

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nikola I. Ilić

**PROCESIRANJE, SVOJSTVA I
MOGUĆNOST PRIMENE
MULTIFEROIČNIH MATERIJALA NA
BAZI BIZMUT-FERITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METTALURGY

Nikola I. Ilić

**PROCESSING, PROPERTIES AND
APPLICATION OF BISMUTH FERRITE-
BASED MULTIFERROIC MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Komentori:

Dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Bobić, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

Članovi komisije:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vladimir Srđić, redovni profesor
Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Datum odbrane: _____

Ова докторска дисертација је урађена на Институту за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду у оквиру националног пројекта III 45021 којим руководи др. Владимир Срдић, редовни професор Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, а под руководством др Јелене Бобић, вишег научног сарадника Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду и др Раде Петровић, редовног професора Технолошко-металушког факултета Универзитета у Београду.

Најпре желим да изразим велико поштовање и захвалност проф. др Биљани Стојановић, која је предложила тему дисертације, на свеобухватном ангажовању и подрици, стручној помоћи и корисним саветима и разговорима, како током израде ове докторске дисертације, тако и у мом научно-истраживачком раду.

Др Јелени Бобић се захваљујем на свестраној помоћи, саветима и издвојеном времену током израде ове дисертације. Др Раде Петровић се захваљујем на стручној подрици од самог почетка студија и увођењу у научну делатност, као и на бројним саветима који су помогли да ова дисертација буде боља. Такође се захваљујем члановима комисије, др Владимиру Срдићу и др Ђорђу Јанаћковићу на пажљиво прочитаном тексту и стручним сугестијама.

Др Мирјани Вијатовић Петровић, вишем научном сараднику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду и др Адису Џунузовићу, истраживачу сараднику Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду најискреније се захваљујем на стручној помоћи и корисним сугестијама у интерпретацији резултата и дискусијама које су допринеле коначном обликовању рада.

Проф. др Зорани Дохчевић-Митровић и Бојану Стојадиновићу са Института за Физику Универзитета у Београду се захваљујем на стручној помоћи при мерењу, анализи и тумачењу Раман спектра, као и на дискусијама које су допринеле бољем разумевању испитиване тематике.

Колегама са Одсека за науку о материјалима Института за мултидисциплинарна истраживања Универзитета у Београду захваљујем се на стручној и пријатељској помоћи и подрици од самог почетка мог научноистраживачког рада.

Значајан допринос истраживањима је урађен на још неколико институција, због чега желим да се захвалим вођама група и њиховим сарадницима на великој помоћи при спровођењу експерименталног рада и разумевању добијених резултата: проф. Паули Виларињо (Универзитет у Аверу, Португалија), проф. Марији Апериди Загете (Институт за хемију, Универзитет у Сао Паулу, Бразил), проф. Барбари Малич (Институт Јожеф Стефан, Љубљана, Словенија), проф. Лилијани Митосериу (Alexandru Ioan Cuza Универзитет, Јаши, Румунија), проф. Владимиру Срдићу (Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду), проф. Дарку Маковицу (Институт Јожеф Стефан, Љубљана, Словенија), др Војиславу Спасојевићу (Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду).

Посебну захвалност дугујем мојој породици и пријатељима на пруженој подрици и разумевању током израде ове дисертације.

PROCESIRANJE, SVOJSTVA I MOGUĆNOST PRIMENE MULTIFEROIČNIH MATERIJALA NA BAZI BIZMUT-FERITA

Rezime

Bizmut-ferit (BiFeO_3) ispoljava jedinstvena svojstva koja pre svega doprinose teorijskom shvatanju električnih i magnetnih uređenja i njihove interakcije u kristalnim oksidnim materijalima, ali bi uz prevazilažanje trenutno postojećih prepreka materijala na bazi bizmut-ferita mogli naći primenu u mnogim oblastima. Postoji samo nekoliko jednofaznih materijala kojima se može pripisati više feroičnih svojstava (feroelektrična, feroelastična, (anti)feromagnetna) na temperaturama višim od 50 K. Zbog toga ne čudi da je baš bizmut-ferit, koji i na temperaturama iznad sobne može ispoljiti feroelektričnost, feroelastičnost, pa čak i slab feromagnetizam (iako je po magnetnoj strukturi antiferomagnetan), predmet istraživanja brojnih naučnih radova iako i dalje ne postoje uređaji koji u sastavu sadrže bizmut-ferit.

Predmet ove disertacije je ispitivanje mogućnosti za prevazilaženje uobičajenih problema, kao što su pojava sekundarnih faza, loša sinterabilnost i visoka električna provodljivost, koji ograničavaju primenu materijala na bazi bizmut-ferita. U tu svrhu su prahovi sintetisani hemijskim metodama iz rastvora (sol-gel), a zatim je proučavan uticaj modifikacije sastava i dimenzionalnosti na strukturu i svojstva dobijenih materijala. Modifikacija sastava je vršena dopiranjem stranim jonima, i to sa 1 do 10 mol % jona Y^{3+} ili sa 5 mol % jona različitog naelektrisanja (K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Mo(VI)) u cilju definisanja uticaja strukturnih napona na svojstva, kao i uzroka i mehanizama električne provodljivosti i načina za smanjenje gustine curećih struja. Zarad poboljšanja električne otpornosti ispitivano je i dobijanje dvodimenzionalnih struktura (tankih filmova) kod kojih je uobičajeno smanjeno formiranje defekata.

Sinteza autosagorevanja i niskotemperaturna hemijska sinteza se odigravaju u vodenim rastvorima nitrata odgovarajućih metala u koje su dodati rastvori različitih organskih jedinjenja koje sprečavaju taloženje hidroksida, a kod autosagorevanja reakcijom sa nitratnim jonima oslobađaju energiju dovoljnu da dođe do kristalizacije bizmut-ferita. Tanki filmovi su dobijeni nanošenjem rastvora nitrata u organskim rastvaračima na rotirajuće supstrate.

Sastav dobijenih prahova je praćen metodama diferencijalno-termijske analize, infracrvene spektroskopije i rendgenske difrakcione analize. Mikrostruktura prahova je analizirana mikroskopskim metodama, dok je njihova uniformnost praćena analizom raspodele veličina čestica, da bi zatim korišćenjem dilatometrijskog merenja ali uz praćenje faznog sastava rendgenskom difrakcijom i mikrostrukture skenirajućim elektronskim mikroskopom bio odabran optimalan postupak sinterovanja kako bi se dobili uzorci keramike što veće gustine i bez prisustva drugih faza. Od nekoliko ispitivanih organskih jedinjenja za sintezu fazno čistih prahova i guste keramike najbolje su se pokazali glicin, urea i oksalildihidrazid za sintezu autosagorevanjem, a oksalna i vinska kiselina za niskotemperaturnu sintezu.

Dielektrična i feroelektrična merenja su pokazala visoku električnu provodljivost nedopiranih uzoraka koja onemogućava ispoljavanje feroelektričnih svojstava, uz prisutne oblasti različite provodljivosti i veoma velike vrednosti permitivnosti i dielektričnih gubitaka usled koncentrisanja naelektrisanja na mikrostrukturnim međupovršinama. Magnetna karakterizacija je pokazala tipično antiferomagnetno ponašanje. Dopiranje je doprinelo značajnoj promeni svih pomenutih svojstava. Dopirajući joni su uveli strukturna naprezanja koja su pri određenom procentu dopanta dovela do delimične transformacije romboedarske strukture u ortorombičnu. Ova naprezanja su promenila magnetnu strukturu i izazivala slab feromagnetizam dopiranih uzoraka. Dopirajući joni su uz to pokazali težnju da se tokom sinterovanja koncentrišu na površini zrna sprečavajući formiranje kiseoničnih vakansija i usporavajući rast zrna, i na ovaj način su doprineli stabilizaciji dielektričnih svojstava u frekventnom i temperaturnom domenu i povećanju električne otpornosti u dovoljnoj meri da je moguće uočiti feroelektrični histerezis, mada se i dalje ne ispoljava prava feroelektričnost. Impedans spektroskopija i strujno-naponska karakterizacija su pokazale da dopiranje jonima Y^{3+} , Ca^{2+} i Zr^{4+} utiče na promenu mehanizma provođenja i smanjenje koncentracije unutrašnjih nosilaca naelektrisanja. Dopanti u A-položaju (menjaju Bi^{3+} jone) naročito utiču na povećanje električne otpornosti granica zrna, dok dopanti u B-položaju (menjaju Fe^{3+} jone) mogu uticati na ravnomerno povećanje otpornosti zrna i granica zrna ukoliko su naelektrisanja većeg od +3. U nedopiranom uzorku i uzorcima dopiranim u B-položaju je jonska provodljivost dominantan proces provođenja, mada je dopiranje Zr^{4+} jonima doprinelo smanjenju doprinosa jonske provodljivosti. Kod A-

dopiranih uzoraka je ova promena mehanizma otišla dalje, zahvaljujući dovoljno velikom smanjenju koncentracije vakansija, elektronske šupljine, odnosno polaroni postaju dominantni nosioci naelektrisanja.

Sinteza dvodimenzionalnih struktura nije u dovoljnoj meri uticala na smanjen broj defekata da bi se mogla ispoljiti feroelektrična svojstva, tako da je i kod tankih filmova feroelektrični histerezis bio prisutan samo u uzorku dopiranom sa 5 molskih % Y^{3+} .

Ispitivani hemijski postupci sinteze i modifikacija sastava su omogućili dobijanje fazno čistih bizmut-feritnih materijala unapređenih električnih i magnetnih svojstava. Poboljšanje i dalje nije dovoljno da bi se ovi materijali mogli efikasno koristiti kao multiferoici, ali novi zaključci daju značajan naučni doprinos u potpunom razumevanju svojstava bizmut-feritnih materijala i multiferoika uopšte.

Ključne reči: bizmut-ferit, perovskitna oksidna keramika, autosagorevanje, multiferoici, feroelektrici, dopiranje, impedans spektroskopija, dielektrična svojstva, magnetna svojstva.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATION OF BISMUTH FERRITE-BASED MULTIFERROIC MATERIALS

Abstract

Bismuth ferrite (BiFeO_3) theoretically possesses very peculiar properties, and understanding them may be the key of understanding the nature of interaction between electrical and magnetic orderings in crystalline oxides. If problems in exhibiting those properties were overcome, bismuth ferrite-based materials might be widely applicable. Few single phase materials exhibit two or three of the ferroic properties (ferroelectric, ferroelastic, (anti)ferromagnetic) at temperatures above 50 K. Being ferroelectric, ferroelastic and even weakly ferromagnetic (although possessing antiferromagnetic structure of magnetic spins) at temperatures well above the room temperature, bismuth ferrite is the subject of hundreds of scientific studies with good reason, although its application is still far from being realized.

The subject of this thesis is to investigate ways of overcoming the problems with occurrence of secondary phases, poor densification and high leakage currents, which are usually preventing the bismuth-ferrite materials to exhibit all of the specific properties. To do that, powders were synthesized by sol-gel methods and modified in different ways. Influence of modification of the chemical composition and dimensionality on structure and properties of obtained materials was then studied. Compositional modifications were conducted by doping with 1 to 10 mol % of Y^{3+} or with 5 mol % of ions with different charge (K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Mo(VI)) in order to define the influence of strain on properties but also to define mechanisms of conductivity leading to the high density of leakage currents. Chemical synthesis of thin films as two-dimensional structures with potentially decreased number of defects was also examined.

Two types of sol-gel synthesis routes (auto-combustion and low-temperature chemical route) were conducted starting from water solutions of metal nitrates and organic compounds which act as complexing agents, but in auto/combustion could also react with nitrate ions releasing the energy for crystallization of bismuth ferrite. Thin films were obtained by spin coating of metal nitrates solutions in organic solvents.

Differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis were used to define the phase composition of obtained powders. Their microstructure was analyzed by scanning electron microscopy and uniformity of the particles by means of particle size analysis, and then the optimal sintering treatment in order to obtain high density pure phase ceramics was determined using dilatometry and X-ray diffraction analysis. The best quality ceramic samples were obtained using glycine, urea and oxalyldihydrazide as fuels in auto-combustion route, and using oxalic and tartaric acids as complexing agents in low-temperature chemical route.

Dielectric and ferroelectric measurements showed electrical conductivity of undoped ceramics was so high that ferroelectric properties could not be manifested. Samples also turned out to be electrically very heterogeneous, and space charge accumulation at interfaces caused abnormally high values of dielectric permittivity and losses. Magnetic characterization showed typical antiferromagnetic behaviour. Doping has significantly improved those properties. Doping ions introduced strain which became large enough at certain percent of substituted ions that the rhombohedral structure was partially transformed into orthorhombic. The strain has also influenced the magnetic structure causing weak ferromagnetism in doped samples. Hereto, doping ions evinced tendency to segregate at grain boundaries, preventing formation of oxygen vacancies and slowing down the grain growth. In this way, dopants contributed to the stabilization of dielectric properties across measured frequencies and temperatures and to the increased electrical resistivity, enough to allow hysteretic polarization, but still not enough for proper ferroelectricity to be manifested. Impedance spectroscopy and current-voltage characteristics indicated doping with Y^{3+} , Ca^{2+} and Zr^{4+} ions influenced the conduction mechanism and decreased the number of intrinsic charge carriers. A-site dopants (Bi^{3+} is substituted) particularly increase the electrical resistivity of grain boundaries, and B-site dopants (Fe^{3+} is substituted) could uniformly increase the resistivity of grains and grain boundaries if their charge is higher than +3. Ions are dominant charge carriers in undoped and B-site doped ceramic samples, though in Zr^{4+} doped ones contribution of ionic conductivity was decreased. A-site doped samples decreased the concentration of oxygen vacancies enough to further reduce ionic conductivity, and holes (polarons) became the dominant charge carriers.

Synthesis of thin films did not influence the number of defects sufficiently for ferroelectric properties to be manifested, and polarization hysteresis occurred only in sample doped with 5 mol % of Y^{3+} ions.

Investigated synthesis routes and compositional modifications enabled processing of pure phase bismuth ferrite ceramic materials with improved electrical and magnetic properties. The improvement is not big enough to efficiently exploit multiferroic properties of those materials, but new results and conclusions are significant contribution to current state of the art in the complete understanding of the nature of bismuth ferrite based materials and multiferroics generally.

Keywords: bismuth ferrite, perovskite oxides, auto-combustion, multiferroics, doping, impedance spectroscopy, dielectric properties, ferroelectric, magnetic properties.

Scientific Field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Materials engineering

UDC number:

SADRŽAJ

UVOD	1
1. FIZIČKA SVOJSTVA MATERIJE	3
1.1 MAGNETNA SVOJSTVA	3
1.1.1 Dijamagnetizam	5
1.1.2 Paramagnetizam	5
1.1.3 Feromagnetizam	6
1.1.3.1. Magnetostatička energija	7
1.1.3.2. Magnetokristalna energija	8
1.1.3.3. Magnetostruktivna energija	8
1.1.3.4. Zidovi feromagnetnih domena	8
1.1.3.5. Superparamagnetizam	10
1.1.4 Antiferomagnetizam	11
1.1.4.1. Ferimagnetizam	13
1.2 ELEKTRIČNA SVOJSTVA DIELEKTRIKA	14
1.2.1 Zavisnost svojstava dielektrika od tipa kristalne strukture	15
1.2.2 Ponašanje dielektrika u električnom polju	17
1.2.2.1. Feroelektričnost	19
1.3 POJAM MULTIFEROIČNOSTI I MAGNETOELEKTRIČNOSTI	22
2. BIZMUT-FERIT	26
2.1 STRUKTURA I SVOJSTVA BiFeO_3	27
2.2 MODIFIKOVANJE BIZMUT-FERITNIH MATERIJALA	41
2.2.1 Nanomaterijali	41
2.2.2 Nuldimenzioni nanomaterijali	45
2.2.3 Jednodimenzionalni nanomaterijali	47
2.2.4 Dvodimenzionalni nanomaterijali	48
2.2.5 Tanki filmovi BiFeO_3	48
2.2.6 Dopiranje BiFeO_3 materijala	51
2.2.6.1 Dopiranje u A-položajima	51
2.2.6.2 Dopiranje u B-položajima	54
2.2.6.3 Kodopiranje	56
2.2.6.4 Supstitucija jona kiseonika	57
2.2.6.5 Čvrsti rastvori	57
2.2.7 Kompozitni materijali bizmut-ferita	59
2.3 SINTEZA I PROCESIRANJE BiFeO_3 PRAHOVA, KERAMIKE I TANKIH FILMOVA	60
2.3.1 Sol-gel postupci	62
2.3.2 Autosagorevanje iz rastvora	63
2.3.3 Reakcija u čvrstom stanju	68
2.3.4 Sinteza iz rastopa soli alkalnih metala	69
2.3.5 Mehanohemijaska sinteza	69
2.3.6 Hidrotermalna sinteza	69
2.3.7 Koprecipitacija	71
2.3.8 Sonohemijaska sinteza	71
2.3.9 Kalcinisanje i sinterovanje	72
2.3.10 Sinteza tankih filmova	75
2.3.10.1. Hemijaska depozicija iz rastvora	75
2.3.10.2. Tehnike deponovanja filmova i kontrola svojstava	78
2.3.10.3. Razgradnja i kristalizacija nanetih amorfnih filmova	79
2.3.10.4. Metode sinteze iz gasovite faze	81
2.3.11 Sinteza ostalih BF nanomaterijala	82
2.4 PRIMENA MATERIJALA NA BAZI BIZMUT-FERITA	82

3. EKSPERIMENTALNI DEO	86
3.1 SINTEZA.....	87
3.2 METODE	91
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	100
4.1 DTA/TG/EGA	100
4.2 RENDGENSKA DIFRAKCIJNA ANALIZA BF PRAHOVA	102
4.3 FT-IR	107
4.4 MIKROSTRUKTURA BF PRAHOVA	109
4.5 ANALIZA VELIČINE ČESTICA	111
4.6 ISPITIVANJE DENSIFIKACIJE BF MATERIJALA	114
4.7 STRUKTURNA ANALIZA BF KERAMIKE	118
4.8 MIKROSTRUKTURA BF KERAMIČKIH MATERIJALA.....	123
4.9 STRUKTURA I MIKROSTRUKTURA DOPIRANIH SISTEMA	128
4.10 STRUKTURNA I MIKROSTRUKTURNA ANALIZA BF TANKIH FILMOVA	138
4.11 OPTIČKA SVOJSTVA BF PRAHOVA.....	145
4.12 ELEKTRIČNA SVOJSTVA BF MATERIJALA	147
4.12.1 Dielektrična svojstva BF keramike	147
4.12.2 Strujno-naponska karakterizacija	154
4.12.3 Impedans analiza BF keramike	158
4.12.4 Feroelektrična svojstva BF keramike	173
4.12.5 Električna svojstva tankih filmova BF	177
4.13 MAGNETNA SVOJSTVA BF MATERIJALA	180
4.14. PROCENA MOGUĆNOSTI PRIMENE ISPITIVANIH BF MATERIJALA	189
ZAKLJUČAK	191
LITERATURA.....	196
BIOGRAFIJA AUTORA	220

UVOD

Keramički materijali su zbog trajnosti, dobrih mehaničkih svojstava, otpornosti na koroziju i dejstvo zračenja, kao i niske štetnosti po zdravlje i životnu sredinu i danas nezamenljivi i veoma perspektivni, iako spadaju u prve korišćene materijale u istoriji čovečanstva. Električna i magnetna svojstva keramičkih materijala se koriste tek u poslednja dva veka, i novi materijali i načini za poboljšavanje njihovih svojstava se svakodnevno otkrivaju. U poslednjih nekoliko desetina godina posebnu pažnju privlače materijali koji mogu zadržati električnu polarizaciju i magnetizaciju i po prestanku dejstva električnog i/ili magnetnog polja. Interakcija između ovih svojstava različite prirode u trenutno poznatim materijalima je slaba, ali ukoliko bi se dobio materijal sa jakim spregom feromagnetizma i feroelektričnosti njegov potencijal za primenu bi bio ogroman.

Bizmut-ferit, BiFeO_3 (BF), je materijal koji istovremeno ispoljava električna (feroelektrična i piezoelektrična) i magnetna (antiferomagnetna ili slabo ferimagnetna) svojstva, što ga svrstava u klasu multiferoičnih materijala. Jedan je od samo nekoliko jednofaznih materijala koji su multiferoični na sobnoj temperaturi, a ova svojstva zadržava čak do $370\text{ }^\circ\text{C}$, dok je iznad ove temperature feroelektričan sve do razgradnje i topljenja na $825\text{-}830\text{ }^\circ\text{C}$. Glavni problemi koje treba rešiti kako bi došlo najpre do definisanja suštinskih svojstava BF, a zatim i do šire primene predstavlja dobijanje čistofazne keramike bez prisustva pratećih sekundarnih faza koje su uobičajeno veoma stabilne, a posebno dobijanje keramike velike gustine i male električne provodljivosti. Autori širom sveta pokušavaju da prevaziđu ove probleme modifikacijama metoda sinteze, uvođenjem stranih jona u kristalnu rešetku ili sintezom nanomaterijala. Zahvaljujući brojnim jedinstvenim svojstvima, ali i teškoćama pri sintezi i karakterisanju svojstava, BF je u poslednjih nekoliko decenija predmet mnogih studija i broj objavljenih naučnih radova koje se bave BF materijalima je u eksponencijalnom porastu.

Postoji više postupaka koji se uobičajeno koriste u nauci o materijalima u cilju poboljšanja svojstava. Hemijski postupci sinteze prahova omogućavaju odvijanje reakcija na nižoj temperaturi i većom brzinom nego što je to slučaj kod fizičkih

postupaka. Zbog toga se hemijskim postupcima sinteze postiže velika ušteda energije, ali i olakšano dobijanje nanomaterijala ili keramike sa sitnijim zrnima i povećanom gustinom. Joni koji se dodaju kao dopanti mogu da uzrokuju strukturalna naprezanja u kristalnim materijalima svojom veličinom, kao i promene u svojstvima promenom strukture i svojom elektronskom konfiguracijom. Mnoge studije o bizmut-feritu potvrđuju veliki uticaj veličine jona koji menja Bi^{3+} jon i naelektrisanja jona koji menja Fe^{3+} jon na strukturu, magnetna i električna svojstva. U uobičajene postupke za poboljšanje svojstava keramičkih materijala spada i sinteza nanomaterijala, kod kojih su jedna ili više dimenzija manje od 100 nm, ali i nešto veće dimenzije imaju uticaja na svojstva.

U skladu sa navedenim, ciljevi ove disertacije su:

- 1) Razvoj i optimizacija hemijskih postupaka sinteze iz rastvora kako bi se dobili prahovi bizmut-ferita unapređenog faznog sastava i sa smanjenom koncentracijom defekata i veličinom čestica;
- 2) Razvoj i optimizacija sastava, pripreme supstrata i načina nanošenja prekursorkih rastvora kako bi se dobili uniformni, neporozni tanki filmovi bizmut-ferita;
- 3) Optimizacija postupaka tretmana prahova i procesa sinterovanja kako bi se dobila keramika visoke gustine;
- 4) Modifikacija hemijskog sastava dopiranjem jonima prelaznih i zemnoalkalnih metala i retkih zemalja i definisanje uticaja na električnu otpornost i mehanizam provođenja, feroelektrična svojstva i magnetna svojstva;
- 5) Procena mogućnosti primene sintetisanih materijala.

U teorijskom delu ovog rada su objašnjeni osnovni pojmovi vezani za električna i magnetna svojstva materijala. Dalje je izložen pregled literature koja se odnosi na svojstva, sintezu i primenu materijala na bazi BF. Drugi deo disertacije opisuje ekperimentalni rad i metode korišćene za karakterizaciju bizmut-feritnih prahova, keramike i filmova, a zatim je data detaljna analiza dobijenih rezultata.

1. Fizička svojstva materije

Fizička svojstva materije se mogu podeliti u dve grupe: 1) ona koja su direktno određena elektronima i interakcijama elektrona sa vibracijama rešetke (metalna, magnetna, superprovodna i poluprovodna svojstva) i 2) ona koja su indirektno povezana sa elektronima i potiču od interakcija između atoma, jona i molekula (provodna, dielektrična, piezoelektrična, piroelektrična, elastična svojstva) [1].

1.1 Magnetna svojstva

Naelektrisane čestice koje se kreću proizvode magnetno polje. Svaki elektron je zbog toga generator magnetnog polja. Postoje tri doprinosa magnetnom momentu atoma: spinski momenat, ugaoni momenat i promena u orbitalnom kretanju elektrona u spoljašnjem magnetnom polju [2,3].

Pojednostavljenjem se orbitalni moment elektrona koji opisuje putanju površine A može predstaviti kao proticanje struje jačine I kroz petlju površine A bez otpora. Tada će orbitalni magnetni moment, m , ovog elektrona iznositi:

$$m = IA. \quad (1.1)$$

Jedinica za magnetni moment je tako Am^2 , ali u praksi se češće koristi 1000 puta manja elektromagnetna jedinica (emu). Spinski magnetni moment elektrona se ne može izračunati na ovaj način jer su i oblik i distribucija naelektrisanja u samom elektronu nepoznati, ali se teorijski prihvata da je isti kao orbitalni moment u prvom elektronskom nivou. Orbitalni i spinski magnetni momenti su kod najvećeg broja atoma poništeni usled promenljivog puta elektrona kroz orbitale i suprotnih spinova dva elektrona u istoj orbitali, ali u slučaju kada postoje nesporeni elektroni, spinski magnetni moment doprinosi specifičnim magnetnim svojstvima [3].

Izlaganjem supstance magnetnom polju jačine H u njoj se indukuje magnetni fluks B i postaje namagnetisana magnetizacijom M , tako da važe jednačine:

$$B = \mu H, \quad (1.2)$$

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M, \quad (1.3)$$

gde je μ_0 permeabilnost vakuuma ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m), a μ permeabilnost supstance (opisuju sposobnost vakuuma/supstance da podrže formiranje magnetnog polja), i pri tome je:

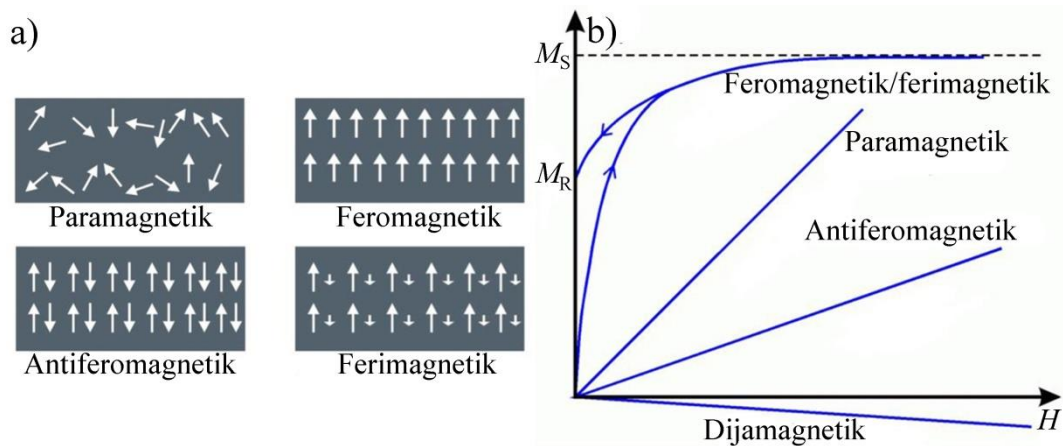
$$M = m/V, \quad (1.4)$$

gde je V zapremina namagnetisane supstance. Ukupan indukovani fluks se sastoji iz dela koji potiče od spoljašnjeg magnetnog polja ($\mu_0 H$) i dela koji predstavlja doprinos same supstance ($\mu_0 M$). Magnetna susceptibilnost, χ , je bezdimenziona veličina koja opisuje sposobnost supstance da bude namagnetisana, i definisana je odnosom magnetizacije i jačine spoljašnjeg magnetnog polja. Koristeći jednačine 1.2 i 1.3 se tako može doći do jednačine 1.5, koja povezuje permeabilnost i susceptibilnost [3].

