

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

На IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, одржаној 08.06.2017, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Марије Чебеле, мастер физикохемичара, под насловом: „**Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут-ферита (BiFeO₃)**“. Пошто смо прегледали докторску дисертацију, Наставно-научном већу се подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација мастер физикохемичара Марије Чебеле написана је на 106 страна куцаног текста и садржи следеће целине: *Увод* (2 стране), *Предмет и циљ* (1 страна), *Теоријски део* (13 стране), *Експериментални део* (16 стране), *Резултати и дискусија* (39 страна), *Закључак* (3 стране), *Литература* - 133 референце (9 страна). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила и списак радова проистеклих из докторске дисертације (3 страна), Биографију (1 страна), Прилог (8 страна) и додатке прописане правилима Универзитета о подношењу докторских теза на одобравање (3 стране).

Дисертација садржи 34 слике (од тога је 2 слика из литературе, а 32 слике представљају властите резултате) и 12 табела (12 табела са властитим резултатима).

Поглавље *Увод* укратко описује актуелност проблематике којом се бави докторска дисертација.

Поглавље *Теоријски део* се састоји из два дела. У првом делу је описана структура, фазни дијаграм и магнетне и електричне особине испитиваног јединјенја. Други део се односи на теоријске методе које су коришћене за прорачуне нових модификација бизмут ферита као и за испитивање његових особина.

У поглављу *Предмет и Циљ* приказани су главни циљеви истраживања у оквиру ове докторске дисертације који се могу раздвојити на два дела. Први део укључује оптимизацију поступка синтезе монофазног бизмут ферита као и испитивање физичких

и хемијских особина овог једињења. Други део се односи на примену теоријских метода за предвиђање структурних модификација у бизмут фериту, као и на *аб иницио* оптимизацију изабраних модификација бизмут ферита.

У поглављу *Експериментални део* описана је метода синтезе испитиваног узорака. Дати су и уређаји и методе примењене за карактеризацију синтетисаних материјала, а то су: рендгенска дифракција на праху, Ритвелдова анализа, неутронска дифракција, скенирајућа електронска микроскопија, трансмисиона електронска микроскопија, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, раманска спектроскопија, електронска парамагнетна резонанција, спектроскопска елипсометрија, магнетометар са вибрирајућим узорком и SQUID магнетометар.

Поглавље *Резултати и дискусија* је подељено на две главне целине. Прва целина се односи на детаљну карактеризацију бизмут ферита, добијеног хидротермалном методом синтезе. Друга целина се односи на резултате прорачуна изведених помочу различитих метода за предвиђање структура и испитивање магнетних и електричних особина материјала.

У поглављу *Закључак* сумирани су закључци изведени из резултата приказаних у докторској дисертацији.

Б. Опис резултата тезе

Докторска дисертација је показала детаљне и теоријске поступке анализе који у комбинацији представљају најбољи приступ за разумевање магнетних и електричних особина бизмут ферита, као и боље разумевање његових структурних промена на високим температурама. У овој докторској дисертацији оптимизован је хидротермални поступак за добијање монофазног бизмут ферита. Први део резултата се односи на резултате добијене експерименталним путем и детаљну карактеризацију синтетисаног бизмут ферита, док се други део односи на резултате добијене применом теоријских метода за проучавање материјала.

Структурна анализа испитиваног бизмут ферита је урађена помоћу рендгенске структурне анализе, Ритвелдовога структурног утачавања и неутронске дифракције. На основу коришћених метода утврђена је монофазност синтетисаног бизмут ферита који показује ромбодарску кристалну структуру и кристалише у просторној групи $R\bar{3}c$. Неутронска дифракција је потврдила присуство ромбодарске кристалне структуре, при

чему је идентификовала присуство магнетног пика који потиче од гвожђа. На основу скенирајуће електронске микроскопије одређена је морфологија материјала и потврђено је да термички третман материјала на 200 °C не нарушава равнотежу у систему и да су идентификоване честице правилног геометријског облика просечне величине 300 nm и да не долази до појаве агломерата. HRTEM анализа је показала да је узорак веома добро искристалисао са јасно нефрагментисаним кристалним површинама. Раманска спектроскопија и FTIR спектроскопија потврдиле су монофазност синтетисаног бизмут ферита.

