov, N.A. Lomanova, V.V. Gusarov, Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russ. J. Gen. Chem.*, 73 (2003) 1676-1680.
- [24] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon, Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system. *J. Phase Equilib. Diff.*, 25 (2004) 59-67.

- [25] G.D. Achenbac, W.J. James, R Gerson, Preparation of single phase polycrystalline BiFeO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 437-437.
- [26] M. Valant, A.K. Axelsson, N. Alford, Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 . *Chem. Mater.*, 19 (2007) 5431-5436.
- [27] T.T. Carvalho, P.B. Tavares, Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 . *Mater. Lett.*, 62 (2008) 3984-3986.
- [28] S.M. Selbach, M.A. Einarsrud, T. Grande, On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 . *Chem. Mater.*, 21 (2009) 169-173.
- [29] J.C. Schön, M. Jansen, First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: determination of promising structure candidates by global optimization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 1286–1304 (in English).
- [30] D. Zagorac, J.C. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties, *Phys. Rev.*, B 89 (2014) 075201.
- [31] J. Zagorac, D. Zagorac, A. Zarubica, J.C. Schön, K. Djuris, B. Matovic, Prediction of possible CaMnO_3 modifications using an ab initio minimization data mining approach, *Acta Crystallogr.*, B 70 (2014) 809-819.
- [32] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS, *Acta Crystallogr.*, B 57 (2001) 725–738.
- [33] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites, *Acta Crystallogr.*, B 60 (2004) 10–20.
- [34] A. Salinas-Sanchez, J.L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche, J.L. Martinez, Structural characterization of R_2BaCuO_5 (R=Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction, *J. Solid State Chem.*, 100 (1992) 201–211.
- [35] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann Phys.*, 84 (1927) 457-484.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev.*, 136 (1964) B 864-871.
- [37] W. Kohn, L.J. Sham, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [38] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev Mod Phys.*, 71 (1999) 1253-1266.

- [39] K. Batalović, Hidridi legura prelaznih metala 4.grupe sa gvožđem i niklon- od elektronske strukture do primene za skladištenja vodonika, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2013.
- [40] J. Radaković, Energetska struktura i gradijenti električnih polja intermetalnih jedinjenja HfV_2 i ZrV_2 - čistih, dopiranih tantalom i kadmijumom i njihovih hidrida, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2013.
- [41] M. Petković „Primenjena kvantna hemija“, Fakultet za fizičku hemiju (2013) 8-8.
- [42] A.D. Khein, J. Singh, C.J. Umrigar, All-electron study of gradient corrections to the localdensity functional in metallic systems. *Phys. Rev.*, B 51 (1994) 4105.
- [43] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press (2006).
- [44] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev.*, A 38 (1988) 3098
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [46] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev.*, B 46 (1992) 6671.
- [47] M. Perić „Struktura i spektri molekula“, Srpska akademija nauka i umetnosti (2009) 278-291.
- [48] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51 (1937) 846.
- [49] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 6388.
- [50] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865–3868.
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001
- [52] I.A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, L. Bellaiche, Finite-temperature properties of multiferroic. *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 227602.
- [53] R.Hundt, KPLOT-program, University of Bonn, Germany 1979, Version 9, 6.15, (www.crystalimpact.com/download/kplot.htm), 2012.

- [54] R. Hundt, J.C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999) 413–416
- [55] A. Hannemann, R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, A new algorithm for space-group determination. *J. Appl. Crystallogr.*, 31 (1998) 922–928.
- [56] R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, CMPZ—an algorithm for the efficient comparison of periodic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 39 (2006) 6–16.
- [57] R. Hundt, J.C. Schön, S. Neelamraju, J. Zagorac, M. Jansen, CCL: an algorithm for the efficient comparison of clusters. *J. Appl. Crystallogr.*, 46 (2013) 587–593.
- [58] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41 (2008) 653–658.
- [59] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, 1996.
- [60] Search/Match (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elementalanalysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-phase-analysis.html>)
- [61] DiffractPlus (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elementalanalysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-evaluation-options.html>)
- [62] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica, B* 192 (1993) 55–69.
- [63] V. Jokanovic, Instrumentalne metode ključ razumevanja nanotehnologije i nanomedicine. Inžinjerska akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča”, (2014) 61-64.
- [64] J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James, Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32 (1971) 1315-1320.
- [65] R.A. Young The Rietveld method. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford University Press, Oxford, UK, (1996) 132-166.
- [66] S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičko-hemijske analize. Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (1993) 119-120.
- [67] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, Optička svojstva nanomaterijala. Institut za fiziku, Akademska misao, Beograd (2011).
- [68] A. Antić-Jovanović, Molekulska spektroskopija - spektrohemijski aspekti. Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2002, 408-409.
- [69] N. Paunović, Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima, Univerzitet u Beogradu, Doktorska teza, Fizički Fakultet, Univerzitet u Beogradu (2013).