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.5)$$

Jedinica za jačinu magnetnog polja, H , i magnetizaciju, M , je A/m, ali one se veoma retko koriste u praksi. H se obično izražava u Oe (ersted, A/m = $4\pi \times 10^{-3}$ Oe), ali i T (tesla) ili G (gaus) (pri čemu je $1\text{T} = 10^4 \text{G} \approx 10^4 \text{Oe}$), iako to nije pravilno, jer su T i G jedinice magnetne indukcije, i u ovom slučaju se misli na polje jačine B/μ [4]. M se za tanke filmove obično izražava u emu/cm³, dok se za keramiku i nanomaterijale koristi masena magnetizacija (emu/g). Ponekad se M iskazuje i u vidu Borovih (Niels Bohr) magnetona, što je najmanja moguća vrednost magnetnog momenta dobijena kvantovanjem orbitalnog momenta elektrona ($1\mu_B = 9,2732 \times 10^{-24} \text{Am}^2$), a česta jedinica za materijale koji sadrže gvožđe je i μ_B/Fe , gde je magnetizacija prikazana u Borovim magnetonima po atomu gvožđa.

Na osnovu prisutnih doprinosa magnetizmu i strukture materijala, postoje 4 osnovna tipa magnetnih uređenja: dijamagnetni, paramagnetni, feromagnetni i antiferomagnetni, gde su poslednja dva posebno zanimljiva zbog specifičnih svojstava koja potiču od uređenih magnetnih momenata. Ferimagnetici imaju antiferomagnetno uređenje, ali se po magnetnim svojstvima razlikuju od njih i sličniji su feromagneticima, pa se sa njima često poistovećuju. Slika 1.1.a prikazuje šeme različitih magnetnih uređenja, pri čemu su dijamagnetici isključeni zbog odsustva magnetnih momenata, dok je na slici 1.1.b prikazano ponašanje različitih magnetnih materijala u magnetnom polju.



Slika 1.1. Različite vrste magnetnog ponašanja materijala: a) Šeme različitih magnetnih struktura, b) ponašanje u prisustvu magnetnog polja.

1.1.1 Dijamagnetizam

Promena u orbitalnom kretanju elektrona u spoljašnjem magnetnom polju je poznata kao dijamagnetni efekat i javlja se u svim atomima, čak i ako su elektronske ljuske popunjene. Ovaj efekat je toliko slab, da se samo atomi koji nemaju spinski i orbitalni moment smatraju dijamagnetnim, a do toga dolazi samo ako su sve orbitale potpuno popunjene ili prazne. Plemeniti gasovi su dijamagnetični, kao i neki dvoatomski gasovi. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja, dijamagnetni materijal se protivi ovoj promeni tako što se u njemu indukuje magnetni moment suprotan polju. To znači da je magnetna susceptibilnost dijamagnetika negativna (magnetizacija opada kad polje raste), a istovremeno je nezavisna od temperature. Superprovodnici su idealni dijamagnetici koji potpuno neutrališu magnetno polje (permeabilnost im je 0) [3].

Dijamagnetici nemaju veliku primenu. Koriste se njihove legure sa paramagneticima. Paramagnetici imaju pozitivnu susceptibilnost, pa u određenom odnosu ukupna susceptibilnost legure iznosi nula. Na ovakvu leguru magnetno polje ne utiče, pa se koristi u opremi za precizna magnetna merenja [3].

1.1.2 Paramagnetizam

Paramagnetizam se javlja kod materijala koji imaju magnetne momente, ali su interakcije između njih slabe i toplotna energija izaziva njihovu nasumičnu orijentaciju. Kada se primeni magnetno polje, momenti se okreću u njegovom smeru i magnetizacija raste. Ipak, samo mali procenat dipola se okreće potpuno u pravcu polja.

Mnoge soli prelaznih metala su paramagnetne. Katjon ima magnetni moment koji potiče od delimično popunjenih d orbitala, a anjoni omogućavaju prostorno razdvajanje katjona, zbog čega je interakcija između susednih katjona slaba. Paramagnetne su i soli retkih zemalja, ali i neki metali (Al) i gasovi (O₂) [3].

Ni paramagnetici nemaju široku primenu. Koriste se za stvaranje veoma niskih temperatura procesom adijabatske demagnetizacije [3].

1.1.3 Feromagnetizam

Kod nekih materijala, između magnetnih momenata deluju sile koje uslovljavaju njihovo pravilno ređanje. Izmenske interakcije koje dovode do feromagnetnog uređenja su posledica Paulijevog principa isključenja. Ako dva elektrona u atomu imaju antiparalelne spinove, onda mogu da dele istu atomsku ili molekulsku orbitalu. Oni se tada preklapaju prostorno i povećavaju elektrostatičke odbojne sile. Ako imaju paralelne spinove, onda prema Hundovom pravilu (Freidrich Hund) moraju da zauzmu različite orbitale i tako se odbijanje smanjuje, pri čemu se snižava elektrostatička energija. Feromagnetici imaju ovakvo uređenje sa paralelnim spinovima stabilno na relativno velikim delovima strukture. Samo su Fe, Ni i Co feromagnetni u elementarnom stanju, ali mnogi oksidi prelaznih metala i retkih zemalja pokazuju feromagnetna svojstva zahvaljujući prisustvu nesparenih d i f elektrona [3].

Termičko pobuđivanje utiče i na elektrone, tako da u jednom trenutku energija koju materijal primi postaje dovoljna da nadjača interakcije između magnetnih momenata elektrona. Ova temperatura je karakteristika feromagnetnog materijala i naziva se Kirijeva temperatura, T_C . Iznad Kirijeve temperature feromagnetici ispoljavaju paramagnetna svojstva. U ovoj oblasti susceptibilnost se menja po Kiri-Vajsovom (Curie-Weiss) zakonu:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}, \quad (1.6)$$

gde θ predstavlja Vajsovu konstantu koja se poklapa sa T_C osim na veoma visokim temperaturama, dok je C Kirijeva konstanta. U okolini T_C dolazi do naglog povećanja magnetne susceptibilnosti [2].

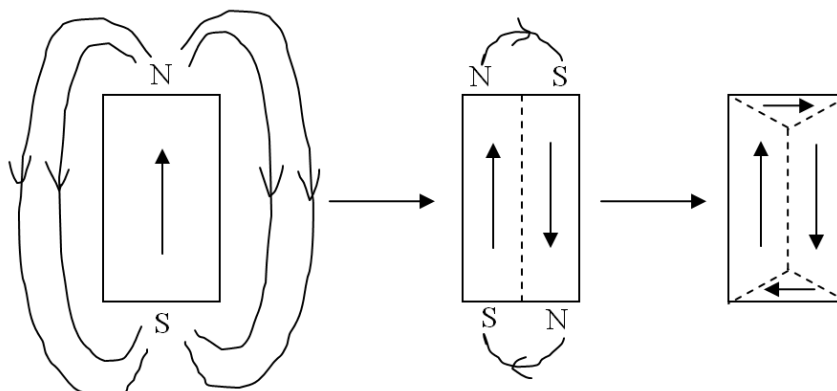
Opisano feromagnetno uređenje sa paralelnim spinovima nije homogeno raspoređeno kroz celu zapreminu materijala. Feromagnetni domeni su male oblasti u feromagnetnom materijalu u kojima su magnetni dipoli međusobno paralelni. Kada

ovakav materijal nije namagnetisan, vektori magnetizacije u različitim domenima su različite orijentacije i ukupna magnetizacija je nula. Izlaganjem materijala magnetnom polju dolazi do pomeranja granica domena i orijentacije magnetnih momenata u istom smeru. Magnetna susceptibilnost feromagnetika je visoka (i do tri reda veličine viša nego kod vakuuma) i u njima se uspostavlja jako magnetno polje koje se često zadržava i po uklanjanju iz spoljašnjeg polja [3].

Razlog za postojanje domena može se objasniti različitim energijama prisutnim u materijalu i težnji da njihov zbir bude minimalan. Izmenska energija elektrostatičkog porekla teži da poravna magnetne dipolne momente elektrona u istom smeru, međutim, ova energija je kratkog dometa i pri nešto većim rastojanjima značajni postaju i drugi doprinosi ukupnoj magnetnoj energiji feromagnetika. Ovde spadaju magnetostatička energija, koja je glavna pogonska sila za stvaranje domena i magnetokristalna i magnetostriktivna energija, koje utiču na oblik i veličinu domena [3].

1.1.3.1. Magnetostatička energija

Ako bi se materijal sastojao od jednog domena, ponašao bi se kao magnet, sa magnetnim poljem oko sebe. Iako je ovo optimalno sa stanovišta sniženja elektrostatičke energije, ovakvo polje bi težilo da namagnetise materijal u suprotnom smeru, tj. ono bi bilo razmagnetisavajuće polje i magnetostatička energija ovakvog sistema bila bi velika. Stoga sistem teži da snizi energiju smanjivanjem polja koje postoji van okvira samog materijala. Jedan od načina da do toga dođe je podela materijala na domene, kao što je prikazano na slici 1.2.



Slika 1.2. Uticaj formiranja domena na magnetostatičku energiju.

Sniženje magnetostatičke energije je najveće kad na površini materijala nema magnetnih polja i optimalno bi bilo kada bi dipoli bili nasumice poređani kroz materijal, ali elektrostatičke sile, jake na malim rastojanjima, ne dozvoljavaju takav raspored [3].

1.1.3.2. Magnetokristalna energija

Magnetizacija u feromagnetiku teži da se poravna duž određenih kristalografskih pravaca, i duž ovih pravaca je lakše dostići magnetizaciju zasićenja. Pogodni kristalografski pravci se razlikuju od materijala do materijala. Npr., u zapreminski centriranom kubnom pakovanju gvožđa, pogodni su (100) pravci, dok su kod površinski centriranog kubnog pakovanja nikla pogodni (111) pravci. Ova pojava se naziva magnetokristalna anizotropija [3].

Kako bi se magnetokristalna energija snizila što više, domeni se formiraju tako da njihovi magnetni dipoli budu usmereni duž pogodnih kristalografskih pravaca. To ima uticaj i na širinu domena: kako u granici domena dolazi do promene smera magnetnih dipola, pri čemu je nemoguće da se ovi dipoli poklapaju sa pogodnim kristalografskim pravcima, minimalna magnetokristalna energija se postiže za šire domene i što manje granica [3].

1.1.3.3. Magnetostruktivna energija

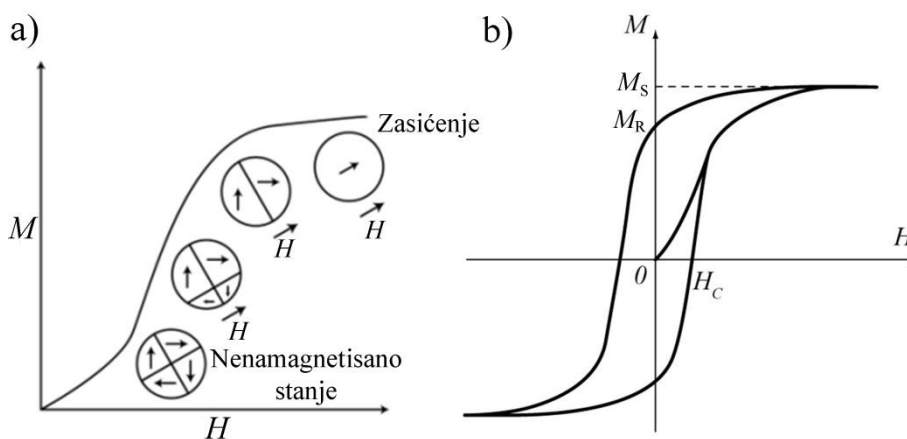
Feromagnetni materijali pri magnetizaciji podležu veoma maloj promeni dimenzija što zahteva određenu, magnetostruktivnu, energiju. Domeni teže da se izduže ili skupe, pri čemu dolazi do elastičnog napona koji se može smanjiti smanjenjem veličine domena. Ova pojava uvodi nove granice domena, što vodi ka porastu elektrostatičke i magnetokristalne energije, a snižava magnetostatičku i magnetostruktivnu energiju [3].

1.1.3.4. Zidovi feromagnetnih domena

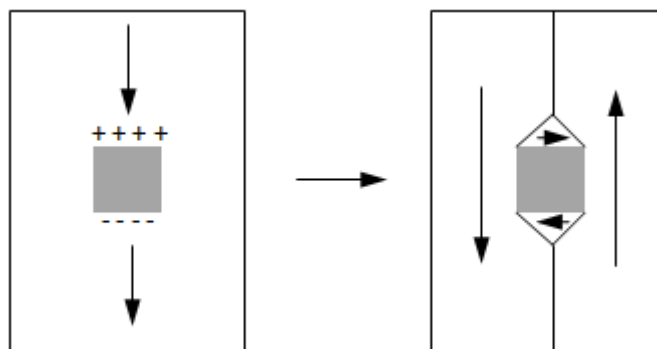
Međusobni prelaz između različitih domena u kristalu se ne može desiti diskontinualno, što znači da postoje uske oblasti između domena u kojima se postepeno vrši ovaj prelaz preko velikog broja prelaznih orijentacija. Ove oblasti koje razdvajaju susedne domene se nazivaju zidovi domena i u njima se smer orijentacije magnetnih momenata obično menja za 90° ili 180° . Kod feromagnetnih materijala, momenti ne menjaju intenzitet, već samo rotiraju u svojoj ravni ili normalno na nju za ovaj ugao, čime se formiraju zidovi domena Nilovog (Louis Néel) ili Blohovog (Felix Bloch) tipa. Elektrostatička

energija favorizuje širenje granice domena, jer teži da magnetni momenti budu što paralelniji. Nasuprot njoj, magnetokristalna energija favorizuje uže domene, kako bi se smanjio broj domena orijentisanih u nepovoljnim pravcima [3]. Ove energije su u ravnoteži i debljina zidova domena u zavisnosti od materijala iznosi od nekoliko desetina do nekoliko stotina nanometara [5].

Slika 1.3. prikazuje ponašanje feromagnetnog materijala pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja. U nenamagnetisanom stanju ukupna magnetizacija (M) je nula. Kad se primeni spoljašnje polje, domeni sa magnetizacijom najbližom pravcu polja počinju da rastu na račun drugih domena. Do rasta dolazi pomeranjem granica domena. U početku je ovaj proces povratan, jer se po uklanjanju polja materijal vraća u nenamagnetisano stanje (linearan deo na slici 1.3.a). Kada granice domena naiđu na nesavršenosti u strukturi materijala koje uvek na površini imaju određenu magnetostatičku energiju, može doći do njene eliminacije na način prikazan na slici 1.4. Granice domena se „kače“ za defektno mesto i potrebna je određena energija da prođu „kroz“ njega. Polje neophodno da otkači granicu od defekta naziva se koercitivno polje, H_C . Daljim porastom polja sve granice domena su uklonjene i svi magnetni dipoli u materijalu se usmeravaju u pogodnim kristalografskim pravcima najbližim pravcu polja (treći slučaj na slici 1.3.a). Dalja magnetizacija je moguća samo rotacijom magnetnih dipola iz pogodnog pravca u pravac spoljašnjeg polja, što zahteva veoma jaka polja. Na ovaj način se dostiže magnetizacija zasićenja (saturacije), M_S [2].



Slika 1.3. Uticaj magnetnog polja na magnetizaciju feromagnetika: a) rast domena, b) magnetna histerezisna petlja [6,7].



Slika 1.4. Formiranje granice domena na defektnim mestima.

Uklanjanjem polja, dipoli se vraćaju u pogodne pravce. Zatim razmagnetišuće polje koje stvara materijal inicira rast suprotnih domena koji delimično razmagnetišu uzorak. Granice domena nailaze na defekte i sada nemaju dovoljnu energiju da ih prođu. Zbog toga materijal zadržava zaostalu (remanentnu) magnetizaciju, M_R , a na dijagramu zavisnosti $M-H$ postoji histerezis. Tek primenom suprotnog koercitivnog polja magnetizacija pada na nulu. Karakteristične vrednosti magnetizacije i polja su označene na tipičnoj feromagnetnoj histerezijskoj petlji prikazanoj na slici 1.3.b. Tokom namagnetisavanja i razmagnetišavanja dolazi do rasipanja energije (uglavnom u obliku toplote) koje je proporcionalno površini unutar histerezijske petlje. Takođe postoje gubici energije usled vrtložnih struja koje se indukuju u materijalu u promenljivom magnetnom polju i obrnuto su proporcionalni električnoj otpornosti¹ materijala, tako da su feromagnetni izolatori u prednosti u odnosu na provodne feromagnetike [3].

Materijali sa puno defekata zbog otežanog kretanja zidova domena zahtevaju snažno polje da se namagnetišu, ali iz istog razloga zadržavaju visok stepen magnetizacije po uklanjanju polja, i ovakvi feromagnetici se nazivaju tvrdi. Feromagnetici visoke čistoće se lako magnetišu i razmagnetišu i nazivaju se meki. Tvrdi feromagnetici imaju primenu kao stalni magneti, a meki se koriste u elektromagnetima i jezgrima transformatora, gde je neophodno brzo menjanje smera magnetizacije [3].

1.1.3.5. Superparamagnetizam

Smanjivanjem veličine feromagnetnih ili ferimagnetnih (ferimagnetizam je objašnjen u poglavlju 1.1.4.1) čestica, na nekom kritičnom radijusu dolazi do promene magnetnih svojstava kao posledica prisustva toliko malih kristala da je u njima energetski

¹ Pod električnom otpornošću se u ovom radu misli na specifičnu električnu otpornost, ρ , koja uzima u obzir poprečni presek (A) i dužinu provodnika (l) i iskazuje se jedinicom Ωm ; $\rho = R A/l$.

nepovoljno formiranje zidova domena. Čestice su zato jednodomenske. Njihova magnetizacija ne može menjati smer rastom povoljno orijentisanih domena, već je sa promenom polja neophodna rotacija magnetnih momenata kroz nepovoljne kristalografske pravce. Oblik feromagnetnog histerezisa je zato specifičan, odnosno ako magnetno polje deluje u povoljnom kristalografskom pravcu, koercitivno polje je jako veliko [3].

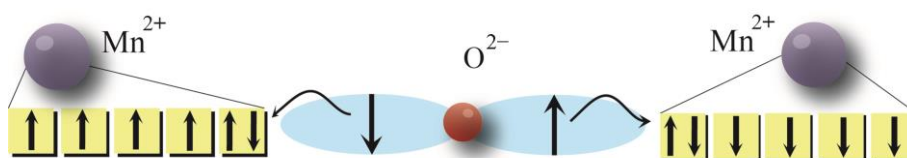
Daljim smanjenjem veličine čestica dostiže se nova kritična vrednost radijusa na kojem koercitivno polje dostiže maksimum i počinje da opada kao posledica opadanja magnetokristalne anizotropije. Smanjenjem zapremine čestice, sve manja energija zadržava magnetizaciju u kristalografski pogodnim pravcima, i na kritičnom radijusu termička energija nadmašuje efekat anizotropije. Magnetizacija u čestici tada spontano menja svoj smer iz jednog u drugi povoljan kristalografski pravac čak i bez prisustva polja. Ova pojava se naziva superparamagnetizam jer magnetni histerezis pokazuje oblik sličan onom kod paramagnetika, s tim što su vrednosti magnetizacije znatno više. Što je veličina čestica manja, to se smanjuje i magnetna anizotropija, i koercitivno polje teži nuli jer se sve slabije sile opiru promeni usmerenosti magnetnih momenata. Kritični radijus superparamagnetika se smanjuje sa smanjenjem temperature [3].

1.1.4 Antiferomagnetizam

U antiferomagnetnim materijalima, interakcija između magnetnih momenata teži da poravna susedne magnetne momente antiparalelno. U strukturi tako postoje dve identične ali suprotno orijentisane feromagnetne podrešetke. Kao rezultat, ovi materijali nemaju spontanu magnetizaciju. Kad se primeni spoljašnje magnetno polje, ono vrši uticaj na dve podrešetke tako da se slično kao kod paramagnetika javlja magnetizacija linearno zavisna od polja. Susceptibilnost je mala i pozitivna, ali za razliku od susceptibilnosti paramagnetika raste sa temperaturom jer se suprotni spinovi pod uticajem termičkog pobuđivanja ne isključuju u potpunosti. Porastom temperature slično kao i kod feromagnetika dolazi do razaranja antiparalelnog uređenja magnetnih spinova, tako da antiferomagnetici postaju paramagnetni. Do ovoga dolazi na Nilovoj (Neil) temperaturi, T_N , karakterističnoj za svaki antiferomagnetni materijal. Postoje tri tipa antiferomagnetnog uređenja na osnovu načina na koji su izgrađene antiparalelne podrešetke. A-tip podrazumeva postojanje ravni sa spinovima iste orijentacije, C-tip

postojanje ovakvih pravaca, dok se kod G-tipa podrešetke prožimaju tako da su svaka dva susedna spina suprotno orijentisana [3].

Na primeru MnO se može objasniti superizmena, koja je uzrok antiferomagnetno orijentisanih momenata. Veza u MnO je delom i kovalentna. Kako Mn^{2+} jon ima pet 3d elektrona, u svakoj 3d orbitali se nalazi po jedan nespareni elektron. Joni Mn^{2+} su međusobno povezani O^{2-} jonima. Veza se stvara doniranjem elektrona iz O^{2-} u Mn^{2+} . Kako elektroni u jednoj orbitali moraju biti suprotnog spina, to znači da će susedni Mn^{2+} joni biti suprotnih spinova (slika 1.5). Mnogi oksidi prelaznih metala su usled superizmene antiferomagnetni, kao i neki metali (Cr, Mn) [3].



Slika 1.5. Šema superizmene kod MnO.

Metoda kojom se antiferomagnetni materijali uspešno karakterišu je neutronska difrakcija. Neutronska difrakcija je moguće odrediti magnetno uređenje materijala jer neutroni imaju magnetni momenat, usled čega se njihov snop rasipa pri interakciji sa magnetnim momentima elektrona (analogno sa rasipanjem X-zraka, koji nisu osetljivi na magnetno uređenje, od strane elektronske gustine). Kao i kod difrakcije rendgenskih zraka, talasna dužina difraktovanih neutrona (λ) je u skladu sa Bragovom (Bragg) jednačinom:

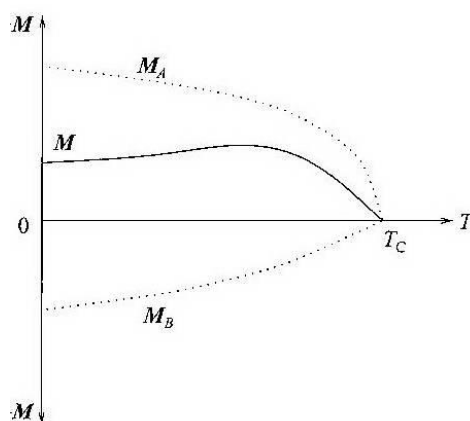
$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1.7)$$

gde je n pozitivan ceo broj, d rastojanje između paralelnih ravni strukturne rešetke, a θ ugao između upadnog snopa neutrona i odgovarajuće strukturne ravni. Različita orijentacija magnetnih momenata izaziva različitu amplitudu rasipanja, pa se i paralelne ravni vide posebno ako imaju različito orijentisane magnetne dipole. Zato antiferomagnetni materijali imaju dodatne pikove na neutronska difraktogramu. Još jedna prednost neutronske difrakcije u odnosu na XRD je to što amplituda rasipanja nepravilno zavisi od atomskog broja, pa je moguće razlikovati i susedne elemente (npr. Fe i Co). Talasna dužina neutronske zraka je približno jednaka tipičnom rastojanju između atoma i iznosi 1,49 Å na sobnoj temperaturi [3].

Antiferomagneti se koriste u takozvanim spinskim ventilima zbog izmenske anizotropije. Primer ovog fenomena je feromagnetni Co obložen antiferomagnetnim CoO ohlađen u prisustvu polja, koji ima pomešanu histerezisnu petlju, tako da koercitivnost nije jednaka u intenzitetu kada se primene magnetna polja iste jačine a suprotnog smera. Ovakav uređaj se može koristiti kao osetljivi senzor magnetnog polja. Potencijalna primena je i za materijale koji u prisustvu magnetnog polja prelaze u feromagnetno uređenje (perovskitni izolatori, manganiti), koji unošenjem u magnetno polje iz izolatora prelaze u provodnike, pa bi se mogli koristiti za senzore magnetnog polja – magnetorezistori [3].

1.1.4.1. Ferimagnetizam

Slično feromagneticima, ferimagneti ispoljavaju spontanu magnetizaciju na temperaturama nižim od neke kritične temperature. Po strukturi spadaju u antiferomagnetičke – susedni magnetni dipoli su antiparalelni, ali ukupna magnetizacija postoji jer je magnetizacija jedne podrešetke veća (slika 1.6). Suprotni spinovi mogu poticati ili od različitih atomskih vrsta, ili od iste vrste jona na mestima sa različitim okruženjem. Materijal može sadržati i više od dve podrešetke [3].



Slika 1.6. Spontana magnetizacija A i B podrešetke i rezultantna magnetizacija kod ferimagnetika.

Većina ferimagnetika su jonska jedinjenja i slabije provode električnu struju, dok veliki broj feromagnetika spada u provodnike. Zbog toga je primena ferimagnetika velika ako su potrebni magnetni izolatori. Najvažniji ferimagneti su feriti i garneti [3].

1.2 Električna svojstva dielektrika

Dielektrici su materijali sa veoma malom (u idealnom slučaju nultom) električnom provodljivošću. Kada se nađu u spoljašnjem električnom polju, kod njih ne dolazi do kretanja jona ili elektrona na dugim rastojanjima (kao što je slučaj sa poluprovodnicima i provodnicima), već do električne polarizacije. Uklanjanjem polja dolazi do različitog ponašanja različitih vrsta dielektrika. Svojstva dielektrika se najčešće definišu na osnovu ponašanja materijala između ploča kondenzatora. Kapacitet kondenzatora u vakuumu, C_0 , se definiše sledećim izrazom:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}, \quad (1.8)$$

gde je d rastojanje između ploča kondenzatora, A je površina ploča, a ε_0 električna permitivnost vakuuma, konstanta koja iznosi $8,854 \times 10^{-12}$ F/m. Kada se na pločama uspostavi razlika potencijala V , na njima se deponuje određena količina naelektrisanja, Q_0 , čija je vrednost:

$$Q_0 = C_0 V. \quad (1.9)$$

Kada je između ploča umesto vakuuma dielektrična supstanca, deponovana količina naelektrisanja raste na Q_1 , kapacitet na C_1 , a odnos C_1 i C_0 je jednak odnosu apsolutne permitivnosti dielektrične supstance (ε) i permitivnosti vakuuma, koji predstavlja relativnu permitivnost te supstance, bezdimenzionu veličinu koja se najčešće naziva dielektrična konstanta i obično obeležava sa ε_r [2]. Vrednost dielektrične konstante ukazuje koliko puta veće električno polje je materijal u stanju da izdrži pre nego što dođe do dielektričnog proboja (provođenja) u poređenju sa vakuumom. Za većinu dielektrika je $\varepsilon_r < 20$, ali kod određenih materijala dostiže i nekoliko hiljada, što je veoma poželjno sa aspekta primene. Električno polje na kom dolazi do dielektričnog proboja se naziva dielektrična jačina [8,9]. Na njemu energija koju elektroni u valentnim nivoima atoma primaju postaje dovoljno velika da im omogući napuštanje atoma.