Електронска парамагнетна резонантна анализа је показала могућност стабилизације перовскитске структуре, при чему се може произвести феромагнетизам на собној температури у BiFeO_3 узорку. Оптичка својства материјала су испитивана елипсометријском спектроскопијом и добијени енергетски процеп ("band gap") је износио 2,71 eV. Магнетне и електричне особине бизмут ферита испитиване су комбинацијом експерименталних и теоријских прорачуна. Магнетна својства мултифероичног бизмут ферита испитана су помоћу SQUID магнетометра. Зависност температуре од магнетизације је показала антиферомагнетни-парамагнетни фазни прелаз на температури $T_N=220$ K, док је на нижој температури од наведене детектовано слабо феромагнетно понашање.

Коришћењем програма за предвиђање структуре у систему бизмут ферита и коришћењем методе претраге базе података у систему, као и праћењем нагињања октаедара у бизмут фериту добијено је 11 структурних кандидата. На основу вредности глобалног индекса нестабилности, извршено је рангирање 11 предвиђених модификација бизмут ферита. Утврђено је да је најстабилнија модификација обележена са BiFeO_3 - (1), која кристалише у просторној групи $R\bar{3}c$, са глобалним индексом нестабилности $GII=0,00047$, док је најнестабилнија структура тесерална $Pm\bar{3}m$, односно BiFeO_3 - (11) са глобалним индексом нестабилности $GII=0,74669$.

За четири предвиђене структурне модификације (α - BiFeO_3 , β - BiFeO_3 -(2), BiFeO_3 -(4), BiFeO_3 -(11)) урађена је локална оптимизација коришћењем линеаризованог проширеног равноталасног потенцијала плус локалне орбитале (FP(L)APW+lo) методе, која се заснива на теорији функционала густина (DFT). Оптимизована структура обележена са BiFeO_3 -(4) кристалише у просторној групи $P4/mbm$ (br. 127) са параметрима јединичне ћелије $a=5.4212$ Å и $c=4.11635$ Å и ово је први извештај о оваквој тетрагоналној фази у бизмут фериту. Показали смо да ова

модификација може бити добар кандидат дуж $\beta \rightarrow \gamma$ фазне трансформације у бизмут фериту. Такође, сматрамо да су други тетрагонални кандидати мање реални.

Прорачун магнетних својстава на *ab initio* нивоу је у одличној корелацији са презентованим магнетним мерењима ове дисертације, као и претходним експерименталним и теоријским испитивањима. Прорачунат је магнетни момент атома гвожђа који износи око $3.98 \mu\text{B}$, што се добро слаже са експерименталном вредношћу за тесералну феромагнетну фазу од $3.75(2) \mu\text{B}$.

Прорачун електричних својстава на *ab initio* нивоу је такође добро слаже са презентованим експерименталним мерењима. Поред густине електронског стања израчуната је и вредност енергетског процепа („band gap“), која износи $2,1 \text{ eV}$. На крају, израчунате су вредности Бадерових наелектрисања које износе $+1,86$ за Fe и Bi, и $-1,24$ за O.

Ц. Упоредна анализа резултата дисертације са резултатима из литературе

Преглед литературе указује на актуелност тематике која представља предмет истраживања ове докторске дисертације. Велики број радова је посвећен теми добијања бизмут ферита различитим поступцима синтезе као што су: сол-гел синтеза (М.М. Rashad, *J. Materials Science- Materials in Electronics* **23** (2012) 882.), хидротермална синтеза (C.J. Tsai, C.Y. Yang, Y.C. Liao and Y.L. Chueh, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 17432.), микроталасна хидротермална синтеза, реакција у чврстом стању (Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu and Z.G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1731., М.М. Kumar, V.R. Palkar, K. Srinivas and S.V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2764.) и друге. Jian- Ping Zhou и сардници (J.-P. Zhou et al., *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 3630–3636) су показали да је могуће добити монофазни бизмут ферит који кристалише у просторној групи $R\bar{3}c$ (161) и чија је величина кристалита око 45 nm . У овој докторској дисертацији је показано да је могуће добити монофазни бизмут ферит хидротермалном синтезом из нитрата бизмута и гвожђа уз помоћ 8M KOH са величином кристалита око 30 nm .