- [70] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, (1959) 548-557.
- [71] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2007., R.M. A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1977.
- [72] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. Norwich: William Andrew Inc., (2005).
- [73] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Application*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan, (2007).
- [74] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, A.W. Hewat, Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study, *Acta Crystallogr.*, 63 (2007) 537–544.
- [75] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic, BiFeO₃ ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97 (2014) 1993–2011.
- [76] M.Čebela, B. Janković, R. Hercigonja, M. J. Lukić, Z. Dohčević-Mitrović, D. Milivojević, B. Matović, Comprehensive characterization of BiFeO₃ powder synthesized by the hydrothermal procedure. *Processing and Application of Ceramics*, 10 [4] (2016) 201–208.
- [77] I.M. Sosowska, Neutron scattering studies of BiFeO₃ multiferroics: a review for microscopists. *Journal of Microscopy*, 236, 109–114.
- [78] V.I. Zinenko, M.S. Pavlovskii, Lattice dynamics of BiFeO₃: The untypical behavior of the ferroelectric instability under hydrostatic pressure. *JETP Lett.*, 87 (2008) 288–291.
- [79] S. Komarneni, V.C. Menon, Q.H. Li, R. Roy, F. Ainger, Microwave-hydrothermal processing of BiFeO₃ and CsAl₂PO₆. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1409–1412.
- [80] E. Shi, C.T. Xia, W.Z. Zhong, B.G. Wang, C.D. Feng, Crystallographic properties of hydrothermal barium titanate crystallites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1567–1572.
- [81] A.Z. Simões, E.C. Aguiar, A.H.M. Gonzalez, J. Andrés, E. Longo, J.A. Varela, Strain behavior of lanthanum modified BiFeO₃ thin films prepared via soft chemical method. *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 104115.
- [82] S. Kumar, Structural, dielectric and magnetic characterization of Gd doped BiFeO₃ nanopowders. *Mater. Focus*, 2 (2013) 48–52.
- [83] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *J. Cryst. Growth*, 291 (2006) 135–139.

- [84] I.O. Troyanchuk, A.N. Chobot, O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, Magnetic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$). *Inorg. Mater.*, 46 (2010) 424–428.
- [85] G.S. Lotey, N.K. Verma, Multiferroic properties of Tb-doped BiFeO_3 nanowires. *J. Nanopart. Res.*, 15 (2013) 1553–1566.
- [86] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Lett.*, 7 (2007) 766–772.
- [87] G.S. Lotey, N.K. Verma, Magnetodielectric properties of rare earth metal-doped BiFeO_3 nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electr.*, 24 (2013) 3723–3729.
- [88] R.C. Lennox, M.C. Price, W. Jamieson, M. Jura, A. Daoud-Aladine, C.A. Murray, C. Tang, D.C. Arnold, Strain driven structural phase transformations in dysprosium doped BiFeO_3 ceramics. *J. Mater. Chem., C* 2 (2014) 3345–3360.
- [89] Y. Hu, L. Fei, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Wang, H. Gu, Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles *via* a wet chemical route at low temperature. *J. Nanopart.*, 2011 (2011) 1–6.
- [90] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, New York, USA, 1997, 70–75.
- [91] A.V. Zalesskii, A.A. Frolov, T.A. Khimich, A.A. Bush, Composition-induced transition of spinmodulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ system studied using ^{57}Fe NMR. *Phys. Solid State*, 45 (2003) 134–138.
- [92] H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, X.H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.Y. Chen, Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 3794–3799.
- [93] D. Kothari, V.R. Reddy, V.G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, A.M. Awasthi, Raman scattering study of polycrystalline magneto-electric BiFeO_3 . *J. Magn. Mag. Mater.*, 320 (2008) 548–552.
- [94] A. Kumar, R. Rai, N. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y. Chu, L. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. Collins, J. Musfeldt, V. Gopalan, Linear and nonlinear optical properties of BiFeO_3 , *Appl. Phys. Lett.*, (2008) 92121915.
- [95] P. Suresh, S. Srinath, Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO_3 . *J. Alloy. Compd.*, 554 (2013) 271–276.