Još jedno veoma važno svojstvo dielektrika je njegova sposobnost da tokom vremena zadrži ova suprotna naelektrisanja nakupljena na njegovim krajevima. U kolu naizmenečne struje, postoje realna i imaginarna komponenta nakupljenog naelektrisanja. Usled curećih struja i dielektrične apsorpcije dolazi do gubitaka naelektrisanja koji se

izražavaju kao odnos imaginarne i realne komponente kompleksne permitivnosti (ϵ'' i ϵ'). Ova veličina je poznata kao disipacioni faktor ili dielektrični gubici, a u literaturi se najčešće označava sa $\tan\delta$ (tangens gubitaka), i takođe je bezdimenziona [8]. Niska vrednost (< 1 , a često i reda veličine 10^{-2} u što širem opsegu frekvencija i temperatura) neophodna je kako bi svojstva kondenzatora bila postojana. Usled efekata zamora i starenja, tokom dužeg perioda delovanja električnog napona na materijal, dolazi do rasta električne provodljivosti. Uzrok može biti uticaj atmosfere (vlage, gasova) i elektromehaničke promene u materijalu (formiranje provodnih puteva usled pojave defekata ili delimičnog prodiranja elektrodnog materijala u dielektrik) [9].

1.2.1 Zavisnost svojstava dielektrika od tipa kristalne strukture

Još pre nekoliko vekova je bila poznata sposobnost zagrejanog minerala turmalina da privlači i odbija pepeo, a prvi put ga je opisao Šmit (Johann Georg Schmidt) 1707. godine. Početkom 19. veka, ova pojava je nazvana piroelektrični efekat (po grčkoj reči za vatru). U godinama koje slede, otkriven je veliki broj piroelektričnih kristala, a 1880. godine, braća Kiri (Jacques Currie, Pierre Curie) su objavili otkriće jednog novog efekta [10]: „*Našli smo novi način za razvijanje polarnog elektriciteta u ovim kristalima (misli se na piroelektrične), koji se sastoji iz izlaganja varijacijama u pritisku duž njihovih osa.*“ Ubrzo je utvrđeno da efekat važi i u suprotnom „smeru“, tj. da se dejstvom električnog napona izaziva mehanički napon i deformacija, a pojava je nazvana piezoelektričnost po grčkoj reči piezo (pritisnuti). Kako bi materijal posedovao ovakva svojstva, neophodno je da duž ose pritiska postoji polarnost. Zbog ovog uslova, u početnim godinama ispitivanja se smatralo da samo monokristalni materijali pokazuju piezoelektrična svojstva, a tek 1944. je otkriveno da i polikristalni materijali mogu biti piezoelektrični ako se prethodno polarišu u električnom polju (u nešto nižem stepenu, jer u nasumično orijentisanim zrnima nije moguće potpuno iskorišćenje promena koje se javljaju u određenim kristalografskim pravcima) [8]. Godine 1920. kod Senetove ili rošeljske (Pierre Seignette iz grada Rochelle) soli ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$) je otkrivena još jedna nova pojava. Njeni kristali su u promenljivom električnom polju pokazali polarizacioni histerezis sličan magnetnoj histerezisnoj petlji kod feromagnetnih materijala, pa je pojava nazvana feroelektričnost. Godinama se mislilo da je ovo specifično svojstvo Rošeljeove soli, sve dok 1935. nije otkriveno slično ponašanje KH_2PO_4 , 1945. kod BaTiO_3 , a zatim i kod mnogih drugih kristalnih materijala. Od 70-ih

godina 20. veka, ispituju se i feroelektrični tečni kristali i polimeri, tako da je ukupan broj feroelektričnih materijala otkrivenih do 2000. godine premašio 300. Najproučavanija grupa feroelektrika su svakako perovskiti (nazavani po mineralu perovskitu CaTiO_3), sa BaTiO_3 i PbTiO_3 kao najpoznatijim predstavnicima [1].

Osnovna podela kristalnih materijala u pogledu strukture izvršena je na one koji poseduju necentralnosimetričnu jediničnu ćeliju (21 kristalna klasa) i one koje imaju simetričnu jediničnu ćeliju (11 kristalnih klasa). Odsustvo centralne simetrije direktno uzrokuje specifična svojstva ovih sistema jer su u strukturi prisutni električni dipoli. Tako je kod gotovo svih ovih kristala (kod 20 od 21 klase) primenjenim mehaničkim naponom moguće izazvati promene u dimenzijama i pojavu naelektrisanja. To je piezoelektrični efekat, a naelektrisanje je proporcionalno sili naprezanja i moguće je preokretanje naelektrisanja menjanjem smera naprezanja. Efekat je dvostran, što znači da dejstvom električnog napona dolazi do promene dimenzija. Odnos ostvarene promene dimenzije ili polarizacije i primenjenog električnog ili mehaničkog napona se predstavlja piezoelektričnim koeficijentom d_{ij} (pm/V ili pC/N), gde indeksi i i j definišu električni odnosno mehanički vector [11].² Često se koristi još jedan piezoelektrični koeficijent - k_{eff} , efikasnost, koji opisuje stepen konverzije mehaničke energije u električnu i obrnuto, i računa se kao kvadratni koren iz odnosa ovih energija [9]. Posebna pojava je elektrostrikcija (slično magnetostrikciji), koja podrazumeva male promene u dimenzijama u prisustvu električnog polja i u maloj meri je poseduju svi materijali [8].

Piezoelektrični kristali koji imaju samo jednu polarnu osu (10 kristalnih klasa) imaju i dodatnu mogućnost da se polarizacija izazove uniformnom promenom temperature usled promene veličine dipolnih momenata i to je piroelektrični efekat. Ova pojava je različita od slične koja se javlja u svim piezoelektričnim materijalima kada se neuniformno greju usled napona izazvanih neravnomernim termičkim širenjem. Neki od piroelektričnih kristala imaju i dodatno svojstvo da se u električnom polju na povratan način može menjati orijentacija električnog dipola i to je feroelektričnost. Svi feroelektrici su piroelektrici i svi piroelektrici su piezoelektrici. Dok se piroelektrici od

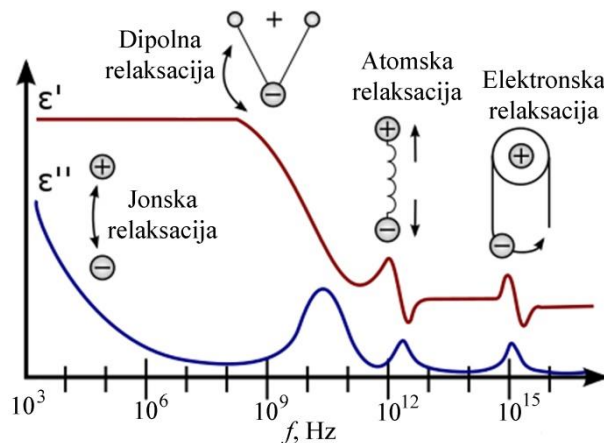
² Postoji više piezoelektričnih koeficijenata (d_{33} , d_{31} , d_{15}), gde brojevi u indeksu označavaju pravac u kome se ostvaruje električna polarizacija, odnosno pravac u kom postoji mehaničko naprezanje (indeksi 4, 5 i 6 označavaju da dolazi do smicajnog naprezanja u pravcima 1, 2 i 3, redom). Kod BF de piroelektričnost ostvaruje duž [111] ose i koristi se piezoelektrični koeficijent d_{33} .

nepiroelektričnih piezoelektrika razlikuju po simetriji, između feroelektrika i neferoelektričnih piroelektrika nema razlike u simetriji, već je ova podela više empirijska na osnovu svojstava u električnom polju [8].

Primena piezoelektrika je ogromna, naročito u uređajima koji stvaraju vibracije (emitovanje i snimanje zvučnih talasa, ali i oscilatori, transformatori, upaljači). Piroelektrici se najviše koriste kao detektori infracrvenog zračenja.

1.2.2 Ponašanje dielektrika u električnom polju

Postoji nekoliko doprinosa permitivnosti dielektrika koje se na slici 1.7 mogu videti kao promene vrednosti usled različitih relaksacionih procesa (kašnjenja polarizacije u materijalu u odnosu na spoljašnje električno polje). Atomska polarizacija je veoma mala i brzo promenljiva, a potiče od trenutne orijentacije elektrona u odnosu na jezgro, tako da se javlja u svim materijalima. Do jonske polarizacije dolazi usled relativnog pomeranja katjona i anjona pod uticajem električnog polja, i dešava se u svim jonskim jedinjenjima. Dipolna polarizacija se javlja u materijalima u kojima već postoje električni dipoli, a prisustvo električnog polja remeti njihovu ravnotežu. Difuzija i gomilanje naelektrisanja na površini materijala takođe utiču na ukupnu polarizaciju. Dipolna i jonska polarizacija najviše doprinose ukupnoj polarizaciji dielektrika [11]. U promenljivom polju, sa porastom frekvencije pojedini doprinosi polarizaciji otpadaju jer ne mogu da isprate tako brze promene u polju, tako da najpre nestaju difuziona i dipolna, a zatim jonska polarizacija. Pri ultravisokim frekvencijama ($>10^{15}$ Hz) ni elektroni više ne mogu da isprate promene i polarizacija materijala je nemoguća [9].



Slika 1.7. Uticaj različitih relaksacionih procesa u materijalima na realni (ϵ') i imaginarni (ϵ'') deo dielektrične konstante [12].

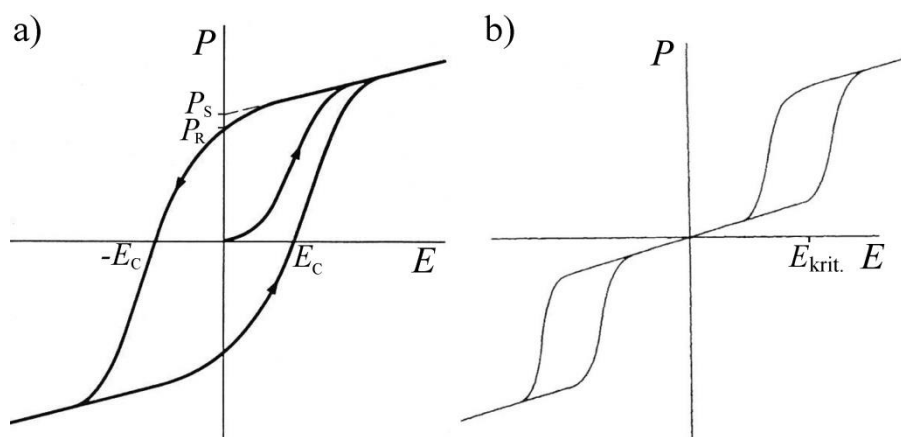
Na osnovu položaja električnih dipola koji postoje u materijalu, dielektrici mogu biti paraelektrični, feroelektrični i antiferoelektrični, a ova sličnost naziva sa vrstama magnetnih materijala uslovljena je analogijom ponašanja električne polarizacije u električnom polju sa magnetizacijom u magnetnom polju.

Najveći broj dielektričnih materijala je paraelektričan. Orijentacija električnih dipola je kod paraelektrika nasumična, tako da ne postoji rezultujuća polarizacija. U električnom polju, polarizacija raste sa porastom jačine primenjenog polja, a po ukklanjanju polja polarizacija se smanjuje na isti način na koji je rasla i, konačno, nestaje.

Feroelektrici u električnom polju imaju paralelno orijentisane dipole, i po ukklanjanju iz polja pokazuju zaostalu polarizaciju. Uz to, zavisnost polarizacije od primenjenog polja kod feroelektrika nije povratna, već ispoljava histerezisno ponašanje, kao što je prikazano na slici 1.8.a. Pravac spontane polarizacije se može menjati primenom električnog polja. Postoji nekoliko veličina karakterističnih za feroelektrike (obeležene su na slici 1.8.a): polarizacija zasićenja (saturaciona polarizacija), P_S , je maksimalna polarizacija koju materijal može imati, i podrazumeva okretanje svih električnih dipola u smeru polja; zaostala (remanentna) polarizacija, P_R , je ona polarizacija koju će materijal zadržati i po ukklanjanju iz električnog polja; koercitivno električno polje, E_C , je jačina suprotno orijentisanog polja neophodna da se poništi električna polarizacija u materijalu koji je doveden do polarizacije zasićenja [2]. Analogno feromagnetizmu, materijali koji imaju visoku vrednost koercitivnog polja se nazivaju i tvrdi feroelektrici, a oni sa malim koercitivnim poljem meki. Još jedan bitan parametar feroelektričnih svojstava je zamor, koji uzrokuje promene vrednosti polarizacije i oblika petlje nakon višestrukog ponavljanja ciklusa preokretanja električnog polja. Feroelektrični zamor je uzrokovan mehaničkim ili električnim modifikacijama materijala na mikro nivou i uglavnom je zanemarljiv pri niskim vrednostima električnog polja. Fenomen starenja je sličan fenomen, koji opisuje postepene promene koje se vremenom dešavaju u feroelektričnom materijalu čak i ako nije izlagan električnom polju. Uticaj starenja se u najvećoj meri odigra u prvih 48 h nakon sinteze, a zatim postaje zanemarljiv. Može se poništiti zagrevanjem materijala iznad Kirijeve temperature [9,13].

Antiferoelektrici su grupa dielektrika čija se struktura može posmatrati kao da je sačinjena od dve spontano polarizovane identične feroelektrične podrešetke okrenute u

suprotnom smeru, tako da ne postoji spontana polarizacija. Primenom spoljašnjeg električnog polja i oni mogu postati feroelektrični pomeranjem smera polarizacije podrešetki (slika 1.8.b). Do kritičnog električnog polja, $E_{\text{krit.}}$, antiferoelektrični materijal se ponaša kao paraelektrik, sa linearnom zavisnošću polarizacije od polja. Polje jače od kritičnog je dovoljno jako da preuredi antiferoelektričnu strukturu u feroelektričnu (slika 1.11a), pa je moguće zapaziti i histerezisno ponašanje (slika 1.8.b). Ferielektrici su podgrupa antiferoelektrika, u kojoj antiferoelektričnost nije ispunjena u svim pravcima, tako da materijal pokazuje slabu spontanu polarizaciju. Kod njih se takođe javlja histerezisna petlja [2].

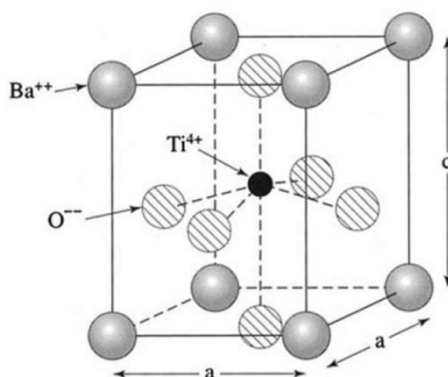


Slika 1.8. Feroelektrična (a) i antiferoelektrična (b) histerezisna petlja [2].

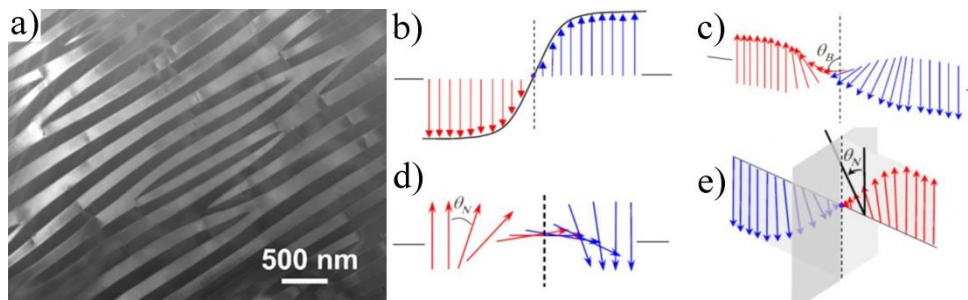
1.2.2.1. Feroelektričnost

Iako bi se moglo pomisliti da polarizaciju feroelektrika izazivaju velike promene u strukturi, promena orijentacije dipola ne zahteva mnogo energije, jer suštinski ne dolazi do velikog pomeranja jona u materijalu, i upravo je ova niska energija promene orijentacije dipola neophodna da bi materijal bio feroelektričan [8]. To se može pokazati na primeru barijum-titanata. BaTiO_3 ima perovskitnu strukturu, sa Ba^{2+} i O^{2-} jonima koji zajednički grade gusto zbijeno pakovanje (zahvaljujući tome što su sličnih veličina) i malim Ti^{4+} jonima koji su smesteni u $\frac{1}{4}$ oktaedarskih šupljina ovakvog pakovanja na način prikazan na slici 1.9. Kako je jon Ti^{4+} manji od oktaedarske šupljine, to on nije centriran u šupljini (može biti pomeren i $0,1 \text{ \AA}$ u odnosu na centralni položaj) [2], i cela jedinična ćelija nije centralnosimetrična (energetsko objašnjenje pomeraja iz centra je detaljnije izloženo u poglavlju 2.1). Usled ovoga, jedinična ćelija nije kubna već

tetragonalna, odnosno jedna ivica je nešto drugačijih dimenzija od druge dve. Ilustrovano primerom na slici 1.9, gornji deo jedinične ćelije je delimično pozitivan, a donji delimično negativan. To znači da svaka jedinična ćelija predstavlja dipol. U normalnom stanju, ovi dipoli su raspoređeni unutar domenskih struktura (slika 1.10a) kako bi se poništila ukupna polarizacija i snizila energija sistema. Dodatan razlog kod keramičkih materijala je i smanjenje napona između zrna. Kao i kod magnetnih domena, susedni domeni su različito orijentisani i razdvojeni zidovima u kojima dolazi do rotacije ili do postepenog smanjivanja i postepenog porasta dipolnih momenata drugačije orijentacije. Slike 1.10b-e šematski prikazuju strukturu dipolnih momenata u zidovima domena. Za razliku od zidova u feromagnetnim domenima gde preovladava Blohov i Nilov tip, kod feroelektričnih domena je potrebno previše energije da se dipoli orijentišu drugačije od pravaca koje dozvoljava simetrija sistema. Zbog ovoga su zidovi feroelektričnih domena najvećim delom Isingovog (Ernst Ising) tipa, odnosno u njima pomeranjem jona duž pravca polarizacije najpre dolazi do postepenog smanjenja veličine dipola a tek zatim promene njihove orijentacije. Ovaj tip dozvoljava znatno užu oblast promene, tako da se feroelektrični zidovi prostiru duž samo nekoliko jediničnih ćelija (debljina im je nekoliko nanometara). Ipak, stvarni zidovi su uvek mešovitog tipa, a to je još izraženije u slučaju čvrstih rastvora [14]. Kad se materijal nađe u električnom polju, granice domena počinju da se kreću na taj način da domeni orijentisani približno u smeru polja počinju da rastu. Polarizacija zasićenja se dostiže kada su svi dipoli međusobno paralelni.

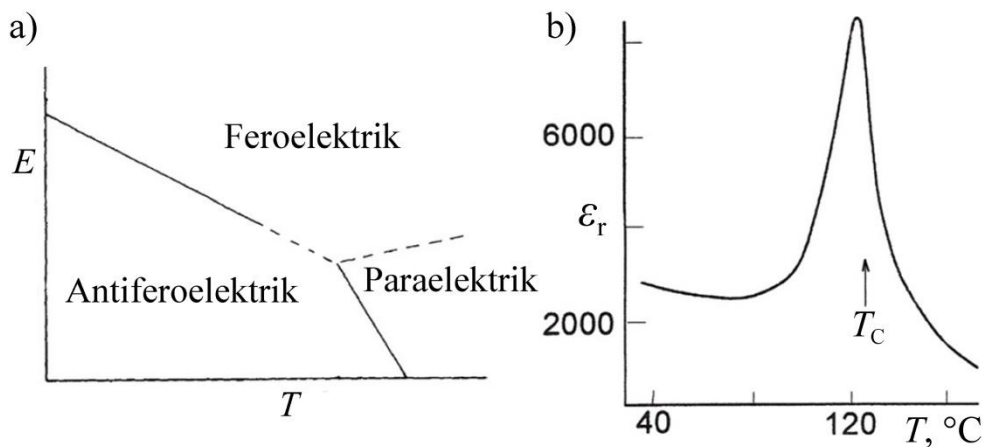


Slika 1.9. Jedinična ćelija barijum-titanata.



Slika 1.10. a) Feroelektrični domeni u BiFeO_3 tankim filmovima [15] i šema različitih tipova zidova feroelektričnih domena u slučaju promene orijentacije dipola za 180° : b) Isingov tip, c) Blohov tip, d) Nilov tip i e) kombinacija Isingovog i Nilovog tipa [14].

Ovakvo ponašanje se javlja samo u određenom opsegu temperatura, u slučaju BaTiO_3 , na temperaturama nižim od 120°C . Iznad ove temperature, vibracije Ti^{4+} jona su dovoljno velike da efektivno popuni oktaedarsku šupljinu. Jedinična ćelija postaje kubna, a dipolni moment se gubi i spontana polarizacija nestaje. Temperatura na kojoj materijal iz feroelektričnog prelazi u paraelektrični je feroelektrična Kiri tačka, T_C . Kiri tačka nije identičan pojam kao feroelektrična Kiri temperatura (koja je teorijska vrednost) [8], ali kako se kod većine materijala njihove vrednosti poklapaju ili su jako bliske, uglavnom se koristi samo termin Kiri temperatura. Mnogi materijali se na ovaj način na dovoljno niskoj temperaturi mogu prevesti u feroelektrično ili antiferoelektrično stanje (u slučaju prelaza paraelektrik-antiferoelektrik, specifična temperatura se naziva antiferoelektrična Kiri temperatura). Spoljašnje električno polje takođe utiče na prelaze paraelektrik-antiferoelektrik-feroelektrik, što je ilustrovano dijagramom na slici 1.11a.



Slika 1.11. a) Električni prelazi tipičnog feroelektrika u funkciji jačine polja i temperature, b) Porast dielektrične konstante BaTiO_3 u okolini T_C [2].

Materijali koji se mogu polarizovati imaju veoma visoke vrednosti dielektrične konstante. Tako je dielektrična konstanta NaCl oko 6, dok se kod BaTiO₃ kreće u opsegu 10³-10⁴. U oblasti oko T_C , dielektrična konstanta pokazuje maksimum (slika 1.11b), pa je za neke primene poželjno dobiti materijale čija je Kiri temperatura bliska sobnoj. Ovo se npr. u slučaju BaTiO₃ postiže zamenom dela Ba²⁺ jona Sr²⁺ jonima, ili dela Ti⁴⁺ jona Zr⁴⁺ jonima. Iznad Kiri temperature, dielektrična konstanta naglo opada s obzirom da materijal postaje paraelektričan. Ponašanje feroelektrika iznad Kiri temperature (slično feromagnetima iznad feromagnetne Kiri temperature) se može opisati Kiri-Vajsovom zakonom predstavljenim jednačinom 1.10 (C je Kirijeva konstanta, a θ Kiri-Vajsova temperatura koja se najčešće poklapa sa Kiri temperaturom), gde se dielektrična konstanta ponaša analogno magnetnoj susceptibilnosti (jednačina 1.6) [2]. Na zavisnosti dielektrične konstante od temperature uočava se skokovita promena u okolini Kirijeve temperature, a slična situacija je i kod antiferoelektrika [8].

$$\epsilon_r = \frac{C}{T-\theta} \quad (1.10)$$

Pored kondenzatora i memorijskih uređaja, značajna je i primena nekih feroelektrika u PTC termistorima (*positive temperature coefficient thermally sensitive resistors*) zbog specifičnog svojstva da i električna otpornost naglo raste u okolini T_C , iako je za dielektrike uobičajeno da otpornost opada sa porastom temperature. Ovi uređaji su korisni u sprečavanju toplotnog i električnog preopterećenja, jer tada prekidaju tok električne struje, a prednost nad metalnim termistorima je mogućnost višekratne upotrebe [2].

1.3 Pojam multiferoičnosti i magnetoelektričnosti

Pored feroelektričnih i feromagnetnih svojstava, histerezisno ponašanje je prisutno i kod feroelastičnih i ferotoroidičnih svojstava. Feroelastici pokazuju spontanu deformaciju, koja je stabilna i može se menjati promenom primenjenog napona. Ferotoroidici poseduju stabilan i spontan parametar koji se ispoljava kao zakrivljenost na zavisnosti magnetizacije ili polarizacije od jačine polja. Ove dve klase materijala do danas nisu mnogo izučavane [16].

Usled analogije, odgovarajuća magnetna, električna i elastična svojstva se često nazivaju i feroična svojstva. Prema prvobitnoj definiciji, multiferoici su materijali koji ispoljavaju 2 ili sva 3 primarna feroična svojstva: feroelektričnost, feromagnetizam i feroelastičnost. U novije vreme se u grupu feroičnih svojstava često uvrštava i ferotoroidnost. Uz to, i antiferomagnetizam se često uključuje u ovu klasifikaciju [16], ali ipak se pod pojmom multiferoici najčešće misli na materijale koji su feromagnetni i feroelektrični. Pojam magnetoelektrici opisuje materijale koji mogu biti polarisani primenom električnog polja i namagnetisani primenom magnetnog polja (polarizacija i magnetizacija ne moraju zaostajati po uklanjanju polja). Ipak, uglavnom se misli na materijale kod kojih su polarizacija i magnetizacija spontane, tako da se u literaturi magnetoelektrici često izjednačavaju sa multiferoicima. Kako multiferoici zahtevaju stroži kriterijum, ispravnije je koristiti ovaj termin.

Pored primarnih feroičnih svojstava, postoje i sekundarna feroična svojstva: ferobielektričnost, ferobimagnetizam i ferobielastičnost. Multiferoici ispoljavaju primarna feroična svojstva koja ne moraju biti spregnuta, dok se kod tzv. mešanih sekundarnih feroika ona javljaju uparena kao piezoelektrična, piezomagnetna i magnetoelektrična, iako ne moraju postojati pojedinačna primarna svojstva. Tako se magnetoelektričnost može javiti kod materijala kod kojih se magnetnim i električnim poljem mogu indukovati magnetizacija i polarizacija (što uz feromagnetne i feroelektrične uključuje i neke antiferoelektrične, antiferomagnetne, paraelektrične i paramagnetne materijale) [16].

Prva zapažanja o magnetoelektricima je krajem 19. veka izneo najpre Rendgen (Wilhelm Röntgen). On je zaključio da se neki dielektrici mogu namagnetisati kretanjem u električnom polju, a ubrzo je otkrivena i električna polarizacija kod dielektrika koji se kreću u magnetnom polju. Nekoliko godina kasnije je Pjer Kiri (Pierre Curie) izložio mogućnost da ova povezanost električnih i magnetnih svojstava nije uslovljena kretanjem već kristalnom strukturom. Njegova teorija je dopunjavana i fenomen magnetoelektričnosti je dosta ispitivan sredinom 20. veka, ali kako je uticaj magnetnog polja na električnu polarizaciju bio veoma slab, interesovanje je opalo [11]. U poslednjih 20-ak godina, minijaturizacija u elektronici je ponovo izbacila magnetoelektrike među najproučavanije perspektivne materijale, pa je Šmid (Hans

Schmid) 1994. definisao novi pojam multi-feroici, koji je danas opšteprihvaćen kao multiferoici [17].