Амит Кумер и сарадници (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.* 92121915, 2008.) су проучавали оптичке карактеристике бизмут ферита

помоћу елипсометријске спектроскопије и добили су вредност директног енергетског процепа ("band gap") 2,81 eV. У оквиру ове тезе такође су проучаване оптичке особине бизмут ферита и установљено је да је вредност енергетског процепа синтетисаног материјала 2,71 eV, што је у доброј корелацији са претходно објављеним резултатима из литературе.

Тае-Jin Park и сарадници (Т.Ј. Park, G.C. Papaefthymiou, G.C. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Sizedependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles, Nano Lett. 7 (2007) 766–772.) су проучавали магнетно понашање у зависности од величине честица и установили да магнетизација у функцији магнетног поља расте са смањењем величине испитиваних честица. Pittala Suresh и S. Srinath су такође проучавали магнетно понашање бизмут ферита и бизмут ферита допираног са лантаном и установили да долази до повећања Néel температуре са додавањем лантана, као и да реманентна магнетизација расте са повећањем количине лантана у узорку. У овој дисертацији зависност температуре од магнетизације показује антиферомагнетни - парамагнетни прелаз на температури $T_N=220$ K, док на нижој температури од наведене је детектовано слабо феромагнетно понашање. Ова температура је због нанометарских димензија знатно нижа од оне познате за булк материјале.

Oswaldo и сарадници (Oswaldo Dieguez, O. E. Gonzalez-Vazquez, Jacek C. Wojdeł, and Jorge 'Iniguez, First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃, PHYSICAL REVIEW B 83, 094105 (2011)) су се бавили теоријским испитивањима бизмут ферита са циљем проналажења стабилних модификација у структури бизмут ферита. Пронашли су већи број кандидата ниско енергетских модификација. У овој дисертацији такође су коришћене теоријске методе за израчунавање нових структура и испитивање њихових стабилности. Прорачунима је добијено 11 модификација бизмут ферита које кристалишу у различитој просторној групи и показују различиту стабилност. Једна од тетрагоналних структура која је предложена у раду до сада није била позната у литератури. Ово откриће је допринело бољем разумевању промена које настају у систему услед дисторзија и бољем разумевању фазних трансформација у материјалу.

Д. Научни радови и саопштења у којима су публиковани резултати из докторске дисертације

Резултати докторске дисертације Марије Чебеле публиковани су у виду 1 рада у врхунском међународном часопису (M21-a) и 1 рад у истакнутом међународном часопису (M22), као и у виду 11 саопштења на међународним научним скуповима, од тога 11 штампана у изводу.

M21- Радови објављени у врхунским међународним часописима

1. **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

M22- Радови објављени у истакнутим међународним часописима

2. **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 [4] (2016)

M34- Саопштења са међународних скупова штампана у изводу

1. **Maria Čebela**, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Radmila Hercigonja, Branko Matović, „BiFeO₃ perovskites: theoretical and exxperimental investigations“, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16, 2017, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.74.
2. 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.
3. **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.

4. **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, 31st August-4th September 2015, Bečići, Montenegro, Book of Abstracts, p.121.
5. **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.
6. **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, June15-17, 2015, Belgrade, Serbia, Book of Abstract, p. 107.
7. **Maria Čebela**, Radmila Hercigonja, Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Matović “Synthesis and characterization of BiFeO₃ nanopowder ”, Twelfth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, December 11-13, 2013, in Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.10
8. **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.
9. **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, Septembar 2-6. 2013. Book of Abstracts, p.126.
10. **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 ISBN 978-89-80109-18-3*
11. **Maria Čebela**, *Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Martović*, “Reducing the particle size of Bi₂O₃ and Fe₂O₃ for the synthesis of BiFeO₃”, 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.*

Е. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата мастер физикохемичара Марије Чебеле приказани у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос области физичке хемије као и физичке хемије материјала. Делови дисертације кандидата публиковани су у виду 2 рада у међународним часописима (1 рад категорије M21 и 1 рад категорије M22), као и у виду 11 саопштења на међународним научним скуповима, штампаних у изводу. На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију мастера физикохемичара Марије Чебеле под насловом: „**Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут - ферита (BiFeO_3)** “ и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену комисије, рад прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физикохемијских наука и одобри јавну одбрану докторске дисертације.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Радмила Херцигоња, ванредни професор

Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

др Бојан Јанковић, научни сарадник

Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

др рер. нат. Дејан Загорац, научни сарадник

др рер. нат. Бранко Матовић, научни саветник

Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду

У Београду, 2.8.2017.