- [96] S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Chen, N.B. Ming, Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 262907.
- [97] X.Z. Chen, R.L. Yang, J.P. Zhou, X.M. Chen, Q. Jiang, P. Liu, Dielectric and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics sintered with the powders prepared by hydrothermal method. *Solid State Sci.*, 19 (2013) 117–121.
- [98] R. Safi, H. Shokrollahi, Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Prog. Solid State Chem.*, 40 (2012) 6–15.
- [99] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot, Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: crystal structure of the orthorhombic β phase. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 027602.
- [100] A.G. Gavriliuk, V.V. Struzhkin, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, M.Y. Hu, P. Chow, Another mechanism for the insulator-metal transition observed in Mott insulators. *Phys. Rev.*, B 77 (2008) 155112.
- [101] O.E. Gonzalez-Vazquez, J. Iniguez, Pressure-induced structural, electronic, and magnetic effects in BiFeO₃. *Phys. Rev.*, B 79 (2009) 064102.
- [102] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, O. Eriksson, Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Phys. Rev.*, B 74 (2006) 224412.
- [103] H.J. Feng, Magnetism and electronic properties of BiFeO₃ under lower pressure, *J. Magn. Mater.*, 322 (2010) 3755–3759.
- [104] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev.*, B 73 (2006) 132101
- [105] V.I. Zinenko, M.S. Pavlovskii, Lattice dynamics of BiFeO₃: the untypical behavior of the ferroelectric instability under hydrostatic pressure. *JETP Lett.*, 87 (2008) 288–291.
- [106] O. Dieguez, O.E. Gonzalez-Vazquez, J.C. Wojdel, J. Iniguez, First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev.*, B 83 (2011)094105
- [107] H.D. Megaw, C.N.W. Darlington, Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites. *Acta Crystallogr.*, A 31 (1975) 161–173.
- [108] Y. Liu, K.-K. Wang, L.-H. Ni, Z.-H. Ren, G. Xu, C.-L. Song, G.-R. Han, Soft-mode driven tetragonal-to-monoclinic phase transition in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Lett.*, A 376 (2012) 3303–3307.

- [109] J.H. Feng, F. Liu, First-principles prediction of coexistence of magnetism and ferroelectricity in rhombohedral $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$. *Phys. Lett., A* 372 (2008) 1904–1909.
- [110] R.C. Lennox, M.C. Price, W. Jamieson, M. Jura, A. Daoud-Aladine, C.A. Murray, C. Tang, D.C. Arnold, Strain driven structural phase transformations in dysprosium doped BiFeO_3 ceramics, *J. Mater. Chem., C* 2 (2014) 3345–3360.
- [111] A.A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, E. Takayama-Muromachi, Structural properties of multiferroic BiFeO_3 under hydrostatic pressure, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 3400–3405.
- [112] R.J. Zeches, M.D. Rossell, J.X. Zhang, A.J. Hatt, Q. He, C.-H. Yang, A. Kumar, C.H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y.-H. Chu, J.F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L.Q. Chen, D.G. Schlom, N.A. Spaldin, L.W. Martin, R. Ramesh, A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO_3 . *Science*, 326 (2009) 977–980.
- [113] J.F. Scott, R. Palai, A. Kumar, M.K. Singh, N.M. Murari, N.K. Karan, R.S. Katiyar, New phase transitions in perovskite oxides: BiFeO_3 , SrSnO_3 , and $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1762–1768.
- [114] I.D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 2002.
- [115] J.-G. Park, M.D. Le, J. Jeong, S. Lee, Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO_3 . *J. Phys. Condens. Matter.*, 26 (2014) 433202.
- [116] P. Suresh, S. Srinath, Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO_3 . *J. Alloy. Compd.*, 554 (2013) 271–276.
- [117] W. Sosnowska, W. Schäfer, K.H. Kockelmann, Andersen, I.O. Troyanchuk, Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO_3 doped with manganese. *Appl. Phys., A* 74 (2002) S1040.
- [118] K.A. McDonnell, N. Wadnerkar, N.J. English, M. Rahman, D. Dowling, Photoactive and optical properties of bismuth ferrite (BiFeO_3): an experimental and theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, 572 (2013) 78–84.
- [119] R.W. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, 91 (1991) 893–928.
- [120] K. Batalović, V. Koteski, D. Stojić, Hydrogen storage in martensite Ti–Zr–Ni Alloy: a density functional theory study. *J. Phys. Chem., C* 117 (2013) 26914–26920.