Magnetoelektrični efekat opisuje uticaj magnetnog/električnog polja na polarizaciju/magnetizaciju materijala i kod multiferoika i kod magnetoelektrika. Magnetoelektrična veza može biti direktna ili indirektna: direktna je uglavnom kod jednofaznih materijala, kod kojih su magnetna i električna svojstva strukturno spregnuta, dok je indirektna najčešće kod višefaznih materijala, kod kojih jedna faza nosilac magnetnih, a druga električnih svojstava, a strukturni naponi između faza izazivaju povezanost u svojstvima uglavnom putem piezomagnetne ili piezoelektrične komponente [11,16]. Intenzitet povezanosti magnetnih i električnih svojstava se može opisati linearnim magnetoelektričnim koeficijentom, α_{ME} , koji je definisan jednačinom:

$$\alpha_{ME} = \frac{dE}{dH} = \frac{dU}{h} dH \quad (1.11)$$

gde je E jačina električnog polja, H jačina magnetnog polja, U je električni napon, a h debljina uzorka na kojoj se taj napon ostvaruje [18]. Jedinica kojom se magnetoelektrični koeficijent najčešće izražava je mV/cmOe. Ponekad se koriste i magnetoelektrični koeficijenti trećeg reda, β i γ [11].

Multiferoici se mogu podeliti u dve kategorije: jednofazni i kompozitni. Kompozitni su mnogo raznovrsniji, jer se mogu dobiti mešanjem bilo kog feroelektričnog sa bilo kojim feromagnetnim materijalom. Magnetoelektrični koeficijent koji se postiže u kompozitnim multiferoicima je i do 10^8 puta veći od onog u jednofaznim, ali, za razliku od jednofaznih multiferoika kod kojih je magnetoelektrično ponašanje ravnomerno prisutno u celoj strukturi, kod kompozita je ono uglavnom ograničeno na nekoliko slojeva atoma u oblasti kontakta različitih faza (Magnetno polje izaziva magnetostrikciju u magnetnoj fazi; nastali strukturni napon se prenosi na feroelektričnu fazu, gde se piezoelektričnim efektom ili destabilizacijom centralnosimetrične strukture ostvaruje polarizacija. Važi i obrnuto [19,20].).

Ipak, veoma malo feroelektrika je magnetno. Da bi materijal bio feroelektričan, mora biti električni izolator. U suprotnom bi primenjeno električno polje izazvalo protok struje pre nego reorijentaciju polarizacije. Uz to, kod feroelektrika uglavnom postoji jon sa praznim d orbitalama koji bi hibridizacijom sa p orbitalama O^{2-} jona mogao da bude pomeren iz centra jedinične ćelije. Kod magnetika, d orbitale su

delimično popunjene. Odbojne Kulonove (Coulomb) interakcije su jake i jedinične ćelije su centralnosimetrične, pa nema feroelektričnosti. Zato, da bi postojala i feromagnetna i feroelektrična svojstva, ili magnetizam ne sme poticati od d elektrona, ili se feroelektričnost ne sme zasnivati na praznim d orbitalama [3,21].

Do danas je u prirodi zabeleženo postojanje samo dva multiferoična kristala i to su kongolit ($\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) i kamberzit ($\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$). Sintetisani multiferoični materijali su brojniji i većinom se mogu razvrstati u neku od sledećih klasa [22,23] (RE, AE i TM označavaju jone retkih zemalja, zemnoalkalnih metala i prelaznih metala, redom):

1. Kristali perovskitne strukture sa magnetnim jonima u oktaedarskim položajima ili parovima jona prelaznih metala TM' i TM'' elektronske konfiguracije d^{4-6} (najčešće Fe) i d^0 (W, Nb), formule $(\text{Bi, Pb, RE})(\text{Fe, Mn, Co, Ni, Cr, TM}'\text{TM}'')\text{O}_3$,
2. Mešani oksidi mangana formule $(\text{Bi, RE})\text{Mn}_2\text{O}_5$,
3. Neki dvojni oksidi prelaznih metala (CoCr_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, MnWO_4 , LiCu_2O_2 , CuFeO_2 , CuCrO_2 , AgCrO_2),
4. Zemnoalkalni heksaferiti ($\text{EA}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$),
5. Boraciti formule $(\text{Cr, Fe, Mn, Co, Cu, Ni})_3\text{B}_7\text{O}_{13}(\text{Cl, Br, I})$,
6. Fluoridi formule $\text{Ba}(\text{Mn, Fe, Co, Ni})\text{F}_4$.

U magnetnim perovskitima, multiferoičnost je postignuta tzv. „stereochemijskom aktivnošću slobodnih elektronskih parova“ na mestima velikih, A, katjona, što izaziva pomeraj magnetičnih malih, B, katjona iz centra jedinične ćelije uslovljavajući feroelektričnost. Tako slobodan $6s^2$ elektronski par na Bi^{3+} jonu omogućava feroelektričnost magnetnom bizmut-feritu [3].

Multiferoići imaju sve potencijalne primene kao i feroelektrici i feromagnetici, ali poseduju i celu grupu novih pojava i primena koje potiču od interakcija između ove dve vrste materijala. Tako bi se primenom multiferoika u memorijskim uređajima (gde se danas koriste ili feromagnetni ili feroelektrični materijali), gde bi se električnim poljem, lakim za kontrolisanje u malim oblastima, unosili podaci, a kasnije bi se očitavala magnetna polja, znatno pojednostavila i proizvodnja i primena [3]. Značajna upotreba bi mogla biti i u uređajima koji pretvaraju jedan oblik energije u drugi.

2. Bizmut-ferit

Ispitivanje bizmut-ferita (BF) je počelo sredinom 20. veka. Jedan od prvih radova koji se bavi ovom temom iz 1966. godine navodi potpunu nesaglasnost u pogledu prirode svojstava BF u dotadašnjim istraživanjima. Tako se tvrdi da BF ima specifična dielektrična svojstva ali se mišljenja razilaze oko toga da li je antiferoelektrik ili feroelektrik. Takođe se ne sumnja u postojanje uređene magnetne strukture, ali njena priroda nije utvrđena [24]. Neki od prvih zaključka izvedeni na osnovu ispitivanja strukture, dielektričnih i magnetnih svojstava su sledeći: BF ima perovskitnu, romboedarsku strukturu sa R3c prostornom grupom; BF je feroelektrik, ali kristaliti su previše mali da bi došlo do uspostavljanja domenske strukture, zbog čega nije moguće dobiti feroelektričnu petlju; BF je antiferomagnetik sa ispoljavanjem slabog feromagnetizma, koji potiče od male količine slabo feromagnetne pseudomonoklinične faze. Slabo izražena magnetna svojstva i postojanje polarizacije čak i na tački topljenja otežali su prva određivanja Nilove i Kiri temperature. U godinama koje slede, merenjem ovih temperatura za čvrste rastvore koji sadrže BF u različitim koncentracijama i ekstrapolacijom dobijenih položaja karakterističnih temperatura ka sastavu čistog BF utvrđene su feroelektrična Kiri (850-880 °C) i antiferomagnetna Nilova temperatura (370-380 °C). Ove vrednosti su veoma bliske danas poznatim vrednostima za BF (830 °C i 370 °C) [19,24-28]. Istraživanja koja slede u drugoj polovini 20. veka potvrđuju feroelektrična i antiferomagnetna/slabo feromagnetna svojstva, pa čak i moguću povezanost između ovih svojstava [29], ali vrednosti polarizacije i magnetizacije su previše niske da bi se razmatrala bilo kakva primena [30]. Tek početkom 21. veka, najpre sa pojavom visoke polarizacije u tankim filmovima [31], a zatim i u monokristalima i keramici dobijenim novim metodama sinteze [32,33], kao i slabog feromagnetizma u nanomaterijalima [34] i dopiranim sistemima [35], počinje ispitivanje BF materijala u širokom obimu, tako da danas sigurno spadaju u jedne od najviše izučavanih keramičkih materijala.

2.1 Struktura i svojstva BiFeO₃

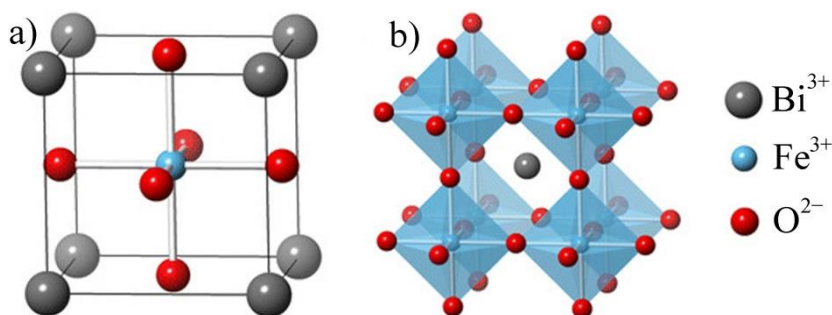
Na sobnoj temperaturi je stabilna romboedarska (veoma bliska kubnoj) perovskitna struktura sa R3c prostornom grupom [19]. Ona se može predstaviti kubnim zbijenim pakovanjem koje grade joni kiseonika zajedno sa Bi³⁺ jonima koji su slične veličine kao O²⁻ joni. Mali Fe³⁺ joni se smeštaju u 1/4 oktaedarskih šupljina. Na slici 2.1 je prikazan način na koji se popunjavaju oktaedarske šupljine. U najbližem okruženju Fe³⁺ jona (u centru jedinične ćelije) se nalazi 6 O²⁻ jona (na sredinama strana) koji ga oktaedarski okružuju. Bi³⁺ joni zauzimaju rogljeve jedinične ćelije, a svaki je koordiniran sa 12 O²⁻ jona kao što se vidi na slici 2.1.b. Uobičajeno je da se stabilnost strukture perovskitnih sistema opisuje Goldšmitovim (Victor Moritz Goldschmidt) faktorom tolerancije definisanim sledećom formulom:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (2.1)$$

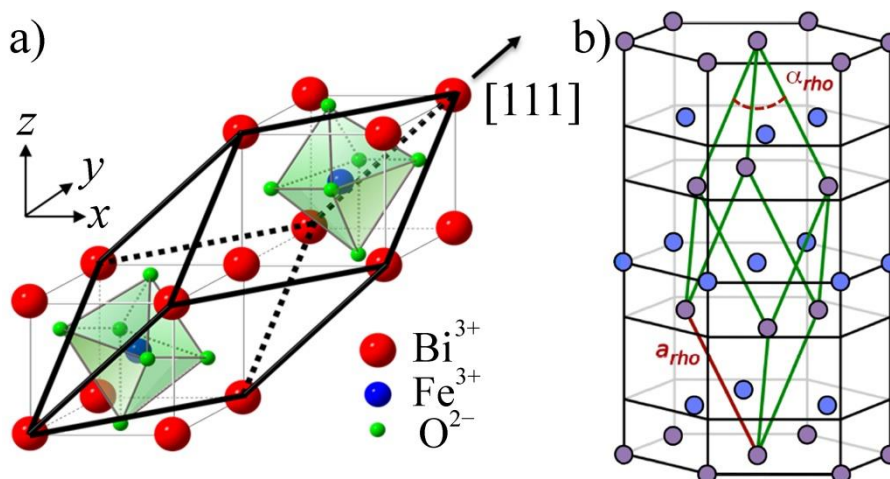
gde su r_A , r_B i r_O radijusi A jona, B jona i jona kiseonika, redom. U slučaju idealnog pakovanja jona, vrednost ovog faktora iznosi 1, ali u realnim sistemima uvek postoji malo odstupanje. Perovskitna struktura je stabilna u oblasti vrednosti t od 0,88 do 1,09. Kod $t < 1$ uobičajene su strukture niže simetrije kao romboedarska ili monoklinična, za $t = 1$ kubna, a za $t > 1$ tetragonalna struktura [11]. Unoseći vrednosti jonskih radijusa za odgovarajuće koordinacije Bi³⁺, Fe³⁺ i O²⁻ jona [36,37], dobija se vrednost Goldšmitovog faktora tolerancije BF od 0,95. Ovo znači da zbog nešto manje veličine jona Bi³⁺ u odnosu na O²⁻ sa kojima zajednički grade zbijeno pakovanje dolazi do blagog uvijanja kiseoničnih oktaedara. Uz lokalizaciju slobodnog elektronskog para na Bi³⁺ jonima, ovo strukturi daje dodatna odstupanja. Kiseonični oktaedri su rotirani za 12,2-13,8° oko [111] ose [38,39]. Ovi pomeraji utiču na dužine veza i uglove između njih. Tako je Fe³⁺ jon pomeren iz centra i postoje dva tipa Fe-O veza u svakoj pseudokubnoj jediničnoj ćelji: tri nešto kraće i tri nešto duže. I Bi³⁺ joni nisu u idealnim položajima između centara kiseoničnih oktaedara, što utiče i na oblik samih oktaedara, tako da se po dužini razlikuju po 4 tipa rastojanja između sledećih jona: O-O, Bi-O, Bi-Fe [39]. Ugao Fe-O-Fe veze pokazuje značajno odstupanje od 180° (iznosi 154-156°) [37,39], što pored uticaja na magnetna svojstva, utiče i na preklapanja orbitala Fe³⁺ i O²⁻ jona, a samim tim i na električnu provodljivost. To je glavni razlog zašto zamena dela

Bi^{3+} jona manjim jonima vodi slabom feromagnetizmu i većoj električnoj otpornosti, o čemu će više reći biti kasnije [37].

Jedinična ćelija BF se najjednostavnije opisuje kao pseudokubna³, koja sadrži jednu formulsku jedinicu sa parametrima $a=3,956 \text{ \AA}$ i $\alpha=89,35^\circ$ kao što je prikazano na slici 2.1.a. Ipak, kako je pri ovakvom prikazivanju slabo iskazano uvrtanje kiseoničnih oktaedara, češće se struktura BF posmatra u većim jediničnim ćelijama, i to romboedarskoj, gde dijagonala strane pseudokubne ćelije postaje parametar a (sadrži dve formulske jedinice, $a=5,6343 \text{ \AA}$, $\alpha=59,348^\circ$, slika 2.2.a) ili heksagonalnoj, u kojoj je z -osa orijentisana u smeru $[111]$ ose u pseudokubnoj ili romboedarskoj jediničnoj ćeliji (sadrži šest formulskih jedinica, $a=5,578 \text{ \AA}$, $c=13,868 \text{ \AA}$, slika 2.2.b) [19].



Slika 2.1. Pseudokubna jedinična ćelija BF (a) i okruženje Bi^{3+} jona (b) [40].



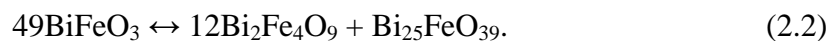
Slika 2.2. Romboedarska jedinična ćelija BF prikazana pojedinačno (a) i kao deo heksagonalne ćelije (b)⁴ [41,42].

³ Pseudokubna označava da je veoma bliska kubnoj sa uglom α tek nešto manjim od 90° , mada je to teorijski romboedarska jedinična ćelija.

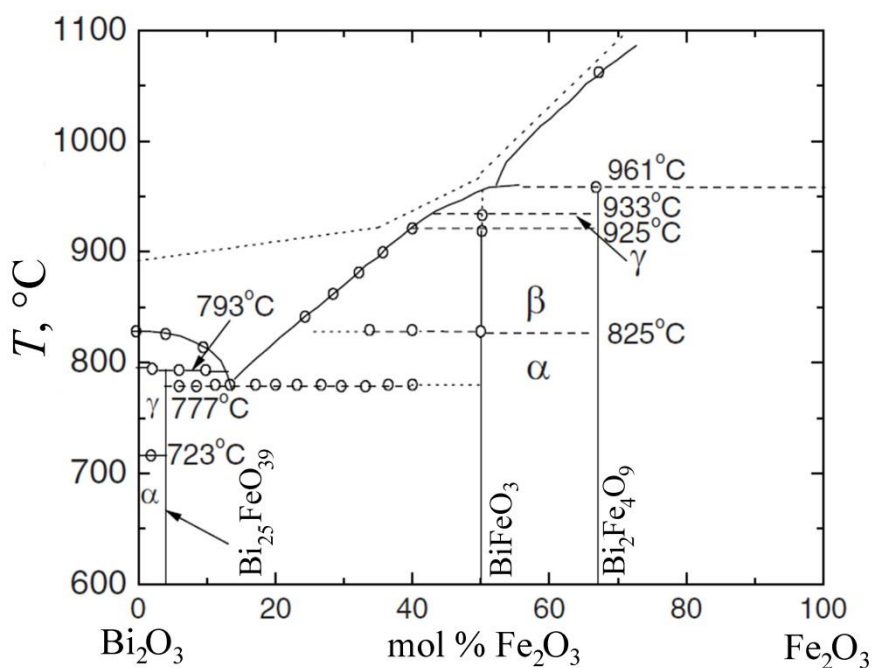
⁴ Na slici 2.2.b su zbog lakšeg snalaženja prikazani samo Bi^{3+} joni. Izdvojene su 3 heksagonalne jedinične ćelije sa ukupno 18 Bi^{3+} jona kako bi bila vidljiva cela romboedarska jedinična ćelija unutar njih.

Na 825 °C romboedarska α -faza prelazi u ortorombičnu β -fazu, mada je jedno vreme smatrano da je ova faza tetragonalna ili čak monoklinična, a iznad 925 °C stabilna je kubna, γ -faza. γ -faza može postati stabilna i na sobnoj temperaturi pri povišenim pritiscima (47 GPa). Ova kubna faza je provodna. Prelazi izolator-provodnik nisu karakteristični za ferite, ali u ovom slučaju je to moguće jer dolazi do značajnog smanjenja zapremine (5%). Dobijena provodna faza nema tipičnu polupopunjenu provodnu zonu, već postoji malo preklapanje valentne i provodne zone [43,44].

Stabilnost različitih faza iz Bi_2O_3 - Fe_2O_3 sistema je prikazana na slici 2.3 [43] Iako fazni dijagrami sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 pokazuju prisustvo romboedarske BF faze od sobne temperature pa sve do 825 °C, pretpostavlja se da je ova faza metastabilna i da se vremenom razlaže na sekundarne faze prema reakciji [45]:



$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ je faza mulitnog tipa, ortorombične strukture, a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ faza silenitnog tipa, kubne strukture. Teorijski proračuni su pokazali da su ove faze, iako ne značajno, termodinamički stabilnije od romboedarskog BF u temperaturnoj oblasti između 447 i 767 °C (slika 2.22a) [46], tako da je kristalizacija čistog BF moguća samo u relativno uskoj temperaturnoj oblasti između 767 °C i 825 °C ili na jako niskim temperaturama, koje su moguće kod malog broja postupaka sinteze.



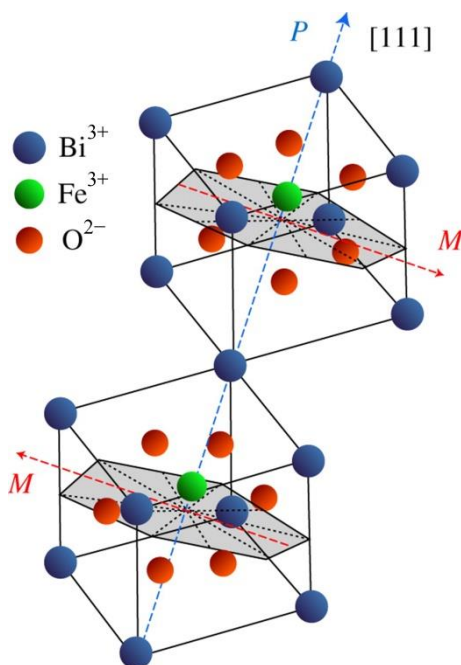
Slika 2.3. Fazni dijagram sistema Bi_2O_3 - Fe_2O_3 [43].

Romboedarski BF se smatra suštinskim poluprovodnikom p-tipa sa zabranjenom zonom energije E_g formiranom preklapanjem 2p orbitala kiseonika i 3d orbitala jona gvožđa [45,47]. Prema nekima je ova zona direktna, ali ima autora koji beleže i prisustvo indirektno zabranjene zone, koja je 0,4-1,0 eV manja od direktne⁵, što uz dodatne uticaje veličine čestica, sastava i strukture BF objašnjava širok opseg vrednosti E_g na sobnoj temperaturi od 2,0 do 2,8 eV (a zabeležene su i vrednosti znatno van ovog opsega – od 1,3 do 3,75 eV) [48-50]. Porastom temperature, energetski procep se smanjuje, i kod γ -faze potpuno nestaje usled prelaza izolator-provodnik [51]. Zahvaljujući ovoj relativno niskoj vrednosti energetskog procepa bliskoj energiji vidljive svetlosti, u BF materijalima je moguće stvaranje napona ili električne struje pod dejstvom svetlosti – fotonaponski efekat [50].

Na temperaturama nižim od 830 °C, BF pokazuje spontanu polarizaciju duž jedne od osam pseudo-kubnih [111] osa (slike 2.2.a, 2.4) [19]. Poreklo polarizacije u BF materijalima je drugačije nego kod tipičnih feroelektrika (npr. BaTiO₃). Tipični feroelektrici imaju Goldšmitov faktor tolerancije veći od 1, usled čega mali B jon nije u centru kiseoničnog oktaedra i taj pomeraj B jona je uzrok feroelektričnosti [5]. Do polarizacije dolazi zbog hibridizacije između praznih d orbitala jona prelaznog metala i popunjenih 2p orbitala kiseonika koja dovodi do pomeranja katjona iz centra simetrije, jer se energetski sadržaj elektrona može sniziti popunjavanjem samo hibridizovanih vezujućih orbitala. Kako Fe³⁺ joni imaju 5 d elektrona, kod ferita bi neizbežno bilo i popunjavanje antivezujućih orbitala, što je energetski nepovoljno, usled čega feriti uobičajeno nisu feroelektrični (a uz to su uglavnom i relativno provodni, što dodatno sprečava pojavu feroelektričnosti). Ako je Goldšmitov faktor tolerancije manji od 1, materijal uglavnom nije feroelektričan jer dolazi do uvrtnja kiseoničnih oktaedara i obično nema decentralizacije A jona [5]. Kod BF je situacija, međutim, drugačija. Za razliku od uobičajenih A jona u perovskitima koji imaju potpuno popunjene nivoe ili delimično popunjene f ljuske zaštićene stabilnim, popunjenim s i p nivoima, i samim tim nemaju veliku interakciju ni jake veze sa okolnim jonima, valentni nivo Bi³⁺ jona

⁵ Elektronima se u kristalnoj rešetki može pripisati vektorska veličina kvaziimpuls, koji je definisan talasnim vektorom rešetke. Direktna zabranjena zona znači da ako je kvaziimpuls elektrona i šupljina isti u provodnoj i valentnoj traci, elektron može direktno da prelazi iz jedne u drugu nakon primanja ili otpuštanja energije E_g . Kod indirektno zabranjene zone se kvaziimpulsi u trakama ne poklapaju i pored E_g je neophodno da se elektronu saopšti dodatna energija (putem fonona) kako bi se njegov kvaziimpuls promenio.

čini $6s^2$ elektronski par, što ga čini više interaktivnim sa anjonima. Može doći do hibridizacije sa 2p orbitalama kiseonika, pri čemu se $6s^2$ elektronski par pomera ka jednoj strani jona [37]. Efekat na jon je takav da njegov radijus raste ka jednom od osam mogućih pravaca, dok se sa suprotne strane smanjuje. To uzrokuje blag pomeraj Fe^{3+} jona duž jednog od 8 ekvivalentnih [111] pravaca što rezultira polarizacijom jedinične ćelije i feroelektričnošću materijala [19,28,37,52].

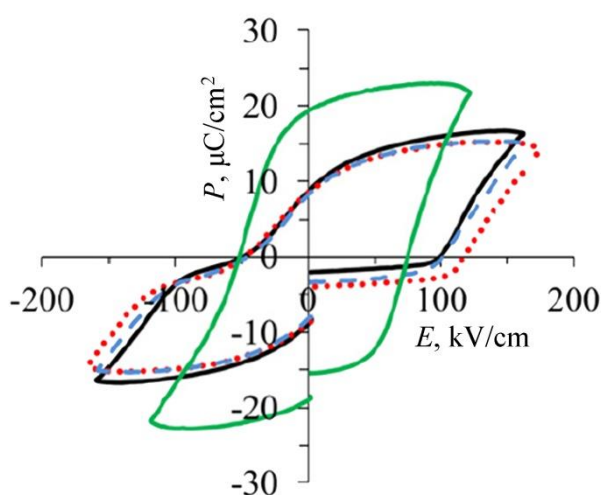


Slika 2.4. Polarizacija i magnetizacija u strukturi BF [53].

Polarizacija u [111] pravcima dozvoljava osam mogućih smerova pomeraja Fe^{3+} jona, tako da je moguće formiranje osam različito orijentisanih domena. Jednostavnim geometrijskim proračunom se može izračunati da za skoro pa kubnu rešetku BF to daje tri moguća tipa zidova domena, u kojima se dipolni momenti rotiraju za 71° , 109° odnosno 180° . Najmanji sadržaj energije imaju zidovi u kojima je rotacija 71° , pa su oni i najčešći [54]. Takođe je jasno da usled ovog pomeranja postoje dva tipa Fe-O veza: u svakoj jediničnoj ćeliji postoje tri kraće i tri duže Fe-O veze.

Postoje teškoće pri merenju karakterističnih veličina feroelektrične histerezisne petlje BF zbog povišene električne provodljivosti i visoke vrednosti koercitivnog polja, zbog čega pre dolazi do električnog proboja nego do postizanja polarizacije zasićenja [46,55]. Uz to, feroelektrična petlja BF često nema oblik tipične histerezisne petlje, već je delimično dvostruka (naziva se i „uštinuta“) kao što se može videti na slici 2.5 (crna

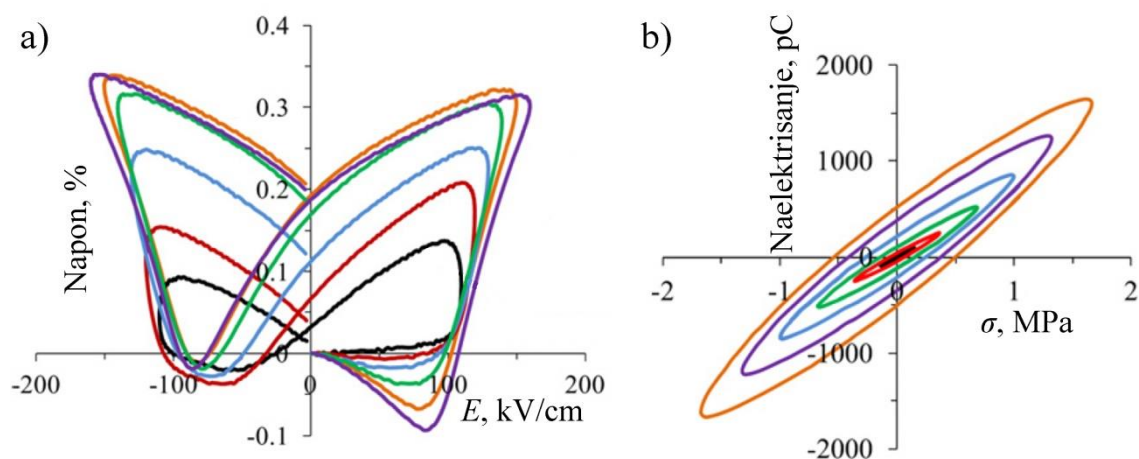
petlja). Ovakvo ponašanje je uobičajeno za tvrde feroelektrike i izazvano je „kačenjem“ zidova domena za defektna mesta u strukturi, koja nose promenu u naelektrisanju u odnosu na idealan materijal. Kod BF se pretpostavljalo da su to strukture $2V_{Bi}'''-3V_O''$ formirane zbog isparljivosti Bi_2O_3 , ili $2Fe(II)_{Fe(III)'}-V_O''$, mada neka ispitivanja opovrgavaju ove pretpostavke [46]. Zanimljivo je da naglo hlađenje uzoraka čini da petlja postane jednostruka (slika 2.5, zelena petlja). Ako se uzorak zagrejan iznad T_C (materijal je tada paraelektričan i defekti su nepravilno raspoređeni) hladi polako, defekti imaju dovoljno vremena da se poređaju pravilno duž pravca spontane polarizacije u domenu. Oni kasnije pri delovanju električnog polja predstavljaju prepreku kretanju zidovima domena i petlja je duplirana. Ako je hlađenje naglo, raspored defekata ostaje neuređen i oni manje efikasno zadržavaju zidove domena, pa petlja ima standardan oblik [46]. Može se zapaziti da su vrednosti remanentne polarizacije i polarizacije zasićenja veće kod naglo ohlađenog uzorka, dok je koercitivno polje slabije. Interesantno je i da je veličina feroelektričnih domena kod BF nekoliko puta veća nego kod uobičajenih feroelektrika, što bi moglo biti posledica istovremenog postojanja kombinacije feroičnih uređenja [5], ali i velike pomenosti jona i visoke polarizacije [33].



Slika 2.5. Feroelektrična histerezisna petlja uzorka BF keramike zagrejanog iznad T_C , a zatim ohlađenog sporo (crna petlja) i naglo (zelena petlja) [46].

Još jedno značajno svojstvo koje budi interesovanje za BF je piezoelektričnost. Prednost BF piezoelektrika nad najčešće korišćenim piezoelektricima je mala toksičnost i veoma visoka Kirijeva temperatura. Postoji mogućnost građenja čvrstih rastvora sa drugim

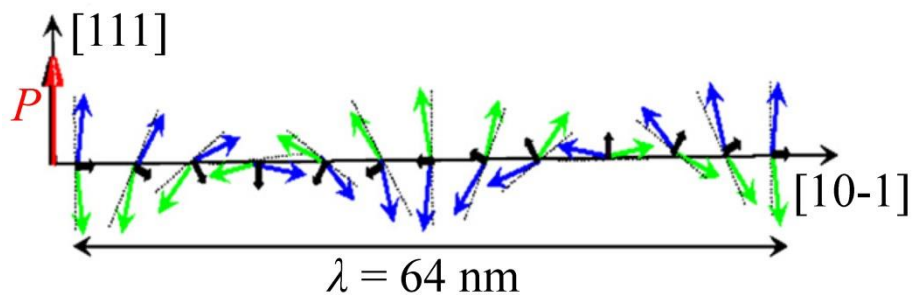
perovskitima (PbTiO_3 i BaTiO_3), kod kojih se javlja morfotropna fazna granica, na kojoj piezoelektrični koeficijent ispoljava maksimum. Vrednosti piezoelektričnog koeficijenta, d_{33} , se za BF kreću od 2 do 70 pm/V, ali u okolini morfotropne granice faza može biti višestruko povećana [46,56]. Na zavisnosti napona od električnog polja (slika 2.6.a) moguće je uočiti karakterističan oblik leptira koji ukazuje na kretanje zidova domena, koje preko napona u kristalnoj rešetci dovodi do promena dimenzije zrna. Zavisnosti gustine naelektrisanja od pritiska prikazuju gubitke usled provodljivosti (slika 2.6.b). Moguće objašnjenje je akumulacija nosilaca naelektrisanja (defekata) u zidovima domena, tako da pri kretanju zidova usled primene pritiska dolazi i do kretanja nosilaca naelektrisanja, što predstavlja električnu provodljivost [46].



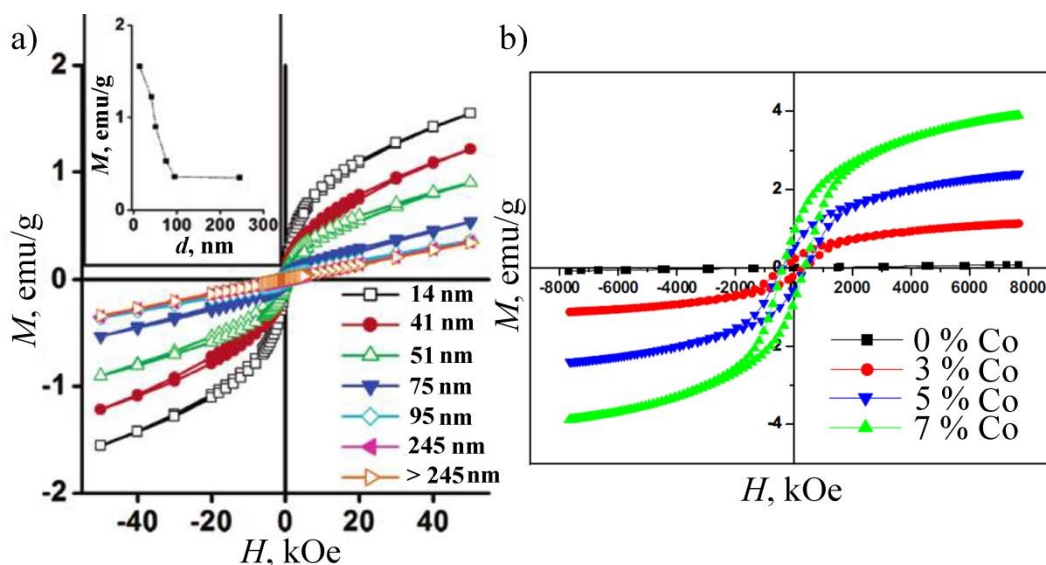
Slika 2.6. Piezoelektričnost BF keramike: a) histerezisna zavisnost napona od jačine električnog polja pri frekveciji od 0,1 Hz pri različitim vrednostima maksimalnog polja), b) zavisnost gustine naelektrisanja od pritiska pri različitim vrednostima maksimalnog pritiska) [46].

Pored svojih električnih svojstava, BF je antiferomagnetik G-tipa (u sve tri dimenzije je ispunjen antiferomagnetizam), sa visokom antiferomagnetnom Nilovom temperaturom od 370 °C [28]. Degenerisana 3d stanja Fe^{3+} jona u kiseoničnim oktaedrima se dele u t_{2g} triplet stanja sa nešto nižom i e_g dublet stanja sa nešto višom energijom. Zavisno od razlike u energijama t_{2g} i e_g , moguća su dva slučaja: 1) popunjavanje svih stanja sa po jednim elektronom, pri čemu su svi spinovi paralelni; 2) popunjavanje samo t_{2g} stanja, pri čemu je odnos orijentacije spinova 3:2. Kod Fe^{3+} jona u BF, razlika u energijama ovih nivoa je niža od energetske dobiti usled paralelne orijentacije spinova, tako da se joni nalaze u tzv. visokospinskom stanju (kao što ilustruje slika 1.5 za Mn^{2+} jone). Ipak,

kako nema dovoljno prostornog preklapanja d orbitala susednih Fe^{3+} jona, nije moguće sprečavanje izmenschkih interakcija između susednih jona preklapanjem njihovih e_g orbitala sa $2p$ orbitala O^{2-} jona između njih, tako da najbliži susedni Fe^{3+} joni nemaju paralelne nego antiparalelne spinove (slika 1.5) [37]. Ovakvo uređenje dalo bi tipičnu antiferomagnetnu strukturu i ponašanje, ali kod BF postoji i složen viši nivo uređenja magnetnih spinova. Kao što je pomenuto, zbog odnosa veličine jona i Goldšmitovog faktora nešto nižeg od 1, ugao veze Fe-O-Fe odstupa od 180° . Iz tog razloga, spinovi u dve podrešetke nisu savršeno antiparalelni, tako da postoji mali rezultatni magnetni moment predstavljen crnom strelicom na slici 2.7 [57]. Pored toga, usled Đijalošinski-Morija (Dzyaloshinskii-Moriya, DM) superizmenschkih interakcija između spinova (poteklih od spin-orbitalnih interakcija između spina i orbitalnog kretanja elektrona), koje se ne mogu zanemariti ako ugao Fe-O-Fe ne iznosi 180° , dolazi do energetski povoljnije raspodele spinova u spiralne strukture umesto u domene [37,58,59]. BF tako ima antiferomagnetnu strukturu G-tipa sa spiralnim uređenjem spinova (tačnije cikloidalnim, što znači da rotiraju u ravni određenoj samim spinom i lancem susednih magnetnih jona) sa periodom od 62 do 64 nm [51,57] (slika 2.7), koji rotiraju u ravni (111) koju osa [111] seče pod pravim uglom (slika 2.4) [19]. Zbog ovakve spinske strukture, kod krupnozrne i monokristalne BF keramike ne postoji spontana magnetizacija. Ako spirala nije opisala pun krug, što je slučaj kod tankih filmova i keramike sa zrnima veličine bliske 64 nm, ili ako dopirajući element unese nove magnetne momente i/ili izvrši promene u postojećoj magnetnoj strukturi, BF pokazuje slabo feromagnetno ponašanje, kao što se može videti na slici 2.8. Feromagnetizam u BF keramici može biti izazvan i ako se tokom termičkog tretmana materijal izlaže magnetnom polju, što se objašnjava izmenama u strukturi spinova ili formiranjem termodinamički nestabilne, niskotemperaturne strukture pod uticajem polja [60].



Slika 2.7. Šema cikloidalne spinske strukture BF [57].



Slika 2.8. Slab feromagnetizam BF materijala: a) Uticaj radijusa čestica, r , na magnetizaciju BF monokristalnih nanočestica [34], b) Uticaj koncentracije mešanog Co(II) i Co(III) dopanta na magnetni histerezis BF keramike [35].

Bizmut-ferit je materijal koji istovremeno poseduje feroelektrična i antiferomagnetna svojstva, što ga svrstava u takozvane multiferoične materijale. Mikroskopske pojave koje vode do feromagnetizma i feroelektričnosti su suštinski različite. Feroelektrici imaju asimetriju u naelektrisanju (jonskom ili elektronskom), dok feromagnetici imaju asimetriju u elektronskim spinovima i ukupnom ugaonom magnetnom momentu. Polarizacija kod BF potiče od Bi^{3+} jona i slobodnog elektronskog para $6s^2$ na njemu koji utiče na položaj Fe^{3+} jona. Magnetizacija potiče od Fe^{3+} jona gde antisimetrična izmena Fe-O-Fe daje antiferomagnetnu strukturu. Povezanost pravaca električne polarizacije ([111] pravac) i magnetnih spinova ((111) ravan) omogućava kontrolisanje antiferomagnetnih domena električnim poljem [19]. Kako u BF mogu postojati tri tipa promene električne polarizacije u kojima se osa duž koje se ona ostvaruje rotira za 71° , 109° odnosno 180° , to može doći i do rotiranja antiferomagnetne ravni za isti ugao u prva dva slučaja, dok kod preokretanja za 180° nema promene antiferomagnetne ravni. Ovo znači da i tip prisutnih zidova feroelektričnih domena ima uticaja na stepen povezanosti feroelektričnih i antiferomagnetnih svojstava [41].

Još jedna posledica višestrukih svojstava BF je fotostrikcija. Fotonaponski efekat i piezoelektričnost čine da može doći do promene u dimenzijama kristalne rešetke pri izlaganju materijala svetlosti, a prisutna je i zavisnost od magnetnog polja što dodatno ilustruje strukturnu spregu svojstava različitog porekla [50].

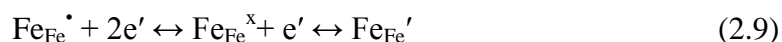
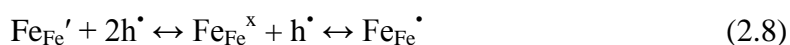
Zahvaljujući veoma visokoj feroelektričnoj Kirijevoj i antiferomagnetnoj Nilovoj temperaturi, BF je jedan od najviše obećavajućih multiferoičnih materijala (retka je pojava i da je jedna od ovih temperatura viša od sobne temperature, a veoma retka da su to obe). Intenzivno je proučavan od 60-ih godina 20. veka, ali širu upotrebu je sprečilo otežano ispoljavanje, pa čak i tačno definisanje električnih svojstava zbog relativno male električne otpornosti BF materijala i visokog koercitivnog polja, usled čega se teško dostiže zasićena histerezisna petlja [45,61].

Električna provodljivost se teorijski definiše kao proizvod broja nosilaca naelektrisanja, n , njihovog naelektrisanja, e , i njihove pokretljivosti, μ (jednačina 2.3) [2]. Nekoliko je teorija o glavnim nosiocima naelektrisanja u BF, pa se izazivanje povišene provodljivosti obično pripisuje kiseoničnim vakansijama i nestehiometriji jona gvožđa [62,63]. Kako struktura keramike nikada nije potpuno homogena, ne može biti zanemaren ni uticaj sekundarnih faza i stranih jona (mogu biti donori nosilaca naelektrisanja), granica zrna (uglavnom manje provodnih od zrna) i granica domena (više provodnih od domena) [64,65].

$$\sigma = n e \mu \quad (2.3)$$

Definisanje provodljivosti je kompleksno jer isti tip defekta može učestvovati u provođenju na više načina. Tako se kiseonična vakansija koja se nalazi u oktaedarskom okruženju Fe^{3+} jona može kretati između 6 mogućih pozicija u okviru oktaedra, odnosno susedni O^{2-} joni mogu doći na njeno mesto, pri čemu se usled povezanosti susednih oktaedara rogljevima može odigravati jonska provodnost kroz material [66]. Sa druge strane, kiseonične vakansije formiraju energetske nivoe u zabranjenoj zoni omogućavajući kretanje aktiviranih elektrona i šupljina. Fe^{3+} joni ili Fe^{4+} joni [65] takođe mogu predstavljati elektronske šupljine, a skokovi elektrona između njih imaju efekat kretanja jona manjeg naelektrisanja kroz strukturu [63,67].

Jedan od mogućih mehanizama nastanka vakansija na mestu kiseonika, elektrona, Fe^{2+} jona i Fe^{4+} jona se može prikazati Kruger-Vinkovim (F.A. Kröger, H.J. Vink) [68] sistemom označavanja u jednačinama 2.4-2.9. Može se primetiti da su koncentracije formiranih $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$ jona i vakansija na mestima kiseonika/bizmuta uzajamno zavisne jer elektroni/šupljine učestvuju u reakcijama njihovog formiranja/razgradnje, tako da je realna verovatnoća istovremenog postojanja različitih nosilaca naelektrisanja i mehanizama provođenja.



Mehanizmi električnog provođenja u BF materijalima još uvek nisu u potpunosti poznati i različiti parametri (temperatura, defekti, sekundarne faze, struktura, dopanti) utiču na njihovo odigravanje. Na osnovu dosadašnjih ispitivanja tankih filmova BF, u zavisnosti od jačine električnog polja menja se i dominantan mehanizam provođenja: na malim poljima preovladava omska provodljivost, na velikim provodljivost limitirana površinskim naelektrisanjem (SCLC – Space Charge Limited Conduction) ili Fowler-Nordhajm (Fowler-Nordheim) tunelovanje, dok u prelaznoj oblasti preovladavaju Pul-Frenkelov (Poole-Frenkel, P-F) tip provođenja i Šotkijeva (Schottky) emisija [69]. Pored ovih, prepoznati su i mehanizmi jonske provodljivosti, provodljivosti skokovima elektrona ili šupljina (*hopping conduction*) i tunelovanje pomognuto hvatajućim centrima (*trap-assisted tunneling*, TAT). Pri tome su Šotkijeva emisija i F-N tunelovanje limitirani procesima na kontaktu elektroda-materijal, dok ostale mehanizme definišu svojstva samog materijala [70].

Omsku provodljivost izaziva kretanje termički aktiviranih elektrona u provodnoj zoni i šupljina u valentnoj zoni, sa linearnom zavisnošću od napona tako da omska provodljivost zavisi od koncentracije unutrašnjih nosilaca naelektrisanja. Pri određenom, prelaznom, naponu, u dielektricima je uobičajen prelaz ka SCLC provodljivosti, gde nosioci naelektrisanja ubačeni na kontaktima sa elektrodom ne mogu biti preraspodeljeni i provodljivost naglo raste postajući kvadratno zavisna od napona. SCLC provodljivost ne zavisi od koncentracije nosilaca naelektrisanja već od njihove mobilnosti. U slučaju jonske provodljivosti, koja je proces sličan difuziji, na nižim poljima (koja su primenjivana u eksperimentalnom delu ovog rada) je zavisnost gustine struje od polja linearna, dok na višim poljima prelazi u eksponencijalnu. Provodljivost skokovima elektrona podrazumeva skokove elektrona između susednih (*nearest neighbour hopping*, NNH) ali i udaljenih (*Mott variable range hopping*, VRH) hvatajućih defektnih energetskih nivoa, pri čemu je *J-E* zavisnost linearna, dok se iz *J-T*

zavisnosti može odrediti tip skokova. TAT mehanizam se odigrava pomoću hvatajućih mesta koja mogu prihvatiti elektron (kao što su to u BF keramici kiseonične vakansije ili Fe^{4+} i Fe^{3+} joni), nakon čega može doći do provođenja ili do relaksacije elektrona na odgovarajući energetski nivo u novoj poziciji uz oslobađanje energije emitovanjem fonona. P-F mehanizam karakteriše termičko ili električno pobuđivanje elektrona zarobljenih na defektnim mestima u provodnu zonu dielektrika. F-N mehanizam podrazumeva tunelovanje elektrona u elektrodi kroz tanku neprovodnu barijeru u prisustvu visokog električnog polja, dok kod Šotkijeve emisije do tunelovanja dolazi na visokim temperaturama termičkim pobuđivanjem elektrona. Pri ovome, F-N tunelovanje i Šotkijeva emisija nisu određeni svojstvima materijala već kontaktom sa elektrodom i uobičajeno su ograničeni na tanke filmove, mada se mogu javiti i u nešto debljim slojevima materijala na veoma visokim poljima i temperaturama [41,64,69-71].

Teorijske jednačine koje opisuju ove mehanizme su korisne kako bi se utvrdila zavisnost između gustine struje kroz materijal (J) i jačine električnog polja (E) kojem je izložen, iz koje se zatim nakon strujno-naponske karakterizacije može utvrditi da li je dati mehanizam prisutan. Jednačine 2.10-2.18 [69,70] redom opisuju Omsku, SCLC, P-F, jonsku, NNH, VRH, TAT, Šotkijevu i F-N provodljivost, a iza je za svaku napisana proporcionalnost koja opisuje zavisnost gustine struje od jačine električnog polja ili temperature. Tako se iz nagiba na dijagramu $f(J)$ - $f(E)$ pri konstantnoj temperaturi ili $f(J)$ - $f(T)$ pri konstantnom polju može proceniti koji mehanizam najbolje odgovara provođenju u ispitivanom materijalu.

$$J_{\text{Ohm}} = nq\mu E = N_c e \frac{E_F - E_C}{k_B T} q\mu E; J \propto E, \ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto \frac{1}{T}, \quad (2.10)$$

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9\mu\epsilon_r\epsilon_0 E^2}{8d}; J \propto E^2, \text{ odnosno } \log(J) \propto 2 \log(E), \quad (2.11)$$

$$J_{\text{P-F}} = AE e \left[-q \left(\frac{\varphi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{k_B T} \right) \right]; \ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto \frac{\sqrt{E}}{T}, \quad (2.12)$$

$$J_{\text{Jon}} \propto \frac{E}{T} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}}; J \propto E, \ln\left(\frac{JT}{E}\right) \propto \frac{1}{T} \quad (2.13)$$

$$J_{\text{NNH}} = \sigma_0 E e^{\frac{-T_0}{T}}; J \propto E, \ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

$$J_{VRH} = \sigma_0 E e^{\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}}; J \propto E, \ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto \sqrt[4]{\frac{1}{T}} \quad (2.15)$$

$$J_{TAT} = A e^{\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}\Phi_T^{3/2}}{3hE}}; \ln J \propto \frac{1}{E} \quad (2.16)$$

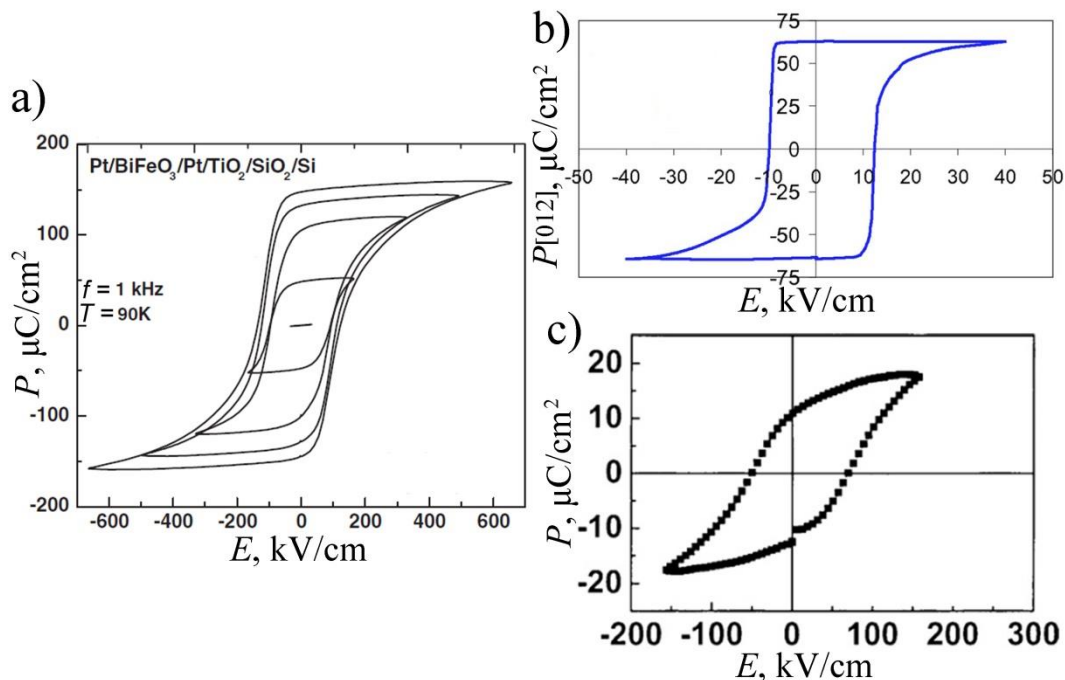
$$J_{Sch} = BT^2 e^{\left[-q\left(\frac{\varphi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{k_B T}\right)\right]}; \ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \propto \frac{\sqrt{E}}{T} \quad (2.17)$$

$$J_{F-N} = A \frac{E^2}{\varphi_B} e^{\left(\frac{E}{\varphi_B} \sqrt{\varphi_B^3}\right)}; \ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \frac{1}{E} \quad (2.18)$$

U ovim jednačinama, n je efektivna gustina stanja u provodnoj traci, q naelektrisanje, a μ pokretljivost nosilaca naelektrisanja, E_C i E_F su energije provodne trake i fermijevog nivoa, ϵ_r i ϵ_0 su dielektrična permitivnost na optičkim frekvencijama i dielektrična permitivnost vakuuma, d je debljina uzorka kroz koju dolazi do provođenja, A i B su konstante, T apsolutna temperatura, k_B Bolcmanova (Boltzmann) konstanta ($1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), φ_T i φ_B su vrednosti energije jonizacije centara koji hvataju nosioce naelektrisanja (*trapping centers*) odnosno potencijalne barijere između elektrode i uzorka, ΔG^\ddagger je slobodna entalpija aktivacije, σ_0 električna provodljivost na temperaturi T_0 , m^* efektivna masa elektrona, h Plankova (Planck) konstanta, a Φ_T razlika između energija hvatajućih centara za elektrone i provodne zone oksida [69,70].

Kako bi se izbegao problem uticaja povišene električne provodljivosti na različita, pre svega električna svojstva BF, najpre je pokušano sa ispitivanjem čvrstih rastvora BF sa BaTiO_3 , koji, osim što smanjuje provodljivost, sprečava i formiranje sekundarnih faza. Ekstrapolacijom karakterističnih vrednosti fizičkih svojstava ovih čvrstih rastvora moguće je proceniti svojstva čistog BF [72]. Drugi način za prenebrgavanje problema u BF materijalima je upotreba teorijskih modela za utvrđivanje pojedinih svojstava. Teorijom funkcionala gustine (*Density Functional Theory*, DFT) izračunata je polarizacija za romboedarski BF duž [111] ose od 90-100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [73]. U poslednjih nekoliko godina su fizičkim metodama dobijeni tanki filmovi BF sa električnom otpornošću dovoljno visokom da omogući merenje polarizacije na visokim poljima i dobijene vrednosti polarizacije su potvrdile teorijske proračune [31,74].

Kada je 2003. godine kod tankih filmova BF izmerena remanentna polarizacija 15 puta veća nego kod BF keramike, interesovanje za BF je ponovo oživelo [19]. U početku se mislilo da je tako velika polarizacija tankih filmova (slika 2.9.a) [19] posledica napona koji se uobičajeno javljaju u ovim dvodimenzionalnim materijalima, ali kasnije je pokazano da i monokristali imaju visoku vrednost – oko $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ normalno na (011) ravan (slika 2.9.b), a čak i kod keramike je izmerena uporediva vrednost (slika 2.9.c) [44,51]. I u slučaju keramike i tankih filmova, vrednosti jačine polja neophodnog da dođe do zasićenja su za nekoliko redova veličine više nego što je to kod monokristala, što je potpuno očekivano s obzirom na promenljivu kristalnu orijentaciju u polikristalnim materijalima. Stabilnost feroelektričnih svojstava nakon više ciklusa je, međutim, kod monokristala smanjena usled piezoelektričnosti i proisteklih mehaničkih napona usled kojih nastaju mikropukotine koje sprečavaju kretanje zidova domena, povećavaju koercitivno polje i vremenom onemogućavaju dostizanje maksimalne polarizacije [33]. Kod polikristalnih filmova i keramike su usled manjih promena dimenzija u malim zrnima feroelektrična svojstva znatno trajnija.



Slika 2.9. Evolucija feroelektrične histerezisne petlje pri različitim vrednostima maksimalnog polja za BF tanki film [31] (a) i feroelektrični histerezisi za BF monokristal [33] (b) i keramiku [32] (c).

2.2 Modifikovanje bizmut-feritnih materijala

Kako bi se umanjili uobičajeni problemi i unapredila pojedina svojstva, pribegava se različitim načinima modifikovanja BF materijala, u kojima se vrši uticaj na strukturu, mikrostrukturu i morfologiju, hemijski sastav i fazni sastav bizmut-ferita. Zato se veoma često sintetišu nanostrukturni materijali, vrši se dopiranje ili supstitucija jona drugim jonima, ili se BF uključuje u sastav kompozitnih materijala.

2.2.1 Nanomaterijali

Nanomaterijali često imaju veoma različita svojstva od materijala istog sastava sa većim gradivnim jedinicama usled specifičnih pojava do kojih dolazi usled smanjivanja jedne ili više dimenzija u ovim materijalima, odnosno usled efekta veličine kao i velikog povećanja specifične površine ovakvih materijala, udela materijala na površini u odnosu na unutrašnjost, ali i međupovršine između pojedinih gradivnih jedinica i njihove strukture na višem, mikrometarskom nivou (granični efekat) [75]. Promena svojstava sa smanjenjem dimenzije je naročito velika ako je jedna od dimenzija bliska nekoj kritičnoj veličini povezanoj sa odgovarajućim svojstvima, tako da postoji prostorno ograničenje nekog fizičkog entiteta u nanostrukturnom element [75,76]. Zahvaljujući ovome, apsorpciona, adsorpciona, mehanička, difuziona, termička, električna, optička i magnetna svojstva nanomaterijala mogu biti značajno drugačija ili se čak javiti iako ne postoje u samom mikrostrukturnom materijalu.