8. PUBLIKACIJE PROISTEKLE IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M₂₁

Maria Čebela, Dejan Zagorac, Katarina Batalović, Jana Radaković, Bojan Stojadinović, Vojislav Spasojević, Radmila Hercigonja, „*BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics*”, *Ceramics International* 43 (2017) 1256-1264.

Rad u istaknutom časopisu međunarodnog značaja M₂₂

Maria Čebela, Bojan Janković, Radmila Hercigonja, Miodrag J. Lukić, Zorana Dohčević-Mitrović, Dušan Milivojević, Branko Matović, „*Comprehensive characterization of BiFeO₃ powder synthesized by the hydrothermal procedure*”, *Processing and Application of Ceramics* 10 (2016) 201-208.

Radovi saopštjeni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M₃₄

Maria Čebela, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Radmila Hercigonja, Branko Matović, *BiFeO₃ perovskites: theoretical and experimental investigations*, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16, 2017, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 74.

Jelena Maletaškić, Branko Matović, **Maria Čebela**, Marija Prekajski Đorđević, Aleksandar Matković, D. Kozlenko, S. Kichanov, *Combined magnetic and structural characterization of hydrothermal bismuth ferrite (BiFeO₃) nanoparticles*, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16, 2017, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 110.

Maria Čebela, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Milena Rosić, Miljana Mirković, Jana Radaković, Katarina Batalović, *Structural and electronic properties of BiFeO₃*, ROSOV PIN Third Regional roundtable: Refractory, process industry, nanotechnology and nanomedicine, June 1-2, 2017. Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 73.

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Marija Prekajski, Miljana Mirković, Jelena Pantić, Jelena Luković, Branko Matović, *BiFeO₃ ceramics: processing, optical and magnetic properties*, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (2015) 121

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Svetlana Ilić, Miljana Mirković, Jelena Pantić, Jelena Luković, Branko Matović, *Synthesis, optical and magnetic properties studies of multiferroic BiFeO₃*, 11th Conference for Young Sciences in Ceramics ESR Workshop, COST IC1208, October 21-24, 2015, Novi Sad, Srbija, Book of Abstracts, p. 78.

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Mia Omerašević, Svetlana Ilić, Miljana Mirković, Marija Prekajski, Branko Matović, *Magnetic and electrical properties of single phase multiferroic BiFeO₃*, 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17, 2015, Belgrade, Serbia, Book of Abstract, p. 107.

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Svetlana Ilić, Miljana Mirković, Mia Omerašević, Branko Matović, *Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO₃ powders fabricated by hydrothermal and mechanochemical method* Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology ROSOV PIN 2014, October 23-24, 2014. Andrevlje, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstracts, p. 129.

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Matović, *Synthesis and characterization of BiFeO₃ nanopowder*, 12th Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, December 11-13, 2013, in Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 10.

Maria Čebela, Radmila Hercigonja, Marija Marković, Mia Omerašević, Branko Matović, *Characterization of BiFeO₃ nanopowder obtained by hydrothermal synthesis*, Conference for Young Scientists in Ceramics, 10th Students Meeting and 3rd ESR COST MP0904 Workshop, Novi Sad, Serbia, November 6-9, 2013. Book of Abstracts, p. 121.

Maria Čebela, Marija Prekajski, Jelena Pantić, Mia Omerašević, Branko Matović, *Hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃*, The fifteenth annual conference Yucomat 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013. Book of Abstracts, p. 126.

Maria Čebela, Marija Prekajski, Jelena Pantić, Mia Omerašević, Branko Matović, *Hydrothermal synthesis and magnetic studies of multiferroic BiFeO₃*, Programme and the book of abstract: 2th Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, 2013, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 94.

Maria Čebela, Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Martović, *Reducing the particle size of Bi_2O_3 and Fe_2O_3 for the synthesis of BiFeO_3* , The joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, December 3rd-5th, 2012, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p. 93.