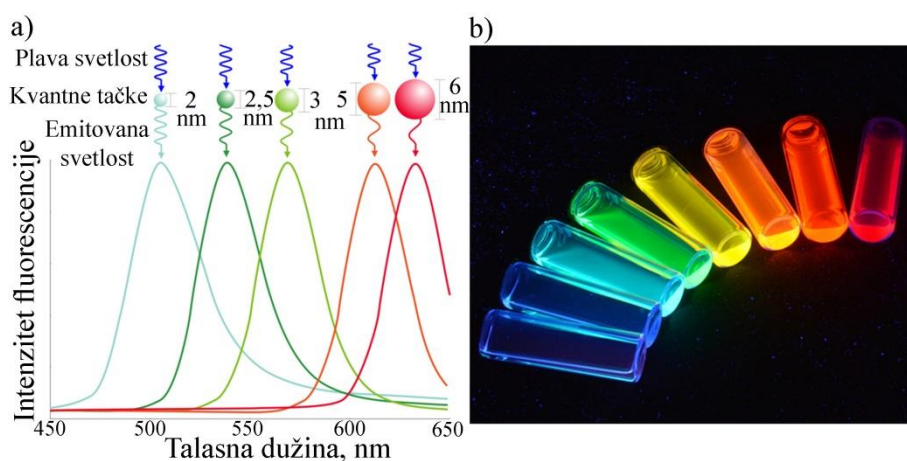
Ogroman potencijal nanomaterijala lepo opisuje naslov danas čuvenog predavanja: „Dole ima puno prostora“ („There's plenty of room at the Bottom“), koje je 1959. godine održao fizičar nobelovac Ričard Fejnmen (Richard Feynman) koji je još tada na umu imao stvaranje materijala atom po atom. Upravo u drugoj polovini 20. veka i počinje pravi razvoj nanomaterijala i nanotehnologije, mada su nanomaterijali korišćeni još u antičko doba (bojenje stakla) [77]. Zbog rastućeg značaja nanomaterijala, Evropska unija je 2011. godine usvojila sledeću definiciju [78]. Prema njoj: *Nanomaterijal je prirodni, slučajan ili proizveden materijal koji sadrži čestice u nevezanom obliku ili u obliku agregata ili aglomerata, i gde je za preko 50 % čestica (prema brojnosti) jedna ili više spoljnih dimenzija u opsegu od 1 do 100 nm. Takođe, na osnovu kriterijuma specifične površine, materijal se može smatrati nanomaterijalom ako je njegova specifična površina po zapremini materijala veća od $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.* Kao što

se može primetiti, u ovu definiciju su uključeni samo čestični a ne i nanostrukturni materijali. Ipak, u praksi je pojam nanomaterijala prihvaćen uz manje ograničenja, tako da se i materijali sa dimenzijama do 1000 nm često označavaju kao nano, a ovako se označavaju i nečestični materijali - nanoporozni i nanokompozitni materijali, pa čak i tanki filmovi.

Zbog visoke reaktivnosti nanomaterijala, termodinamička nestabilnost predstavlja glavni problem u njihovoj široj primeni. Jedan od načina da se spreči rast čestica ukoliko kinetička stabilizacija na temperaturi primene nije dovoljno visoka je uvođenje druge faze sa kojom nanomaterijal ima nisku međusobnu rastvorljivost, čime se dobijaju slojeviti ili matrični kompoziti. Ovo omogućava nanomaterijalima da budu ispitivani za veoma širok spektar primene: kataliza i fotokataliza, senzori i biosenzori, dobijanje i skladištenje energije, skladištenje podataka, svetleće diode (LED) i laseri, nanoreaktori, površinska funkcionalizacija, medicina (biokompatibilni materijali, ciljana isporuka lekova i dijagnostika) i dr. [76,79-81]. Svaka od ovih oblasti obuhvata veliki broj mogućih pojedinačnih primena, što ilustruje primer fotokatalizatora koji se mogu koristiti u tretmanu otpadnih voda, dezinfekciji, elektrolizi vode, za proizvodnju površina otpornih na prljanje i dr. [82]. Na ovim osnovama se nanomaterijali već koriste u okviru solarnih ćelija, a kako i sam proces fotosinteze spada u fotokatalizovan proces, možda bi se baš iz grupe nanomaterijala u budućnosti mogli očekivati materijali koji bi vršili veštačku fotosintezu. Ako se već govori o potencijalu nanomaterijala, može biti zanimljivo primetiti da je i molekul DNK samo još jedan nanomaterijal, a nema potrebe govoriti o njegovom značaju i mogućnostima.

Uticaj veličine kristala na fizička svojstva materijala lepo ilustruje elektronski efekat ograničenja, koji ima veliki značaj za optička i električna svojstva nanomaterijala. Kada valentni elektron poluprovodnika primi dovoljno energije da savlada barijeru između valentne i provodne zonu, formira se par elektron-šupljina poznat kao eksciton. Rastojanje između ovog elektrona i šupljine je poznato kao Borov radijus ekscitona (r_B). Kod konvencionalnih materijala, eksciton je slobodan da migrira kroz kristal. U slučaju nanokristala, kretanje ekscitona je ograničeno, što se naziva kvantno ograničavanje ekscitona – efekat ograničenja. Energetski nivoi koje elektroni imaju na raspolaganju su smanjenjem kristala u sve manjoj meri kontinualni a sve više diskretni, a uz to se sužavaju valentna i provodna traka, i kao rezultat, energetski procep

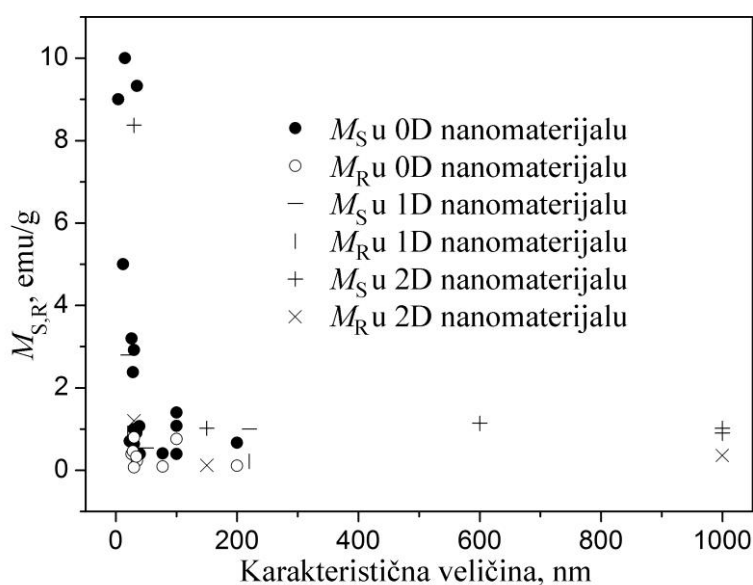
između valentne i provodne zone (zabranjena zona) koji u većem kristalu ima stalnu vrednost se postepeno povećava, što je naročito izraženo kod kvantnih tačaka (poluprovodnički nanomaterijali veličine čestica manje od 10 nm) koje su istog reda veličine kao i r_B [77,83]. Slika 2.10 ilustruje ovu pojavu: koloidne disperzije kvantnih tačaka istog poluprovodnog materijala ali različite veličine obasjane ultraljubičastom ili plavom svetlošću emituju svetlost različitih talasnih dužina. Što su čestice sitnije, to je i veći njihov energetska procep, pa je i veća energija, odnosno manja talasna dužina emitovane svetlosti. Teorijski je tako moguće odabrati željeni energetska procep iz određenog opsega za odgovarajući materijal kontrolom veličine kristala. Efekat ograničenja postoji i kod provodnika, ali je zbog odsustva energetska procepa kod njih neophodno da čestice budu jako male – ispod 2 nm da bi se postigao dovoljan efekat razdvajanja traka, čime oni postaju poluprovodnici (tako se bojenje stakla u crveno može vršiti nanočesticama zlata) [83]. Kod kvantnih tačaka efekat ograničenja deluje u sve tri dimenzije, ali zanimljiva svojstva imaju i materijali koji su nanoveličine u dve dimenzije (kvantne žice) i jednoj dimenziji (kvantni filmovi ili jame). Kod svih njih gustina elektronskih stanja nije kontinualna kao kod mikrostrukturnih materijala, ni diskretna kao kod kvantnih tačaka, već postoji određen stepen kvantovanja [77].



Slika 2.10. Zavisnost talasne dužine emitovane svetlosti koloidne disperzije nanokristalnih kvantnih tačaka od veličine kvantnih tačaka (a) i izgled ovih disperzija obasjanih ultraljubičastom svetlošću (b).

Nekoliko je razloga zbog kojih nanomaterijali na bazi bizmut-ferita mogu imati veoma poboljšana svojstva u odnosu na mikrostrukturni BF. Nanočestice često zahtevaju znatno niže temperature za kristalizaciju, tako da je moguće dobijanje BF na

temperaturama nižim od 447 °C, čime bi se izbegao problematičan temperaturni opseg a samim tim i pojava sekundarnih faza. Broj i koncentracija defekata u nanomaterijalima su često niži nego u odgovarajućim mikrostrukturnim materijalima, što uz veću čistoću i efekat ograničenja smanjuje električnu provodljivost i poboljšava elektronska, dielektrična i feroelektrična svojstva. Zbog specifične strukture magnetnih spinova, smanjenje čestica i zrna antiferomagnetnog bizmut-ferita dovodi do pojave slabog feromagnetizma, ali kao i kod feromagnetika, postoji granica poboljšanja svojstava smanjenjem čestica, i na određenoj, kritičnoj veličini čestice termičke sile postaju jače od sila poravnavanja spinova, pa materijal postaje superparamagnetan [77]. Uticaj karakteristične dimenzije u BF nanomaterijalima (prečnika za 0 i 1D i debljine sloja za 2D materijale) na magnetna svojstva je prikazan na slici 2.11 na osnovu podataka iz literature. Lako je uočiti da magnetizacija zasićenja naglo opada povećanjem dimenzija nanomaterijala. Remanentna magnetizacija i vrednost koercitivnog polja (koja ovde nije prikazana) nemaju izraženu zavisnost, pa se može zaključiti da na njih bitnije utiče prisustvo dopanata i defekata. Usled velikog povećanja specifične površine, katalitička, fotokatalitička i adsorpciona svojstva nanomaterijala su veoma izražena.

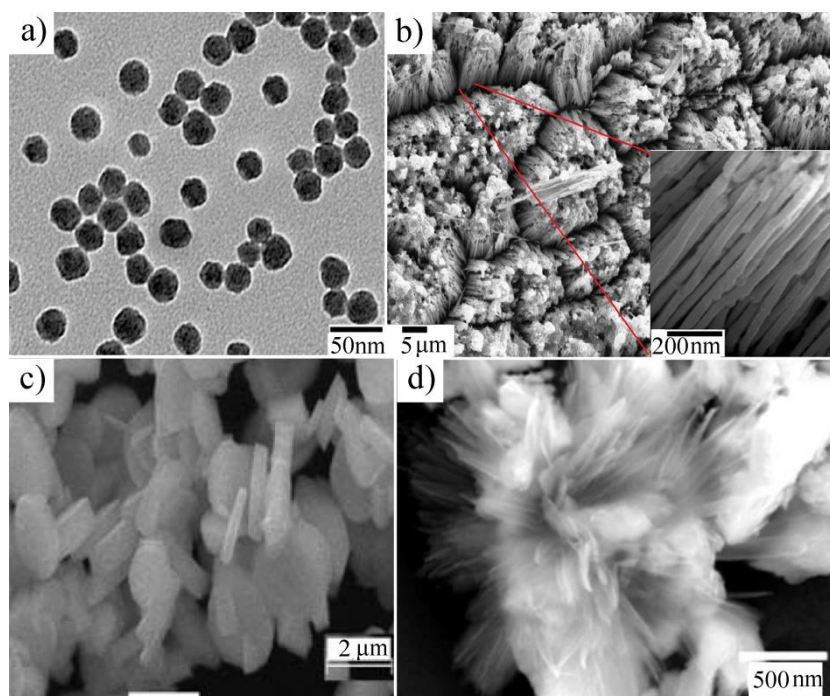


Slika 2.11. Zavisnost magnetizacije (saturacione i remanentne) od karakteristične dimenzije BF nanomaterijala na sobnoj temperaturi [55,84-100].

Glavni problem u sintezi nanokristalnog BF je, kao i kod drugih nanomaterijala, termodinamička nestabilnost usled velike površinske energije, zbog čega je za sintezu neophodno koristiti hemijske postupke koji se mogu odvijati na relativno niskim

temperaturama (hidrotermalne, sol-gel i taložne metode, sprej piroliza) uz šta je često neophodno koristiti različite aditive koji snižavaju površinsku energiju, povećavaju brzinu nukleacije i smanjuju brzinu rasta zrna [101].

Najčešća podela nanomaterijala je izvršena na osnovu broja prostornih dimenzija koje nisu u nanooblasti [80]. Prema ovoj podeli biće rečeno nešto više o svakoj grupi nanomaterijala. Primeri mikrografije odgovarajućih BF nanomaterijala su prikazani na slici 2.12.



Slika 2.12. SEM mikrografije nuldimenzionih [49] (a), jednodimenzionalnih [102] (b), dvodimenzionalnih [103] (c) i trodimenzionalnih [104] (d) bizmut-feritnih nanomaterijala.

2.2.2 Nuldimenzioni nanomaterijali

Ovaj tip nanomaterijala podrazumeva da su sve tri dimenzije u nanooblasti. Čak i u tom slučaju postoji puno mogućnosti da se varira njihov oblik, tako da se poslednjih godina ispituju homogene čestice (kvantne tačke), heterogene čestice, slojevite čestice, šuplje sfere, nanosočiva [79].

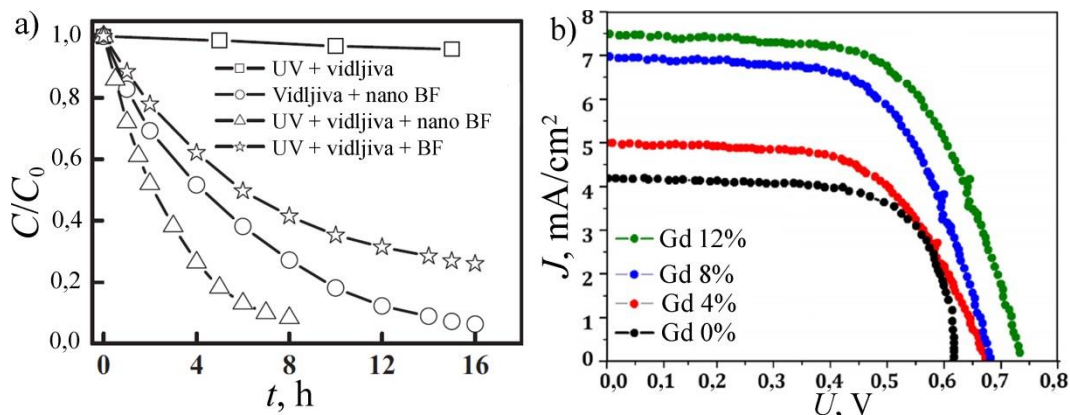
Objavljeno je više studija o svojstvima nanočestica bizmut-ferita. Osnovni zaključak većine autora je postojanje slabih feromagnetnih svojstava u uobičajeno antiferomagnetnom BF [51]. Izmerena promena vrednosti magnetizacije zasićenja je

linearno zavisna od recipročne vrednosti veličine nanočestica (samim tim i od odnosa površina/zapremina), zbog većeg broja nekompenzovanih spinova na površini čestica i nepotpunog ciklusa spinske strukture, što se pojednostavljuje modelom čestica sa antiferomagnetnim jezgrom i feromagnetnom površinom. Zanimljivo je da do najvećeg odstupanja od linearnosti došlo u slučaju čestica veličine približne periodu kompletiranja ciklusa cikloidalne strukture magnetnih spinova (62-64 nm). Kako i vrednost koercitivnog polja odstupa od očekivanog za ove čestice, zaključeno je da postoji određena strukturna anomalija koja potiskuje spiralnu strukturu spinova [34,105].

Feroelektrična svojstva mogu nestati kod nanomaterijala zbog nedovoljno jakih interakcija između električnih dipola na nekoj kritično maloj veličini kristala. Empirijskim modelom je izračunata kritična veličina BF nanočestice od 9 nm, dok je za nanočestice od 13 nm procenjena polarizacija koja iznosi 75 % od one u keramici, što je relativno velika vrednost za nanočestice [56]. Budući da postoji strukturna povezanost feroelektričnih i magnetnih svojstava, u nanomaterijalima može doći i do poboljšanja feroelektričnosti, kao i do unapređenja multiferoičnih svojstava [105]. Ipak, procesiranje guste keramike od nanoprahova je često veoma teško izvesti tako da zrna ostanu u nanoopsegu, tako da nema mnogo ispitivanja koja se bave električnim i multiferoičnim svojstvima keramike sačinjene od nanozrna, već se zaustavlja na definisanju širine zabranjene zone (E_g), koja se lako može izmeriti i na prahu. Iako ne daje podatke o stvarnoj provodljivosti materijala koja u velikoj meri može poticati od različitih nosilaca naelektrisanja, E_g ilustruje unutrašnju provodljivost samog BF, i što je veoma važno sa stanovišta primene, definiše potencijalnu fotokatalitičku sposobnost (pod fotokatalizom se podrazumeva fotonima pobuđena emisija elektrona i šupljina koji zatim iniciraju oksidacione ili redukcionne procese u okruženju ne menjajući čestice samog fotokatalizatora kao i u drugim katalitičkim procesima) [82].

Bizmut-feritni materijali su, sa zabeleženim vrednostima E_g (u nekim slučajevima indirektnog) između 2,0 i 2,8 eV, [47,49,51,106] poslednjih godina dosta ispitivani fotokatalitički materijali, naročito nanostrukturni materijali ili BF u sklopu hibridnog (kompozitnog) materijala sa nekim drugim fotoaktivnim materijalom (TiO_2 , grafen, nanočestice srebra, SrTiO_3) zbog povećane specifične površine i pomeranja aktivirajućeg zračenja ka vidljivom delu spektra (slika 2.13.a) [47,82,107,108]. Iz istih

razloga se nanomaterijali na bazi bizmut-ferita široko razmatraju kao funkcionalni delovi solarnih ćelija sa bojama kao senzitivatorima, koje već je pokazuju visoku efikasnost od 3-4 % (slika 2.13.b) [49,102], kao i fotoelektrohemijskih ćelija sa efikasnošću od preko 2 % [109].



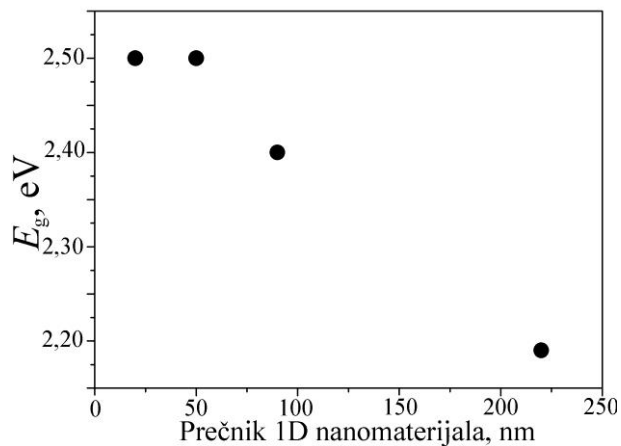
Slika 2.13. a) Fotokatalitičko dejstvo BF nanočestica i mikročestičnog praha na razgradnju metiloranža pod uticajem ultraljubičaste (UV) i vidljive svetlosti [106] i b) gustina fotostruje u zavisnosti od napona u solarnim ćelijama sa bojama kao senzitivatorima napravljenim od BF dopiranog gadolinijumom [49].

2.2.3 Jednodimenzionalni nanomaterijali

Materijali sa jednom dimenzijom van nanooblasti se nazivaju jednodimenzionalni nanomaterijali. Na osnovu oblika razlikuju se nanožice, nanovlakna, nanoštapovi, nanocevi, nanopojasevi, nanotrake [79]. U jednodimenzionalne nanomaterijale bi se mogli svrstati i štapićasti defekti u strukturi dopiranih BF materijala [110]. Specifičan oblik sa ograničene dve ali ne i sve tri dimenzije često daje jednodimenzionim nanostrukturama unapređena svojstva u odnosu na nuldimezionalne [82]. Zbog optoelektronskih ali i mehaničkih svojstava, često se ugrađuju u neku matricu formirajući kompozitni materijal.

U slučaju BF postoji nekoliko istraživanja posvećenih nanožicama i nanoštapovima. Dobijeni nanomaterijali najčešće nisu suštinski jednodimenzionalni, već se sastoje od nanočestica povezanih u polikristalne strukture odgovarajućeg oblika, a slično je i kod drugih višedimenzionalnih nanomaterijala [97]. Prvi rezultati fotokatalitičkih merenja izveštavaju o izmerenom energetskom procepu od 2,2 do 2,5 eV, što odgovara talasnim dužinama vidljivog i ultraljubičastog dela spektra, i pokazala

su relativno uspešno fotoindukovano oksidaciono dejstvo [82,92,97] i veoma veliku efikasnost (~3 %) u sastavu solarnih ćelija sa bojama kao senzivorima [102]. Literaturni podaci za E_g u jednodimenzionim BF nanomaterijalima ilustruju efekat ograničenja (slika 2.14).



Slika 2.14. Uticaj prečnika BF nanožica na vrednost energetskog procepa [82,92,97,102,].

2.2.4 Dvodimenzionalni nanomaterijali

Kod dvodimenzionalnih nanomaterijala se na osnovu oblika razlikuju nanoploče, nanolistovi, nanozidovi, nanodiskovi, razlistane strukture, a u ovu grupu se često svrstavaju i tanki filmovi. Slično ostalim nanostrukturama, i nanoploče bizmut-ferita su pokazale poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na mikrostrukturni BF, ali veoma su malo ispitivane [103].

Postoje i trodimenzionalni nanomaterijali koji se sastoje iz jedno- i dvodimenzionalnih organizovanih u složenije strukture kao što su nanocvetovi, nanolopte (dendritske strukture), nanokalemovi, nanokupe [79], i nanosaća [111], ali njihov značaj kod bizmut-ferita je još uvek mali i retke su studije koje su zabeležile njihovo dobijanje [104].

2.2.5 Tanki filmovi $BiFeO_3$

Od svih nanostrukturnih bizmut-feritnih materijala, daleko najveći značaj danas imaju tanki filmovi. Tanki filmovi predstavljaju polikristalne, monokristalne ili amorfne materijale čija se jedna dimenzija nalazi u opsegu od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara. Kako se ne sastoje od pojedinačnih čestica, često se izdvajaju od

nanomaterijala ali postoji mnogo sličnih specifičnosti u svojstvima tankih filmova sa ovom grupom materijala. Usled smanjenih problema sa pojavom sekundarnih faza i defekata, povećane električne otpornosti, kao i činjenice da su zrna u njima često manja od 62 nm, tanki filmovi BF verovatno imaju najveću perspektivu za praktičnu primenu. Kod njih takođe postoje velike mogućnosti kombinovanja BF sa drugim materijalima u slojevima u kontaktu, čime se može postići čitav niz novih svojstava. Struktura BF u filmovima zavisi od napona usled interakcija sa supstratom [112].

Iako znatno poboljšana, električna otpornost u BF filmovima često nije dovoljno visoka da bi se govorilo o široj proizvodnji i primeni, tako da se još uvek dosta radi na dobijanju visokootpornih BF filmova, za šta su metode iz gasovite faze za sada pokazale najviše uspeha. BF filmovi imaju zanimljivo svojstvo koje se javlja u još nekoliko oksida prelaznih metala, a to je povratna skokovita promena električne otpornosti između dve vrednosti pod uticajem električnog napona, i ova pojava je poznata pod nazivom preskakanje otpornosti (resistive switching). Postoje dva stanja – visokootporno i niskootporno, koja se razlikuju za približno jedan red veličine i, slično kao kod polarizacije ili magnetizacije u feroelektričnim i feromagnetnim memorijama, ovo se može iskoristiti za skladištenje podataka u otpornim memorijama. Proces još uvek nije potpuno shvaćen i trenutno se predlaže nekoliko mehanizama koji bi objasnili ovu pojavu u tankom filmu BF postavljenom između dve provodne elektrode. Model provodnog filameta predviđa migriranje i udruživanje većeg broja kiseoničnih vakansija u niz, tako da se primanjem elektrona okolni Fe^{3+} joni redukuju u Fe^{2+} oblik i formira se provodni filament koji se može protezati celom debljinom filma. Otpuštanjem elektrona, filament se prekida i otpornost raste [113,114]. Model međupovršinske Šotkijeve barijere predviđa dešavanja na dodiru elektrode i filma – migraciju kiseoničnih vakansija ili zarobljavanje i oslobađanje nosilaca naelektrisanja (šupljina ili elektrona) usled termičkih ili elektrohemijskih redoks reakcija, i u ovom slučaju je zavisnost otpornosti od površine elektrode znatno izraženija. Ovde do prelaza otpornih stanja jedno u drugo dolazi usled promene koncentracije nosilaca naelektrisanja na kontaktu elektrode i filma [115].

Feroelektrična svojstva tankog filma značajno zavise od njegove strukturne orijentacije [116]. Usled ovoga je, uz smanjeno prisustvo sekundarnih faza, u tankim filmovima spontana polarizacija često i za red veličine veća nego kod keramike, mada

su novija istraživanja pokazala da je za čist monokristalni BF dobijena uporediva vrednost spontane polarizacije (slika 2.9). Kod tankih filmova, a naročito epitaksijalnih, do izražaja dolazi i pojava fleksoelektričnosti, koja je u keramici zanemarljivo mala. Ona podrazumeva stvaranje električnog polja usled gradijenta mehaničkog napona duž neke ose. Kroz malu debljinu u tankim filmovima, gde je jedna strana pod naprezanjima uzrokovanim kontaktom sa supstratom gde postoji određena razlika u veličini parametara kristalne rešetke, a druga strana oslobođena naprezanja, fleksoelektričnost se povećava i za 7 redova veličine, pa tako i debljina filma a ne samo njegov sastav može imati primetan uticaj na električna svojstva i strukturu [117,118]. Ovi mehanički naponi mogu menjati strukturu BF u tankom filmu, tako da pod uticajem istezanja može doći do prelaza strukture ka monoklinoj i ortorombičnoj, dok je pritisak može prevesti do monoklinoj ili čak faze nalik tetragonalnoj u veoma tankim filmovima. Ovakva tetragonalna struktura se teorijski može javiti samo u filmovima a ne i u keramici, i njena predviđena vrednost polarizacije je veoma visoka – oko $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Istovremeno, naprezanje na pritisak mogu izrazito smanjiti Kirijevu temperaturu, tako da je potencijalna temperaturna oblast primene sužena. Postojanje prelaznih strukturnih stanja igra važnu ulogu u poboljšanom piezoelektričnom ponašanju epitaksijalnih tankih filmova – piezoelektrični koeficijent raste jer dolazi do strukturnog prelaza sličnog onom na morfotropnoj granici faza (i dopiranje i napon mogu dovesti do prelaza ka ortorombičnoj strukturi, koja podrazumeva i rotaciju smera polarizacije, i pretpostavlja se da to igra važnu ulogu u nagloj promeni dielektričnog i piezoelektričnog koeficijenta) [50].

I kod tankih filmova BF postoji uobičajeno povećanje magnetizacije zasićenja sa smanjenjem debljine filma i veličine zrna, ali zabeležena je još jedna zanimljiva pojava da kada se magnetizacija preračuna po jedinici površine filma, dobija se približno talasasta zavisnost, čija se amplituda postepeno smanjuje, ali tako da se maksimumi i minimumi pojavljuju redom na 60 nm, 120 nm, 180 nm itd., što bi moglo da ima veze sa pomenutim periodom cikloidalne spinske strukture od 62-64 nm, ali ipak je kod tankih filmova nemoguće isključiti ni uticaje granice faza supstrat/film, različite veličine, oblika i orijentacije zrna i domena, defekata [119].