9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

Maria (Žarko) Čebela rođena je 28.01.1982. godine u Beogradu, Republika Srbija. Posle završene IX beogradske gimnazije, prirođno-matematičkog smera, upisala se na Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Diplomirala je 2009. godine odbranivši diplomski rad sa temom „Ispitivanje stabilnosti 12-volframfosforne, 12-volframsilicijumove i 12-molibdenfosforne kiseline u vodenim rastvorima primenom ramanske spektroskopije“. Iste godine upisuje master studije na matičnom fakultetu koje završava 2010. godine odbranivši master rad na temu „Ispitivanje stabilnosti 12-volframfosforne, 12-volframsilicijumove i 12-molibdenfosforne kiseline u smeši vode i etanola primenom ramanske spektroskopije“. Godine 2011. upisuje doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Od februara 2011. godine, zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Laboratoriji za materijale (170), na projektu „*Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine*“ ev. br. III 45012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Od augusta 2011. godine do januara 2012. godine bila je zaposlena kao asistent na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani, Slovenija, na projektu „*Elektronska keramika, 2D i 3D strukture*“ P2-0105 (Slovenian Research Agency).

Područje naučno istraživačkog rada Marie Čebele je usmereno u dva smera:

- ka istraživanjima vezanim za teorijska ispitivanja novih materijala, od teorijskog predviđanja novih jedinjenja i novih (meta)stabilnih modifikacija već postojećih molekula i materijala, do teorijskog ispitivanja osobina istraživanih materijala;
- ka eksperimentalnom istraživanju multiferoičnih materijala, na bazi BiFeO₃. Proučavanju metoda sinteze i optimizaciji uslova postojećih sinteza za dobijanje monofaznog praha bizmut ferita, kao i detaljnoj karakterizaciji materijala

Maria Čebela je koautor na 11 naučnih radova, od toga 7 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M₂₁), i rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M₂₂) i 25 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima (M₃₄).

BIBLIOGRAFIJA

Radovi koji nisu ušli u sastav doktorske disertacije:

1. Conić Dragan, Gradišak Anton, Jana Radaković, Iordoc M, Miljana Mirković, **Maria Čebela**, Katarina Batalović, *Influence of Ta and Nb on the hydrogen absorption kinetics in Zr-based alloys*, International Journal of Hydrogen Energy 40 [16] (2015) 5677-5682
2. Aleksandar Jović, Aleksandar Đorđević, **Maria Čebela**, Ivana Stojković, Radmila Hercigonja, Biljana Šljukić, *Composite zeolite/carbonized polyaniline electrodes for p-nitrophenol sensing*, Journal of Electroanalytical 778 (2016) 137-147
3. Miljana Mirković, Tamara Pašti, Anja Došen, **Maria Čebela**, Aleksandra Rosić, Branko Matović, Biljana Babić, *Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite*, RSC Advances 6 (2016) 12219-12225.
4. Branko Matović, Jelena Pantić, Jelena Luković, **Maria Čebela**, Svetlana Dmitrović, Miljana Mirković, Marija Prekajski, *A novel reduction-oxidation synthetic route for hafnia*, Ceramics International 42 (2016) 615-620.
5. Stevan Mušicki, Ljiljana Kljajević, Miško Milanović, **Maria Čebela**, Slađana Milovanović, Snežana Nenadović, Miloš Nenadović, *Predicting of lead distribution and immobilization in soil of the region of lignite mining (Rudovci, Serbia)*, Acta Montanistica Slovaca, 20 (2015) 192-199.
6. Branko Matović, Biljana Babić, Dušan Bučevac, **Maria Čebela**, Vesna Maksimović, Jelena Pantić, Miljković Miroslav, *Synthesis and characterization of hafnium carbide fine powders*, Ceramics International 39 (2013) 719-723.
7. Branko Matović, Jelena Pantić, Marija Prekajski, Nadežda Stanković, Dušan Bučevac, Tamara Minović, **Maria Čebela**, *Synthesis and characterization of Pr₆O₁₁ nanopowders*, Ceramics International 39 (2013) 3151-3155.
8. Dragan Marković, Žarko Čebela, Nikola Mladenović, Slobodan Pokrajac, Vojislav Simonović, **Maria Čebela**, Ivana Marković, *The innovated technical design of vibratory system calibration, optical color sorting of frozen fruits, preparing the masses for raspberry crumble, milling, purification and packaging*.
9. Dragan Marković, Milan Veljić, Vojislav Simonović, **Maria Čebela**, *Modeling the flow of fresh and deep frozen calibrated fruit by rotating sizing machines*, Journal on Processing and Energy in Agriculture 15 (2011) 67-70.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M₃₄

1. Milica Vasić, Radmila Hercigonja, **Maria Čebela**, Diogo M.F. Santos, Biljana Šljukić, *Pd – modified X zeolite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium*, 2nd International meeting on Materials Science for Energy Related Applications, September 29-30, 2016, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 63.
2. Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Klaus Doll, Milena Rosić, **Maria Čebela**, Branko Matović, *Computational studies of binary and ternary systems and connection to actual synthesis routes*, 24th Annual meeting of the German Crystallographic Society (DKG), 14-17 March 2016. Stuttgart, p.52.
3. Miljana Mirković, Anja Došen, Biljana Babić, **Maria. Čebela**, Peđa Vulić, Aleksandra Rosić, Branko Matović, *Synthesis of monetite (CaHPO₄) by mechanochemical treatment of Brushite (CaHPO₄·2H₂O)*, 11th Conference for young scientists in Ceramics, SM-2015, October 21-24, 2015, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p. 71.
4. Svetlana Ilić, Slavica Zec, Marija Stojmenović, Jelena Pantić, **Maria Čebela**, Ljiljana Kljajević, Branko Matović, *Phase development and thermal behaviour of hybrid sol-gel derived mullite precursor*, 11th Conference for Young Scientists i Ceramics and ESR Workshop, COST IC1208 October 21-24, 2015, Novi Sad, Serbia, Book of Abstract, p. 60.
5. Svetlana Ilić, Slavica Zec, Vesna Maksimović, Vladimir Urbanovich, Adela Egelja, **Maria Čebela**, Branko Matović, *The influence of temperature on microstructure of mullite sintered at high pressure*, 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17, 2015, Belgrade, Serbia, Book of Abstract, p. 103.
6. Jelena Pantić, Jelena Luković, **Maria Čebela**, Tamara Minović, Miljana Mirković, Svetlana Ilić, Milena Rosić, *Synthesis and characterization of sphene based ceramics*, Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology ROSOV PIN 2014, October 23-24, 2014. Andrevlje, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstracts, p. 136.
7. Miljana Mirković, Anja Došen, Biljana Babić, **Maria Čebela**, Mia Omerašević, Branko Matović, Aleksandra Rosić, *Synthesis of Monetite (CaHPO₄) by mechanochemical treatment of Brushite (CaHPO₄·2H₂O)*, Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology ROSOV PIN 2014, October 23-24, 2014. Andrevlje, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstracts, p.131.

8. Svetlana Ilić, Slavica Zec, Vesna Maksimović, **Maria Čebela**, Mia Omerašević, Aleksandra Šaponjić, Branko Matović, *Dopant effect of iron on the formation of sol-gel derived mullite*, 2nd regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology, Rosov Pin 2014, October 23-24, 2014, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstract, p. 134.
9. Mia Omerašević, Bojana Nedić Vasiljević, Svetlana Ilić, **Maria Čebela**, Miljana Mirković, Ana Radosavljević-Mihajlović, Branko Matović, *Thermal transformation of Cs-Exchanged zeolite*, 2nd regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology, Rosov Pin 2014, October 23-24, 2014, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstract, p.130.
10. Mia Omerašević, **Maria Čebela**, Andrija Savić, Vesna Maksimović, Nikola Vuković, Slavko Mentus, *Synthesis and characterization of cesium aluminosilicate phases from LTA zeolite sasaprecursor*, Twelfth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, December 11-13, 2013, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.9.
11. Mia Omerašević, **Maria Čebela**, Andrija Savić, Snežana Nenadović, Ana Radosavljević-Mihajlović, Slavko Mentus, *Thermal Induced PhaseTransformation of Cs-Exchanged LTA framework zeolite*, Conference for Young Scientistsin Ceramics, 10th Students Meeting and 3rd ESR COST MP0904 Workshop, November 6-9, 2013. , Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p. 97.
12. Mia Omerašević, Uroš Jovanović, Vladimir Pavlović, **Maria Čebela**, Snežana Nenadović, *Cesium adsorption and phase transformation of clinoptilolite*, Programme and the book of abstract : 2th Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, 2013, Belgrade, Serbia, p. 69.
13. Mia O. Omerašević, Miljana M. Mirković, Uroš D. Jovanović. Anja Došen, Ljiljana M. Kljajević, **Maria Ž. Čebela**, Snežana S. Nenadović, *Comparative analysis of cesium sorption behavior of thermally, mechanochemically modified and raw diatomite*, The joint event of the 11th Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1st European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, December 3rd-5th, 2012. , Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p.94.
14. Mia. Omerašević, Uroš Jovanović, Ljiljana Kljajević, **Maria Čebela**, Snežana Nenadović, *Adsorption characteristics of metakaolin-basedgeopolymers*, 19-20. Oktobar 2012. , Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p.97.