U epitaksijalnim BF tankim filmovima su izmerene veoma visoke vrednosti magnetoelektričnog koeficijenta i do 3 V/cmOe, što je dva do tri reda veličine više nego kod keramike [120,121].

2.2.6 Dopiranje $BiFeO_3$ materijala

Dopiranjem, odnosno zamenom dela jona u materijalu nekim drugim jonima može se bitno uticati na veliki broj svojstava, ali, kako je uticaj dopanata veoma složen, često je teško predvideti u kom smislu će doći do te promene. Osnovni uslov koji uvedeni jon mora da ispuni je da njegov sadržaj bude niži od granice rastvorljivosti u ispitivanom sistemu. Pri tome može doći do promena u strukturi ali ne i do izdvajanja različitih faza. Stepenu u kom je moguće izvesti dopiranje zavisi od više parametara (pre svega od jonskog radijusa dopanta), tako je u nekim slučajevima moguća potpuna zamena jona, dok je u drugim moguće izmeniti samo nekoliko hiljaditih delova odgovarajućeg jona. Ubacivanjem novih jona u strukturu menja se prosečna veličina jona u A i B položajima perovskitne rešetke, pa time i vrednost Goldšmitovog faktora tolerancije. To znači da dolazi do promena u strukturi, menjanja Fe-O-Fe ugla koji ima direktan uticaj i na magnetna i na električna svojstva s obzirom da kontroliše magnetnu izmenu i stepen preklapanja orbitala [37].

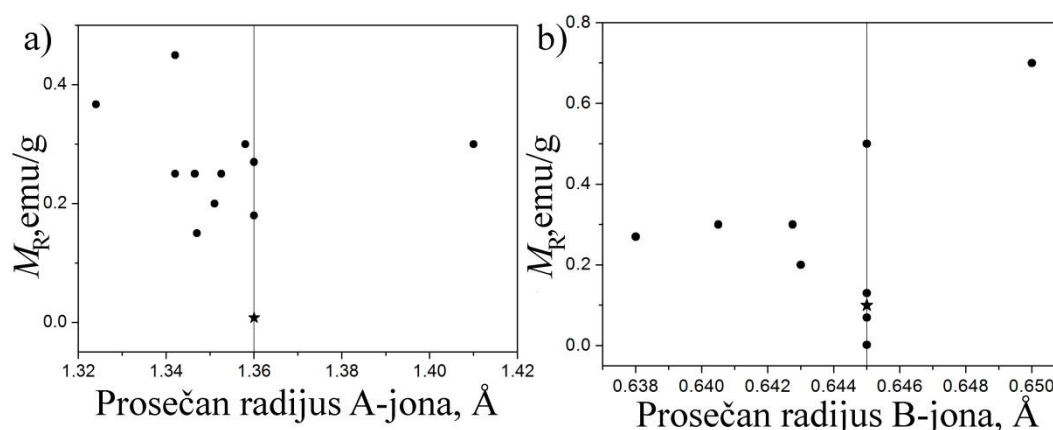
Dopirani BF sistemi se ispituju od kada i sam BF [26]. Za dopiranje je korišćen veoma veliki broj jona metala⁶ (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , RE^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Cr^{3+} , W^{6+} , $Mn^{3+/4+}$, $Co^{2+/3+}$, $Ni^{2+/3+}$, Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Pb^{2+}) [74,86,122-155], i to pre svega kako bi se uticalo na magnetna i električna svojstva. Veoma često se dopiranjem smanjuje i sadržaj sekundarnih faza, utiče se na smanjenje veličine čestica i zrna, električne provodljivosti, dolazi do promena u gustini materijala i poroznosti, kao i drugih svojstava.⁷⁸ Na osnovu pozicija koje uvedeni jon zauzima u strukturi, razlikuje se dopiranje u A položajima, gde se menja jon Bi^{3+} i dopiranje u B položajima, odnosno zamena Fe^{3+} jona, ali ispitivani su i sistemi gde se istovremeno menjaju oba jona sa po jednim ili više drugih jona, pa čak i supstitucija kiseonika.

2.2.6.1 Dopiranje u A-položajima

Joni bizmuta se uglavnom menjaju jonima alkalnih ili zemnoalkalnih metala i retkih zemalja. Iako ne poseduju svi ovi joni magnetne momente, uglavnom dolazi do pojave

⁶ RE^{3+} se odnosi na jone retkih zemalja, odnosno na Sc^{3+} , Y^{3+} i sve lantanoide.

ili poboljšanja feromagnetnih svojstava usled uticaja na strukturu. Svi ovi joni imaju veličinu blisku Bi^{3+} jonima, ali ipak nešto drugačiju, tako da se javljaju strukturna naprezanja koja postepenom promenom prosečne veličine A-jona rastu i utiču na orijentaciju magnetnih spinova menjanjem ugla između Fe-O-Fe veza. Usled ovih promena, remeti se cikloidalna struktura magnetnih momenata tako da se oni međusobno više ne poništavaju već postoji neki rezuljući magnetni moment, što omogućava slab feromagnetizam [37]. Promene u remanentnoj magnetizaciji dopirane BF keramike iz dostupne literature u zavisnosti od veličine A-jona su prikazane na slici 2.15.a (odabrana je remanentna a ne saturaciona magnetizacija kako bi se smanjio uticaj korišćenog magnetnog polja koje od ispitivanja do ispitivanja varira u nekoliko redova veličine na rezultat). Može se primetiti porast magnetizacije sa odstupanjem veličine A-jona od veličine Bi^{3+} jona. Nedopiran BF najčešće ne pokazuje remanentnu magnetizaciju ili je ona jako mala (zvezdica na slici 2.15.a), ali kako i uzorci dopirani La^{3+} jonima koji imaju isti radijus kao Bi^{3+} imaju značajnu vrednost M_R (tačke na liniji), jasno je da veličina A-jona nije jedini parametar koji ima uticaja na magnetna svojstva. Ipak, kako odabrani rezultati prikazuju keramičke materijale dobjene različitim metodama, tretirane različitim postupcima i na različitim temperaturama, i različite strukture, vrste i sadržaja defekata, morfologije i čistoće, a pri tome izlagane različitim magnetnim poljima, treba istaći da su ovde više radi primera nego kako bi se izvukli nepobitni naučni zaključci.

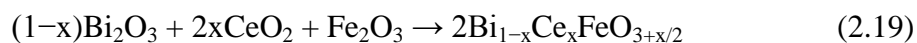


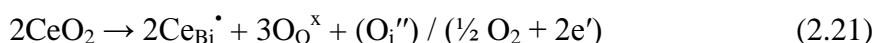
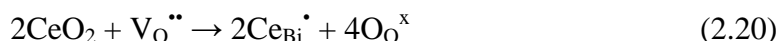
Slika 2.15. Uticaj prosečne veličine jona u A (a) i B (b) položajima na remanentnu magnetizaciju keramičkih materijala na bazi BF na sobnoj temperaturi (linija označava veličinu Bi^{3+} odnosno Fe^{3+} jona, zvezdicama je obeležen nedopiran BF)

[131,132,135,136,141,148-150,156-166].

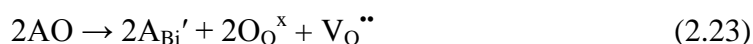
Pri dopiranju u A-položaju je karakterističan prelaz romboedarske strukture u ortorombičnu ili kubnu iz dva glavna razloga: 1) dolazi do smanjivanja prosečne veličine A-jona i/ili promene koncentracije Bi^{3+} i O^{2-} vakansija, što pri određenom stepenu supstitucije dovoljno menja Goldšmitov faktor tolerancije i Fe-O-Fe uglove da dođe do promene strukture (stepen supstitucije pri kom dolazi do faznog prelaza je sve manji što je veća razlika u veličini Bi^{3+} i dopirajućeg jona, odnosno kako raste tzv. hemijski pritisak); 2) dolazi do smanjenja koncentracije stereochemijski aktivnih Bi^{3+} jona, čiji slobodni elektroni usmeravanjem ka istom kraju malo izdužuju jediničnu ćeliju čineći strukturu romboedarskom (tako da i kod npr. supstitucije lantanom dolazi do faznog prelaza iako nema razlike u veličini) [144,167,168]. I drugi parametri imaju uticaja na ovaj prelaz, pa je pokazano da se kod tankih filmova smanjenjem debljine filma ova oblast prelaza pomera ka nižem sadržaju dopanta [117]. Zbog manje stabilnosti feroelektrične romboedarske faze i poremećaja u strukturi magnetnih spinova, dopiranjem može doći do izraženih promena Nilove i Kirijeve temperature (pri zameni određenog procenta Bi^{3+} jona jonima La^{3+} odnosno Ca^{2+} , zabeležen je porast Nilove temperature za nekoliko desetina stepeni i smanjenje Kirijeve temperature za nekoliko stotina stepeni) [124,168,169]. Česta je pojava da dopiranje u A-položajima smanjuje formiranje sekundarnih faza [124,147,168].

Ukupna električna polarizacija A-dopiranih BF materijala je uglavnom smanjena usled manje Bi^{3+} jona, čiji su slobodni elektronski parovi uzrok postojanja polarizacije. Međutim, uprkos malom smanjenju polarizacije samog materijala, zamena Bi^{3+} jona uglavnom poboljšava feroelektrična svojstva smanjenjem električne provodljivosti. Delovanje dopanata u A-položajima na električnu provodljivost je višestruka. U slučaju dopiranja jonima trovalentnih elemenata, zbog manjeg sadržaja isparljivih Bi^{3+} jona, smanjeno je i formiranje kiseoničnih vakansija koje se smatraju jednim od nosilaca naelektrisanja u BF. Supstitucija jonom većeg naelektrisanja (npr. Ce^{4+}) uvodi višak kiseoničnih jona (jedm. 2.19) jer uz jon Ce^{4+} idu dva O^{2-} jona (a ne 1,5 O^{2-} jona kao što je to sa Bi^{3+} ili Fe^{3+}), što vodi smanjenju broja kiseoničnih vakansija (jedm. 2.20), a time i broja Fe^{2+} jona. I ovde se mora paziti, jer npr. uvođenje više Ce^{4+} jona nego što može biti kompenzovano kiseoničnim vakansijama, može osloboditi elektrone ili uvesti jone kiseonika u intersticijske položaje, a u oba slučaja provodljivost raste (jedm. 2.21) [56].

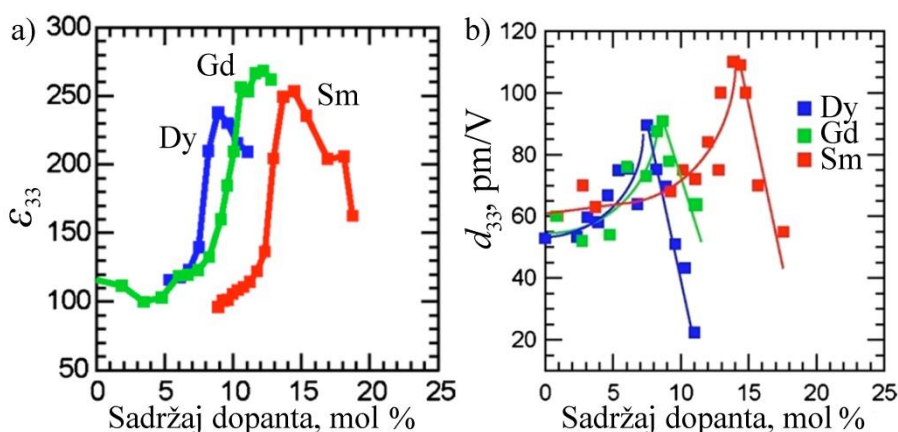




Zanimljivo je da i supstitucija Bi^{3+} jonom dvovalentnog elementa, A^{2+} , često vodi do povećanja električne otpornosti, što je objašnjeno time da iako se na ovaj način uvode vakansije na mestu O^{2-} jona, što je prikazano hemijskom reakcijom (jedin. 2.22) odnosno Kruger-Vinkovom notacijom (jedin. 2.23) [19], nema oslobađanja elektrona, zahvaljujući čemu je smanjen stepen zamene Fe^{3+} sa Fe^{2+} , pa je i provodljivost smanjena, često toliko da je moguće izmeriti zasićenu feroelektričnu histerezisnu petlju.



Još jedno zanimljivo svojstvo je postojanje morfotropne granice faza (o ovoj pojavi će nešto više biti rečeno u poglavlju 2.2.6.5) pri zameni Bi^{3+} jona jonima retkih zemalja. U uskoj oblasti sastava na prelazu između polarne romboedarske i nepolarne ortorombične faze dolazi do naglog porasta dielektrične konstante i piezoelektričnog koeficijenta (slika 2.16), i pretpostavlja se da je za ovo odgovorna pojava intermedijarne antipolarne faze [37,117,170].



Slika 2.16. Skokovite promene dielektrične konstante (na nultom polju) i piezoelektričnog koeficijenta (na 400 kV/cm) na morfološkim granicama faza u tankim filmovima BF dopiranim jonima retkih zemalja [170].

2.2.6.2 Dopiranje u B-položajima

Joni gvožđa (Fe^{3+}) se najčešće menjaju jonima prelaznih metala. Kako provodnu traku BF čine d orbitalna stanja Fe^{3+} jona, B-supstitucija menja elektronsku strukturu u blizini

Fermijevog nivoa utičući i direktno na električna i magnetna svojstva za razliku od A-supstitucije čiji je uticaj uglavnom indirektan preko delovanja veličine jona. Joni prelaznih metala ubačeni u strukturu mogu dovesti do formiranja energetskih stanja unutar zabranjene zone. Ovako se formiraju defektni elektronski nivoi koji mogu imati značajan uticaj na provodljivost i optička svojstva. Elektroni zarobljeni na defektnim nivoima se termički ili električnim naponom mogu prevesti u provodnu traku [37]. U realnim sistemima, usled postojanja više potencijalnih nosilaca naelektrisanja, uticaj dopanata je složen i često nije teoretski predvidljiv.

Kada se vrši dopiranje gde se mali deo Fe^{3+} jona zameni jonima većeg naelektrisanja (Nb^{5+} , Zr^{4+} ili Ti^{4+}), smanjuje se kretanje elektrona između Fe^{3+} i Fe^{2+} jona (kao i koncentracija kiseoničnih vakansija i Fe^{2+} jona, usled uvođenja dodatnih O^{2-} jona) jer dolazi do stabilizacije elektrona,⁸² i smanjena je i električna provodljivost. Usled ovoga, omogućeno je ispoljavanje feroelektričnih svojstava, iako B dopant nema direktan uticaj na njih.

Zamena Fe^{3+} jona jonima manjeg naelektrisanja (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) [41,99] uglavnom vodi ka smanjenju električne otpornosti [63], ali zabeleženi su i slučajevi u kojima je otpornost povećana, što je objašnjeno formiranjem defektnih kompleksa između jona manjeg naelektrisanja na mestu Fe^{3+} koji unosi elektrone i vakansije na mestu kiseonika koje predstavljaju elektronske šupljine (stvarajući u zabranjenoj zoni hvatajuće (*trapping*) energetske nivoe za aktivirane elektrone) i koji se međusobno stabilišu [63,74].

Treba napomenuti da ima i drugačijih mišljenja, tj. da promene u električnoj provodljivosti i polarizaciji usled dopiranja u B položajima jonima prelaznih metala nisu suštinska promena svojstava samog materijala koliko uticaj spoljnih faktora koji se dopiranjem menjaju – defekata, granice zrna, zidova feroelektričnih domena, kontakta materijala sa elektrodom, sekundarnih faza [99].

Kao i promene prosečne veličine A-jona, promena prosečne veličine B-jona značajno utiče na strukturu. Dolazi do povećanja Fe-O-Fe ugla, što poboljšava magnetna svojstva pospešivanjem superizmenskih interakcija između susednih Fe^{3+} jona [19], tako da gotovo svi dopanti poboljšavaju magnetna svojstva BF. Dopanti koji su i sami magnetični (Co^{3+} , Ni^{2+}) imaju posebno veliki uticaj na izazivanje feromagnetizma u BF [35]. Pored toga, joni sa 3 elektrona u d orbitalama (poput Cr^{3+})

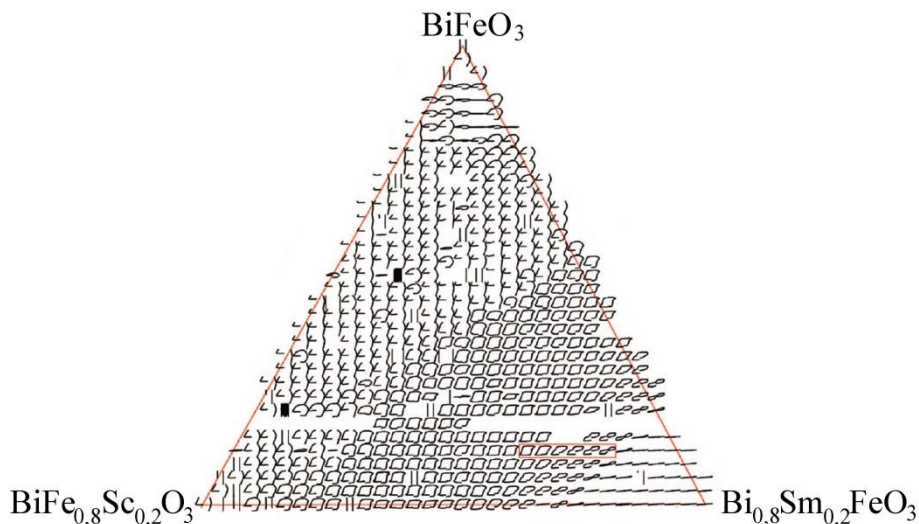
ispoljavaju feromagnetne izmenske interakcije sa susednim Fe^{3+} jonima, što takođe može izazvati slab feromagnetizam [37]. Na slici 2.15.b je ilustrovan uticaj B-dopiranja na remanentnu magnetizaciju BF keramike, i kao i kod A-dopiranja je primetan porast magnetizacije sa promenom prosečne veličine B-jona, ali ovde je mnogo veći doprinos postojanja/odsustva magnetnih momenata u jonima koji menjaju magnetne Fe^{3+} jone, naročito jer se usled prisustva više oksidacionih stanja ne može utvrditi tačan radijus jona prelaznih metala u dobijenoj keramici. Zanimljivo je da kod magnetnih svojstava dopiranog BF može doći do pojave slične onoj koja se sa feroelektričnim svojstvima dešava na morfotropnoj granici faza: kod kobaltom dopiranih BF tankih filmova je primećen nagli porast magnetizacije i jačine koercitivnog polja na prelazu romboedarsko-tetragonalno na 18-25 % Co^{2+} [41].

Ipak, ne može se isključiti uticaj prisustva Fe^{2+} jona koji su u određenoj koncentraciji uvek prisutni u BF materijalima na magnetna svojstva. Često se zaključci donose bez preciznog merenja udela divovalentnog gvožđa, a njegovo prisustvo bi se moglo posmatrati kao supstitucija Fe^{3+} jona Fe^{2+} jonima. Oni mogu da remete ravnotežu u približno suprotno orijentisanim magnetnim spinovima Fe^{3+} jona što takođe utiče na porast magnetizacije, koja je delimično (a možda i većim delom) izazvana njihovim prisustvom. Ovo potvrđuju neki slučajevi dopiranja u B položaju gde je uticaj smanjenja koncentracije Fe^{2+} jona dovoljan da i magnetizacija zasićenja u dopiranom materijalu bude smanjena [74].

2.2.6.3 Kodopiranje

Kodopiranje predstavlja istovremenu supstituciju više jona. S obzirom da na svojstva BF značajan uticaj imaju promene u veličini ili naelektrisanju i A i B jona, česta je pojava njihova supstitucija odgovarajućim jonima kako bi se prevazišli uobičajeni problemi u iskorišćenju svojstava i istovremeno u što većoj meri unapredila i električna i magnetna svojstva. A i B dopanati imaju sličan uticaj na strukturu, mikrostrukturu, električnu otpornost (uglavnom se povećava osim kod nekih jona jednovalentnih i divovalentnih metala) i magnetna svojstva. Posebna prednost kodopiranja je što ono omogućava kompenzaciju u slučaju uvođenja jona manjeg naelektrisanja koji inače uvodi kiseonične vakansije u strukturu jonom većeg naelektrisanja koji ih uklanja tako da se veliki broj jona može koristiti bez povećanja električne provodljivosti. Detaljno su ispitivani BF materijali supstituisani sa veoma velikim brojem kombinacija dva ili više

stranih jona u A i/ili B položajima, a dobijeni rezultati često pokazuju malo unapređenje svojstava u odnosu na ona kod samo jednog dopanta. U slučaju detaljnijih kompozicionih istraživanja moguće je dobiti dijagram nalik faznim dijagramima trokomponentnog sistema koji lepo ilustruje optimalne koncentracije dopirajućih jona za maksimalno unapređenje neke fizičke veličine (slika 2.17).



Slika 2.17. Oblici feroelektričnih histerezisnih petlji u BF tankim filmovima pri različitim koncentracijama A i B dopanata [171].

2.2.6.4 Supstitucija jona kiseonika

Vakansije koje se formiraju na položajima kiseonika se najčešće smatraju glavnim nosiocima naelektrisanja u BF materijalima. Sinterovanje u atmosferi kiseonika smanjuje broj O vakansija ali nema poželjan uticaj na smanjenje električne provodljivosti, kao što je opisano u poglavlju 2.3.9. Iz ovih razloga, ne čudi da je teorijski razmatrana delimična supstitucija kiseoničnih jona. Simulacija je pokazala da zamena jednog od šest jona kiseonika jonima azota vodi ka poluprovodnom karakteru p-tipa, ali i ka povećanju magnetizma [172].

2.2.6.5 Čvrsti rastvori

Čvrsti rastvor se dobija dodavanjem određene količine jednog materijala u drugi, pri čemu je efekat sličan rastvaranju jonske supstance u tečnosti: joni dodatog materijala se u potpunosti ubacuju u strukturu materijala bez građenja novih faza, ali uz uticaje na strukturu. Iznad određenog procenta (rastvorljivosti), nije moguće potpuno ugrađivanje novih jona u strukturu i tada se dobijaju dve odvojene faze, odnosno dva zasićena čvrsta

rastvora ovih materijala. Iako se svaki dopirani materijal može smatrati čvrstim rastvorom, u ovom radu se pod tim imenom misli na dopiranje sa najmanje dva katjona koji i sami međusobno grade oksidni materijal uređene strukture, istorodne sa strukturom materijala koji se dopira. Teorijski je moguće postojanje čvrstih rastvora između bilo koja dva (ili više) materijala, ali ovaj pojam ima smisla samo kod materijala slične strukture i makar približnih parametara jedinične ćelije i veličine jona. Kako bi se unapredila svojstva bizmut-ferita, dosta su ispitivani njegovi čvrsti rastvori sa drugim perovskitnim materijalima, pre svega sa BaTiO_3 (BT) [52,173-176], SrTiO_3 (ST) [168,175,177,178] i $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PT i PZT), [98,154,179-183] i NaNbO_3 [184]. Kada se u obzir uzme mogućnost dopiranja oba materijala i variranja njihovog međusobnog odnosa, kao i sinteza nanostrukture, broj potencijalnih materijala u ovim sistemima je ogroman.

U čvrstim rastvorima BF i BT rastvorljivost je veoma velika i ispitivani su skoro svi mogući odnosi, ali kako struktura pri koncentracijama većim od 33 % BT prelazi u kubnu, a na 92,5 % u tetragonalnu [52,173], zanimljive oblasti sastava u ovom sistemu u smislu feroelektričnih svojstava su one do 33 % BT ili iznad 92,5 % BT. Ba^{2+} joni svojim praznim p orbitalama smanjuju polarizaciju $6s$ elektrona Bi^{3+} jona, pa i strukturnu distorziju, sve dok na oko 33 % to smanjenje nije dovoljno da struktura pređe u simetričnu – kubnu [52]. Dodatkom BT je moguće povećanje električne otpornosti i dielektrične konstante BF, pa i poboljšanje feroelektričnih, piezoelektričnih i feromagnetnih svojstava, ali istovremeno se sužava temperaturni opseg u kome ona važe [52,174]. Slična su svojstva BF-ST i BF- NaNbO_3 čvrstih rastvora.

Kod BF-PT čvrstih rastvora, rastvorljivost je nešto niža, i na oko 17 % PT počinje da se javlja tetragonalna faza zasićenog čvrstog rastvora BF u PT, dok na iznad 30 % PT postoji samo tetragonalna faza [181]. Kako kod Pb^{2+} jona p orbitale nisu potpuno prazne, ni u jednom trenutku ne dolazi do formiranja kubne simetrije kao što je to u slučaju Ba^{2+} , Sr^{2+} ili Na^+ .

Oblast sastava materijala u blizini faznog prelaza između romboedarske i tetragonalne faze (često je u toj oblasti prisutna i ortorombična faza) se naziva morfotropna granica faza (Morphotropic Phase Boundary, MPB), koja je posebno zanimljiva jer na njoj feroelektrici imaju izražene promene u svojstvima: vrednosti napona, dielektrične i piezoelektrične konstante naglo rastu i dostižu maksimum, dok

jačina koercitivnog polja opada [98,181,185]. Kod BF materijala, najveći deo sistema koji poseduju MPB na sobnoj temperaturi sadrži P(Z)T u sastavu, ali slična svojstva su identifikovana i pri polarno-nepolarnom prelazu romboedarske u ortorombičnu strukturu u nekim dopiranim BF materijalima [133,170].

2.2.7 Kompozitni materijali bizmut-ferita

U kompozitne materijale spadaju složene strukture sačinjene od dve ili više komponenata. Te komponente mogu biti i različite faze istog materijala, ali najčešće su to mešavine materijala potpuno različitog tipa (gasovi, tečnosti i čvrsti materijali, organski i neorganski, keramike, metala i polimera). Kako u kompozitne materijale može biti uključen bilo koji tip materijala sa širokim spektrom svojstava i ogromnim mogućnostima za primenu, u ovom poglavlju će ukatko biti opisan samo pravac u kom se ide sa uključivanjem BF materijala u sastav kompozita uz nekoliko primera do sada ispitivanih materijala.

Kako je osnovna svrha pri pravljenju kompozita sa BF iskorišćenje njegovih specifičnih električnih i magnetnih svojstava, najčešće se kombinuje sa materijalima koji i sami poseduju neko feroično svojstvo, i tako mogu da unaprede svojstva BF i istovremeno smanje električnu provodljivost: feriti, titanati, oksidi prelaznih metala. Tu se javlja problem relativno visoke međusobne rastvorljivosti komponenata jedne u drugoj, gde bi se umesto kompozita dobio čvrsti rastvor ili kompozit sastavljen iz dva zasićena čvrsta rastvora (treba imati na umu da je svaki keramički kompozit u stvari sačinjen od zasićenih čvrstih rastvora). Zbog ovoga je uglavnom nemoguće praviti uobičajene keramičke kompozite koji bi sadržali izmešana zrna različitih faza, već je neophodno razdvajanje faza na neki drugi način. Najčešće se to izvodi tretmanom na temperaturi na kojoj je reakcija u čvrstom stanju jedne od faza spora, a ona se uvodi u matricu druge faze: pravljenje nanostrukture tipa 0-3 i 1-3 (nanočestice i nanovlakna u keramičkoj matrici) [186]. Drugi načini su sinteza obe faze u nanostrukturnom obliku niskotemperaturnim fizičkim i hemijskim metodama: čestičnih 0-0 nanostrukture na nekom supstratu [187], 2-2 slojevitih tankih filmova [188,189], 0D i 1D *core-shell* (jezgro-omotač) struktura [190] ili samo mešanje prahova (prah se ipak ne može smatrati pravim kompozitnim materijalom jer čestice nisu u bliskom kontaktu). Ovakve strukture su uglavnom ispitivane kao kompozitni multiferoični materijali, gde se feroelektrična svojstva BF putem napona povezuju sa izraženim feromagnetnim

svojstvima keramičkih materijala poput CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 i Fe_3O_4 , ali i metalne legure Ni-Fe [186,187,189-191]. Dostignute su veoma visoke vrednosti magnetizacije (do 15 emu/g) i polarizacije (do $123 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) uz veoma visoko koercitivno električno polje ($340 \text{ kV}/\text{cm}$) [189]. I vrednosti magnetoelektričnog koeficijenta su nešto poboljšane u odnosu na jednofazne multiferoike BF i njegove čvrste rastvore [180,18], i iznose do $18 \text{ mV}/\text{cmOe}$ [186]. Ova vrednost je uporediva sa kompozitnim multiferoicima koji kao feroelektrični materijal sadrže BT, ali je ipak dva reda veličine manja od vrednosti za epitaksijalne BF tanke filmove [120] ili materijale koji u sastav uključuju PZT [16]. Interesantna pojava kod nekih BF kompozita je izmenska anizotropija (izmeštanje), gde najčešće kada su u kontaktu feromagnetni i antiferomagnetni metal dolazi do pomeranja feromagnetne histerezisne petlje tako da nije simetrična u odnosu na nultu već na neku drugu vrednost polja, što može poboljšati osetljivost magnetnih uređaja [190-191].