15. **Maria Čebela**, Ana Radosavljević Mihajlović, Vesna Maksimović, Branko Matović, *Characterization of sintered magnesite microstructural and XRD analysis*, 1st Conference of the Serbian Ceramic Society 17-18.03.2011., Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p.28.

10. PRILOZI

Tabela S1. Skup parametara koji se koriste za kvantno mehaničke kalkulacije i strukturno predviđanje BiFeO₃.

Metod	BVC (Bond Valence Calculation)
Program	SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software)
Položaj B - katjona	AMX ₃
Nagib	+1
Faktor Tolerancije (BVC Parametar)	0.9146
Temperatura (K)	298.0
Metod	FP(L)APW+lo (linearizovani prošireni ravni talasi sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale) DFT (Teorija funkcionala gustine)
Program	Wien2k
Funkcional	GGA (generalizovani gradijent aproksimacije), GGA+U (+ U_{eff} korekcija)
U_{eff} (eV)	3.8
R_{mt}	2.07 bohr (Bi) 1.75 bohr (Fe) 1.6 bohr (O)
$R_{mt}K_{max}$	8.5
Cutoff (Ry)	-7
l_{max} (Ry)	10
G_{max} (Ry)	20
Kriterijum konvergencije	
(mRy/bohr)	1<
E_{tot} (Ry)	0.001<

Tabela S2. Skup parametara korišćenih za eksperimentalna merenja (XRD, električna i magnetna merenja).

Metod	XRD (difrakcija x- zračenja)
Uređaj	Rigaku ULTIMA IV XRPD difraktometar
Korišćeno zračenje	Cu $K\alpha_{1,2}$
Strukturno utaćnjavanje	Rietveldova metoda
Program	FullProf
Raspodela veličine kristalita	Lorentzian funkcija
Mikronaprezanje u strukturi	Gaussian funkcija
2θ (°)	20 – 80
Korak (° 2θ)	0.02
Vreme zadržavanja po koraku (s)	5
Temperatura (K)	298.0
FHWM	U = 0.4518 V = -0.5023 W = 0.1880
Metod	Elipsomerija
Uređaj	ellipsometer (SOPRA GES5E-IRSE)
Upadni ugao θ_i (°)	65
oblast	UV–VIS
Metod	SQUID merenja
Uređaj	Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometar
Tip	Jednosmerna struja
Temperatura (K)	5 – 300
Magnetno polje (Oe)	100
Magnetizacija u funkciji magnetnog polja	
Temperatura (K)	5, 300
Magnetno polje (kOe)	50

Tabela S3. Izračunate vrednosti indeksa nestabilnosti (GII) za 11 predviđenih BiFeO₃ modifikacija uz pomoć BVC metode upoređenih sa ab initio energijom izračunatom GGA metodom.

Strukturna modifikacija	Prostorna grupa	GII (a.u.)	E /f.u. (Ry)
BiFeO ₃ - (1)	$\bar{R}3c$	0.00047	- 46160.20870
BiFeO ₃ - (2)	<i>Pnma</i>	0.01123	- 46160.23756
BiFeO ₃ - (3)	<i>Imma</i>	0.01592	- 46160.21749
BiFeO ₃ - (4)	<i>P₄/mbm</i>	0.09595	- 46160.18934
BiFeO ₃ - (5)	<i>I₄/mcm</i>	0.09595	- 46160.19768
BiFeO ₃ - (6)	<i>P₄₂/nmc</i>	0.09783	- 46160.19612
BiFeO ₃ - (7)	<i>C₂/c</i>	0.15273	- 46160.08208
BiFeO ₃ - (8)	<i>Cmcm</i>	0.17060	- 46160.21988
BiFeO ₃ - (9)	$\bar{I}m\bar{3}$	0.24293	- 46160.20350
BiFeO ₃ - (10)	<i>I₄/mmm</i>	0.27773	- 46160.20406
BiFeO ₃ - (11)	$\bar{P}m\bar{3}m$	0.74669	- 46160.13400

** PROGRAM FullProf.2k (Version 5.30 - Mar2012-ILL JRC) **

MULTI-- PATTERN

Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity

Refinement of X-ray and/or Neutron Data

=> Phase No. 1 bfo; DN-12 R 3 c

=> No. of reflections for pattern#: 1: 94

==> ATOM PARAMETERS:

Name	x	sx	y	sy	z	sz	B	sB	occ.	socc.	Mult
Bi	0.00000(0)		0.00000(0)		0.00000(0)		0.200(0)		1.000(0)		6
Fe	0.00000(0)		0.00000(0)		0.22080(0)		0.500(0)		1.000(0)		6
O	0.44600(0)		0.01740(0)		0.95170(0)		1.000(0)		3.000(0)		18

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

5.49508 0.00286
 5.49508 0.00286
 13.64720 0.01168
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 120.00000 0.00000

=> Overall scale factor : 0.370469481 0.011390570

=> T.O.F. extinction : 0.00000 0.00000

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> T.O.F. FWHM sig-2,1,0: 0.00000 0.00000

```

0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Preferred orientation: 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> T.O.F. a0,b0,a1,b1 : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Xtof and ytof params : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Strain par. s2,s1,s0 : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Size parameters z1,z0: 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

=> T.O.F. FWHM gam-2,1,0: 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Strain parameter LSTR: 0.00000 0.00000

=> Absorption parameters:
0.10040 0.00000
0.00000 0.00000

```

```

-----
=> Phase No. 2 mag                R -1
-----

```

```

=> No. of reflections for pattern#: 1: 551

```

```

==> ATOM PARAMETERS:

```

```

Name  x  sx  y  sy  z  sz  B  sB  occ.  socc.  Mult

```

Fe1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.22080(0)	0.500(0)	1.000(0)	0
Fe2	0.66667(0)	0.33333(0)	0.55416(0)	0.703(0)	1.000(0)	0
Fe3	0.33333(0)	0.66667(0)	0.88749(0)	0.703(0)	1.000(0)	0
Fe4	0.00000(0)	0.00000(0)	0.72082(0)	0.703(0)	1.000(0)	0
Fe5	0.66667(0)	0.33333(0)	0.05416(0)	0.703(0)	1.000(0)	0
Fe6	0.33330(0)	0.66667(0)	0.38749(0)	0.703(0)	1.000(0)	0

==> MAGNETIC MOMENT PARAMETERS:

Name	Mx	sMx	My	sMy	Mz	sMz	M	sM	MPhas	sMPhas
Fe1	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	5.3752(1460)	0.0000(0)					
Fe2	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	5.3752(1460)	0.0000(0)					
Fe3	0.001(0)	5.376(146)	0.001(0)	5.3752(1460)	0.0000(0)					
Fe4	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	5.3757(1460)	0.0000(0)					
Fe5	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	5.3757(1460)	0.0000(0)					
Fe6	-5.376(146)	-5.376(146)	0.001(0)	5.3757(1460)	0.0000(0)					

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

5.49508 0.00286
 5.49508 0.00286
 13.64720 0.01168
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 120.00000 0.00000

=> Overall scale factor : 0.370469481 0.011390570

=> T.O.F. extinction : 0.00000 0.00000

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

=> T.O.F. FWHM sig-2,1,0: 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Preferred orientation: 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> T.O.F. a0,b0,a1,b1 : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Xtof and ytof params : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Strain par. s2,s1,s0 : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Size parameters z1,z0: 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

=> T.O.F. FWHM gam-2,1,0: 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Strain parameter LSTR: 0.00000 0.00000

=> Absorption parameters:
0.10040 0.00000
0.00000 0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Zero-point: 0.0000 0.0000
=> Background Parameters (linear interpolation) ==>
14.5793 0.00000
14.8052 0.00000
15.2501 1.17838
17.2748 1.35058
18.7539 1.20973
19.3863 1.33660
22.8013 1.33159
25.5396 1.00209
33.2101 0.968179
37.4003 1.03891

38.6965	1.14133
42.9061	1.22548
46.6662	1.39523
43.0409	1.54656
44.0297	1.21751
42.4092	1.21514
38.8116	1.66871
39.0712	0.00000
34.7233	0.00000

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 bfo; DN-12

=> Bragg R-factor: 9.74 Vol: 356.880(0.403) Fract(%): 100.00(4.35)

=> Rf-factor= 5.47 ATZ: 16892.582 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 mag

=> Magnetic R-factor: 6.57

Прилог 1.**Изјава о ауторству**Потписана Марија Чебелаброј индекса 315/10**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут - ферита (BiFeO₃)

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**Име и презиме аутора **Мариа Чебела**Број индекса 315/10

Студијски програм _____

Наслов рада Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут - ферита (BiFeO_3)Ментор др Радмила ХерцигонјаПотписана **Мариа Чебела**

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.**Изјава о коришћењу**

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

Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут - ферита (BiFeO₃)

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.