Ispituju se i drugi tipovi kompozita BF, gde se iskorišćavaju pre svega njegova delimično poluprovodnička svojstva. U optički aktivnim materijalima (sa TiO_2 , SrTiO_3 , grafenom, Ag nanočesticama) [47,82,107,108,192,193] prisustvo BF značajno poboljšava efikasnost fotokatalitičkih materijala i solarnih ćelija; gorivne ćelije sa čvrstim oksidom kao elektrolitom (sa ZrO_2 stabilisanim pomoću Y_2O_3 i $(\text{LaSr})(\text{CoFe})\text{O}_3$) [194] sa BF elektrolitom su do 60 % efikasnije nego bez prisustva BF.

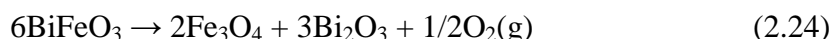
BF se može kombinovati i sa raznim drugim materijalima, pa se tako ispituju tečni kristali sa bržim odzivom koji u sastav uključuju nanočestice BF [195], a interesantni bi mogli biti i tzv. fleksibilni keramički materijali koji se sastoje iz keramičkih prahova u organskoj matrici [196,197].

2.3 Sinteza i procesiranje BiFeO_3 prahova, keramike i tankih filmova

Iako se BF materijali intenzivno ispituju već gotovo dve decenije, još uvek je najveći izazov dobijanje čistog, jednofaznog proizvoda. Još su prva ispitivanja ukazala da kinetika formiranja BF u Bi_2O_3 - Fe_2O_3 sistemu lako rezultira pojavom silenitne faze, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, i mulitne faze, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Takođe, uobičajen je zaostatak određene količine Bi_2O_3 [45,198]. Faze nečistoća se najčešće uklanjaju izluživanjem u razblaženoj HNO_3 , ali na ovaj način dolazi do nastanka kristalita neravnomerne raspodele veličina, pa je poželjno da se čist materijal dobije u samoj sintezi. Dosta se diskutuje o razlogu

postojanja sekundarnih faza i glavnim uzrocima se smatra prisustvo nečistoća u reaktantima i termodinamička metastabilnost BF, koji vode formiranju nestehiometrijskih čvrstih rastvora. Detaljan opis mogućih reakcionih puteva još uvek nije definisan, što i jeste glavni problem nerazumevanja nastanka sekundarnih faza [198]. Problem pojave sekundarnih faza delimično je moguće ukloniti dodatkom određenog viška jedinjenja kojim se unosi bizmut. Višak Bi može uticati na više načina: 1) nadoknađivanjem Bi koji ispari tokom termičkog tretmana, 2) sprečavanjem nastanka $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ faze koja je glavna nečistoća pomeranjem sastava na stranu $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ na faznom dijagramu sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3) uklanjanjem nastale $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ faze u reakciji sa Bi_2O_3 ili $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ nastalim usled viška Bi [198].

Prisustvo defekata nije uvek u potpunosti nepoželjno. Prisustvo defekata olakšava odvijanje reakcije u čvrstoj fazi, omogućavajući njeno odvijanje na nižim temperaturama. Nečistoće i vakansije na mestu kiseonika mogu izazvati slab feromagnetizam kod tankih filmova. Zato je kontrolisanje parametara rasta kristala (naročito parcijalnog pritiska kiseonika) tokom sinteze veoma važno. Na sobnoj temperaturi pri tipičnim električnim poljima koja se primenjuju kod tankih filmova (10^2 kV/cm^3), BF se u određenom stepenu razlaže. Pretpostavlja se da se razlaganje odvija prema sledećoj reakciji [51]:



Ovako nastali magnetit delimično doprinosi pojavi feromagnetizma u BF tankim filmovima, ali i povišenoj električnoj provodljivosti.

Za sintezu BF se koriste fizički i hemijski postupci. Prednost hemijskih postupaka je to što se nanokristaliti mogu sintetisati na znatno nižim temperaturama uz uštedu energije. Takođe se dobija znatno čistiji proizvod nego u slučaju fizičkih postupaka [199]. Hemijski postupci su naročito važni zbog mogućnosti kontrolisanja željenih svojstava (veličina i oblik čestica, sastav, specifična površina). U slučaju nanomaterijala, a naročito tankih filmova, situacija je nešto drugačija, i fizički postupci koji podrazumevaju prevođenje reaktanata u gasovitu fazu omogućavaju dobijanje proizvoda velike čistoće. Ovi fizički postupci, međutim, uglavnom zahtevaju primenu skupih uređaja, tako da se nuldimensione (nanočestice), jednodimensione (nanožice, nanocevi) i dvodimensionalne (tanki filmovi) nanostrukture znatno češće dobijaju hemijskim postupcima [19].

Mnoštvo metoda je primenjivano za sintezu BF prahova i keramike u pokušaju da se dobije čista faza: klasična sinteza reakcijom u čvrstom stanju [61,198,200], mehanohemijaska [200], sinteza iz rastopa alkalnih soli [201,202], različite metode iz rastvora: hidrotermalna sinteza [203-211], klasičan sol-gel postupak [34,146,150,156] i njegove varijante (niskotemperaturna („meka“) hemijska metoda [94,104,212], autosagorevanje [45,213,214], Pećini (Pechini) polimerna metoda [199,215,216]), koprecipitacija [217,218], sonohemijaska i mikroemulziona tehnika [219], dok su kod tankih filmova najčešće korišćeni postupci hemijske depozicije iz rastvora ili fizički i hemijski postupci nanošenja iz gasovite faze. Najčešće trenutno primenjivane metode sinteze BF materijala su ukratko opisane u ovom poglavlju.

U ovom radu, prahovi bizmut-ferita su sintetisani metodom autosagorevanja iz rastvora i niskotemperaturnom „mekom“ hemijskom metodom, dok su tanki filmovi dobijeni hemijskom depozicijom iz rastvora.

2.3.1 Sol-gel postupci

U sol-gel postupke spada grupa hemijskih postupaka sinteze iz tečne faze koji se odvijaju na relativno niskim temperaturama (zato se često nazivaju i niskotemperaturne metode), zahvaljujući čemu se dobijaju materijali sa finim česticama i zrnima. Proces se sastoji od pripremanja rastvora jona metala i stabilisanjem tih rastvora kompleksiranjem ili polimerizovanjem dodatkom organskog jedinjenja. Zatim dolazi do razgradnje organskog dela hidrolizom i/ili isparavanjem i termičkom dekompozicijom kako bi se dobila željena amorfnna faza [19]. Prednost sol-gel postupka je dobijanje finih poroznih čestica uniformne veličine i jednostavno prenošenje sa laboratorijske na industrijsku proizvodnju.

Veoma je veliki broj metoda koje spadaju u sol-gel postupke, pa se i autosagorevanje koje će detaljno biti objašnjeno u poglavlju 2.3.2 može smatrati vrstom sol-gel postupka. Gotovo sve hemijske metode sinteze tankih filmova i nanomaterijala iz rastvora su neka vrsta sol-gel postupaka i one će detaljnije biti izložene u poglavljima 2.3.10 i 2.3.11. Najpoznatiji niskotemperaturni hemijski postupci za sintezu keramičkih prahova su Pećini metoda i tzv. „meki“ postupak.

Pećini metoda se zasniva na činjenici da određene hidroksi-karboksilne kiseline mogu formirati polibazne kisele helate sa različitim katjonima. Dodatkom polietilen

glikola u ovakav rastvor i zagrevanjem, dobija se polimer sa homogenom raspodelom katjona. Najčešće se polazi od nitrata koji se rastvaraju u vodi, a limunska kiselina se dodaje kao stabilizujuć polidentatni ligand. Molski odnos metal - limunska kiselina - etilen glikol bitno utiče na kvalitet proizvoda. Dobijeni gel se zagreva na oko 300 °C, pri čemu prelazi u porozan prah uz oslobađanje oksida azota, nakon čega se vrši mlevenje i kalcinacija [199]. Postoji veći broj sličnih sol-gel metoda u kojima polimeri uzrokuju geliranje.

Dodatak sredstva za polimerizaciju nije obavezan, već se može vršiti i uparavanje rastvora, pri čemu se ovakav sol-gel postupak često naziva i „meka” hemijska metoda, gde nema klasičnog formiranja gelaste faze. Kao kompleksanti se pored limunske kiseline najčešće koriste oksalna, vinska i malonska kiselina [95,212,220,221], a moguća je i sinteza bez dodatka ikakvog organskog stabilizatora [104].

Od ostalih tipova sol-gel postupaka, najuobičajenija je hidroliza alkoksidnog prekursora u alkoholnom rastvoru, gde se formira hidroksidna mreža koja se kasnije kalcinacijom prevodi u oksid.

2.3.2 Autosagorevanje iz rastvora

Postupak autosagorevanja je otkriven još 1825. godine prilikom zagrevanja amorfno praša Zr na vazduhu, pri čemu je nakon spontanog sagorevanja dobijen ZrO_2 . Mnogi materijali su uspešno sintetisani ovom metodom, a veoma široku upotrebu je pronašla u zavarivanju šina mešanjem prahova Fe_3O_4 i Al, gde se usled veoma egzotermne reakcije izdvaja istopljeno gvožđe (termitni proces) [222].

Metoda autosagorevanja iz rastvora (naziva se još i SHS postupak, skraćeno od Self-propagating High Temperature Synthesis) počela je da se koristi znatno kasnije. Prvi put je slučajno otkrivena kada je iz rastvora $Al(NO_3)_3$ i uree pripremljena $\alpha-Al_2O_3$ pena [223]. Danas spada u često korišćenu tehniku za sintezu i dobijanje savremenih keramičkih oksidnih materijala [224]. Dobijanje sulfida, nitrida i karbida na ovaj način je još u fazi ispitivanja. Poslednjih godina postoji veliko interesovanje za ovu metodu zbog njene jednostavnosti, brzine, ekonomičnosti i dobijanja proizvoda velike čistoće [225].

Autosagorevanje iz rastvora spada u modifikovane sol-gel postupke. Sastoji se iz zagrevanja rastvora nitrata metala i određenih organskih jedinjenja, sve dok se nakon

prelaska rastvora u gel u reakcionoj smeši ne inicira burna reakcija sagorevanja, koja može biti tinjajućeg tipa (bez pojave plamena) ili sa vidljivim plamenom. Teorijski, pepeo koji nastaje pri ovom sagorevanju je prah željenog materijala. U praksi je dostignuta temperatura često nedovoljno visoka da bi se uklonile sve zaostale organske materije i nitrati i završila kristalizacija, pa je nakon postupka neophodno izvršiti kalcinaciju [224].

Pri reakciji se odigravaju procesi intenzivnog prenosa toplote u tečnom reakcionom medijumu, oslobađanje gasova i brza hemijska reakcija sa formiranjem čvrstih nanočestica. Nitratni joni imaju ulogu oksidanta, dok organska jedinjenja imaju ulogu goriva, čijim sagorevanjem se oslobađa potrebna energija. Mehanizam procesa i uloga goriva još uvek nisu u potpunosti poznati [223]. Formiranje viskozne tečnosti ili gela je osnovni uslov za dobro mešanje polaznih konstituenata i sprečavanje nasumične redoks reakcije između goriva i oksidanta. Važni parametri su i priroda i količina goriva, pH vrednost polaznog rastvora, i njihovim izborom i podešavanjem se može sprečiti pojava taloženja ili bilo kakvog razdvajanja faza [226,227].

Uloga goriva je dvostruka. Ona su izvor C i H atoma, koji sagorevanjem formiraju CO₂ i H₂O i oslobađaju toplotu. Pored toga, goriva formiraju komplekse sa jonima metala omogućavajući homogeno mešanje katjona u rastvoru i sprečavajući selektivno taloženje [228]. Poželjno je da goriva sadrže amino grupu (glicin, urea, karbohidrazid, oksalildihidrazid), jer ona sa nitratima burno reaguje inicirajući dalje sagorevanje. Koriste se i goriva koja ne sadrže amino grupu (limunska kiselina, saharoza), i tada je neophodno uvesti amonijum jone u obliku rastvora amonijaka [229]. Amonijakom se podešava i pH vrednost rastvora, koja je jako važna jer određuje sposobnost goriva da se ponaša kao kompleksant jona metala [230]. Oksidant je najčešće nitratni jon, nastao rastvaranjem soli metala koje se koriste kao polazni reaktanti.

Stehiometrija redoks smeše goriva i nitratnih soli željenih jona metala se može proceniti na osnovu ukupne valence rastvorenih vrsta. Definiše se kao odnos gorivo/oksidant (G/O) i računa se sabiranjem valenci pojedinih elemenata. Prema ovom konceptu, elementima reaktanata se dodeljuju valence istih elemenata u proizvodima reakcije, uz pretpostavku da se reakcija odvija u potpunosti, odnosno da su jedini izlazni produkti CO₂, H₂O, N₂ i željeni oksidni materijal. Tako je valenca ugljenika +4,

vodonika +1, dvovalentnih metala +2, trovalentnih metala +3, kiseonika -2, a valenca azota je jednaka nuli. Energija oslobođena tokom sagorevanja je maksimalna ako je odnos oksidacionih i redukcionih komponenti u reakcionoj smeši 1:1 [225,228].

Za sintezu BF su kao goriva ispitivani urea [45], saharoza [213] i limunska kiselina [214]. Na primeru dobijanja BiFeO_3 polazeći od $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ kao oksidanata i izvora jona metala i saharoze kao goriva, prikazano je kako se najjednostavnije računa stehiometrija redoks smeše [231]. Valence učesnika u reakciji su izračunate prema jednačinama 2.25-2.28.

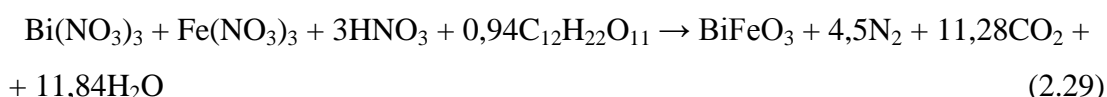
$$V(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}) = +3 + (1 \times 0 + 3 \times (-2)) \times 3 + 10 \times (+1) + 5 \times (-2) = -15 \quad (2.25)$$

$$V(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}) = +3 + 9 \times (-2) = -15 \quad (2.26)$$

$$V(\text{HNO}_3) = +1 + 3 \times (-2) = -5 \quad (2.27)$$

$$V(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \times (+4) + 22 \times (+1) + 11 \times (-2) = 48 \quad (2.28)$$

Kako $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ reaguju u molском odnosu 1:1, a 1 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ se rastvara u približno 3 mol razblažene HNO_3 , to će ukupna oksidaciona valenca iznositi $-15 + (-15) + 3 \times (-5) = -45$. To znači da optimalan molски odnos G/O iznosi 45/48, odnosno 0,94/1. Na po 1 mol nitrata Fe^{3+} i Bi^{3+} je potrebno dodati 0,94 mol saharoze. Stehiometrija reakcije je prikazana jednačinom 2.29.



Kada se inicira sagorevanje, formiraju se vruće tačke u kojima se izdvajaju delimično sinterovane nanočestice, u obliku praha ili valjkastih struktura dužine nekoliko centimetara i prečnika nekoliko milimetara (slika 2.18). Pri autosagorevanju u čvrstom stanju, homogenost reakcione smeše je znatno manja, pa su i vruće tačke manje – nekoliko mikrometara [232]. Brzina kretanja fronta sagorevanja, stabilnost fronta i maksimalna temperatura sagorevanja zavise od proizvodnje toplote reakcijom i gubitka toplote iz fronta. Toplota se rasipa u okolinu (za isparavanje preostale vode i zagrevanje okolnog vazduha), ili prenosi reakcionoj smeši koja je ispod temperature samopaljenja. Povećano rasipanje toplote može dovesti do nepravilnosti fronta sagorevanja, pri čemu ovaj osciluje ili se kreće kružno; moguće je da delovi reakcione smeše ne proreaguju, a kroz neke delove front može proći i više puta.



Slika 2.18. Izgled poroznog proizvoda sinteze autosagorevanjem [229].

U reakcionu smešu se može dodati i neka površinski aktivna supstanca. Dodatak katjonskog surfaktanta snižava površinsku energiju rastvora, što utiče na smanjenje energije formiranja nove faze i moguće je stvaranje sitnijih čestica veće kristaliničnosti [233].

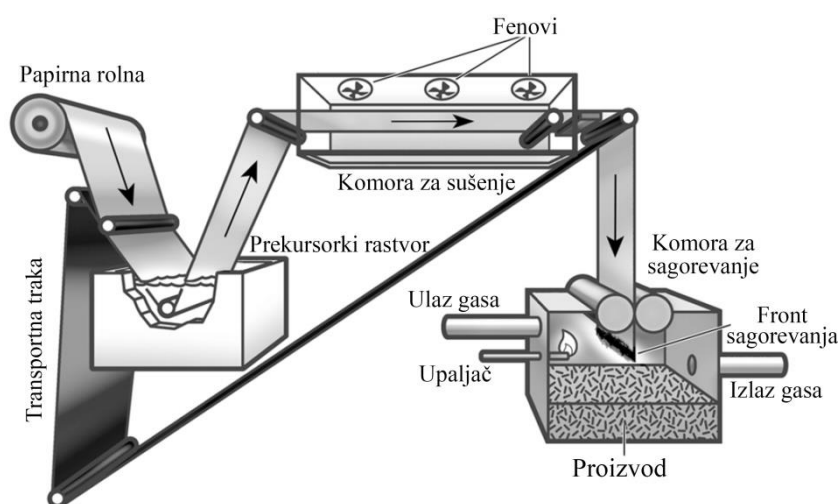
Toplota sagorevanja pomaže kristalizaciji i formiranju željene faze. Oslobođanje gasova u toku sagorevanja odvodi deo toplote i tako smanjuje mogućnost prevremenog lokalnog sinterovanja. Gasovi takođe ograničavaju kontakt između čestica, zbog čega se dobija proizvod velike specifične površine. I pored toga, često je potrebno da se snizi temperatura reakcije kako bi se sprečilo povećanje veličine kristalita i formiranje čvrstih aglomerata, a time i smanjenje specifične površine i sinterabilnosti [226]. Ponekad je poželjno da se oslobođanjem više gasova dobije voluminozniji prah. Temperatura plamena i kinetika reakcije se najbolje mogu kontrolisati podešavanjem odnosa G/O [226]. Variranje ovog odnosa može biti neophodno i iz drugih razloga: reakcija je nekad veoma burna i egzotermna, što otežava ili u potpunosti onemogućava kontrolisanu sintezu veće količine praha, ili utiče na smanjen prinos odlaskom finih čestica proizvoda u atmosferu. Višak goriva sagoreva korišćenjem kiseonika iz vazduha.

Veličina čestica formiranih tokom sagorevanja zavisi od više faktora, koji imaju složen uticaj. Veća količina oslobođenih gasova utiče na smanjenje čestica usled razbijanja aglomerata i sprečavanja njihovog formiranja [234]. Važan je i intenzitet reakcije i dostignuta temperatura, koji imaju suprotno dejstvo. Ako je reakcija burna, gasovi se oslobađaju dovoljno brzo da utiču na morfologiju proizvoda sprečavajući nastanak aglomerata. Istovremeno, zbog visoke temperature, kristali rastu. Kod reakcija slabijeg intenziteta, gasovi se ne oslobađaju dovoljno brzo da spreče formiranje

aglomerata, ali zbog niske temperature nema ni rasta kristala [235]. Tako se za uspešno smanjenje čestica praha mora kontrolisati veliki broj faktora. Jedan od načina je dodatak jedinjenja koje usporava sagorevanje i time snižava temperaturu plamena [236].

Postupak autosagorevanja ima mnoge prednosti nad konvencionalnim načinima sinteze. Kako se polazi iz rastvora visoke homogenosti, moguće je uniformno dopiranje veoma malim količinama nekog elementa pri čemu se dobijaju veoma homogeni proizvodi. Kratko vreme sinteze izaziva visoku koncentraciju tačkastih defekata, što snižava potrebne temperature sinterovanja [229]. Ceo proces je veoma jednostavan i koriste se jeftini reaktanti (nitrati metala i organska jedinjenja koja se lako dobijaju). Toplota se dovodi samo do početka reakcije, a zatim sistem sagorevanjem sam proizvodi energiju za odvijanje sinteze do kraja. Pored toga, vreme sinteze je mnogo kraće nego kod klasične sinteze: reakcija traje nekoliko sekundi umesto nekoliko sati ili čak dana [225]. Zahvaljujući brzjoj reakciji i naglom hlađenju, tokom koga nema dovoljno vremena da struktura pređe iz visokotemperaturne u niskotemperaturnu, autosagorevanjem iz rastvora se mogu dobiti i metastabilne faze [223].

Trenutno se najveći trud u oblasti sinteze materijala autosagorevanjem iz tečne faze ulaže u efikasno kontinualno izvođenje procesa. Patent jednog ovakvog aparata koji postiže prinos 0,5-2 kg/h prikazan je na slici 2.19. Iako je proces autosagorevanja iz rastvora do skoro smatran bezopasnim po životnu sredinu, novija istraživanja pokazuju da dolazi do oslobađanja određenih količina CO i NO_x kao produkata nepotpunog sagorevanja, što je od velike važnosti za industrijsku proizvodnju [224].

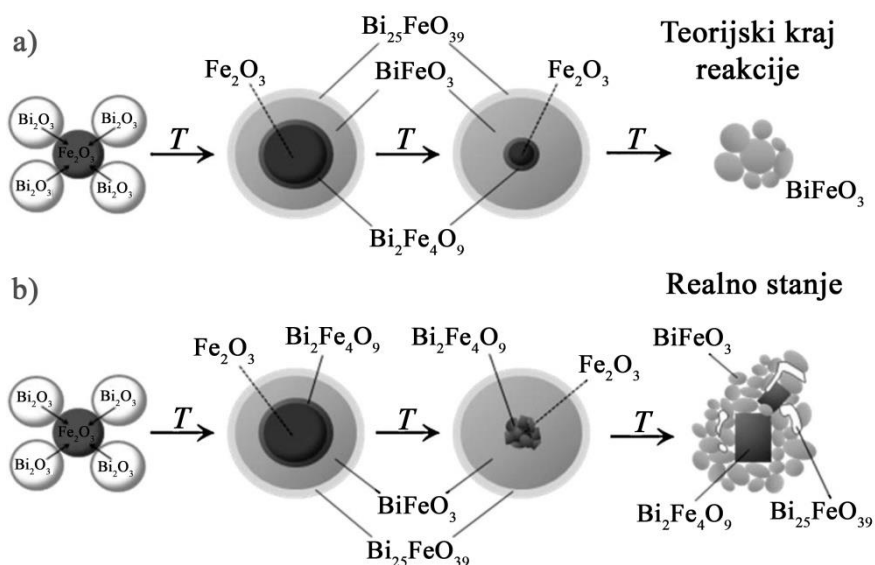


Slika 2.19. Šema uređaja za kontinualnu sintezu nanoprahova autosagorevanjem na impregniranom aktivnom sloju [224].

2.3.3 Reakcija u čvrstom stanju

Reakcija u čvrstom stanju spada u najčešće korišćene postupke sinteze keramičkih materijala. Sastoji se iz homogenizacije reaktanata, najčešće oksida željenih elemenata u različitim vrstama mlinova. Količina energije koja se prenosi u ovom slučaju je znatno manja nego kod mehanohemijske sinteze (poglavlje 2.3.5), jer je potrebno samo razbiti postojeće aglomerate čestica i pomešati prahove što homogenije. Etanol, izopropanol, aceton i voda se često koriste kao tečni medijum koji olakšava homogenizaciju.

Ni ova sinteza ne daje BF materijale visoke čistoće jer se homogenizacijom ne mogu dobiti dovoljno sitne čestice koje bi potpuno proreagovale prema reakciji na slici 2.20a. Kada na višim temperaturama dođe do reakcije u čvrstom stanju, na površini čestica se formira sloj željene BF faze, koji usporava dalju reakciju jer Fe_2O_3 i Bi_2O_3 moraju da difunduju kroz taj sloj kako bi dalje reagovali. To znači da će sa jedne strane sloja postojati veća količina Fe_2O_3 , a sa druge strane sloja veća količina Bi_2O_3 . Ovakva situacija favorizuje formiranje faza mulitnog ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) i silenitnog tipa ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), kinetički stimulišući nastanak neželjenih faza kao što je prikazano reakcijom na slici 2.20b. Kako su dobijene faze stabilne, jako ih je teško ukloniti i u realnom sistemu zaostaju mulitna zrna u obliku kvadra i delimično amorfna silenitna faza nepravilnog oblika. Uz već pomenutu neravnotežu uzrokovanu prisustvom nečistoća u polaznim reaktantima, jasno je zašto je toliko teško dobiti čist BF ovom metodom.



Slika 2.20. Šema hipotetičkog (a) i realnog (b) reakcionog puta pri sintezi BF reakcijom u čvrstoj fazi [198].

2.3.4 Sinteza iz rastopa soli alkalnih metala

Ova sinteza je slična reakciji u čvrstom stanju, samo što se odvija u prisustvu tečne faze, što ubrzava reakciju formiranja nove faze. Oksidi ili nitrati gvožđa i bizmuta se mešaju u mlinu sa solima alkalnih metala koje su na temperaturi kalcinacije u tečnom obliku (NaCl i Na₂SO₄, NaNO₃) [201,202]. U slučaju NaNO₃, moguće je reakciju izvoditi i na samo 500 °C, što vodi smanjenom formiranju sekundarnih faza. Soli se po završetku sinteze ispiraju vodom. Mana ovog postupka je zaostatak male količine jona alkalnih metala u materijalu koji može imati primetan uticaj na provodljivost i druga električna svojstva.

2.3.5 Mehanohemijaska sinteza

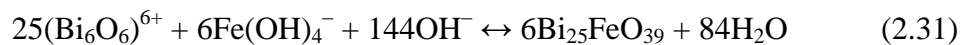
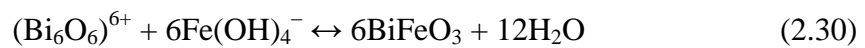
Mehanohemijaska sinteza (mehanička aktivacija) podrazumeva mešanje odgovarajućih količina prahova, najčešće oksida, i njihovo mlevenje u mehanohemijaskim reaktorima (molinovima). Spada u metode fizičke stimulacije hemijskih procesa. Proces aktivacije se ne odvija kroz celu zapreminu materijala koji se tretira kao što je slučaj kod zagrevanja (reakcija u čvrstom stanju), već samo u određenim tačkama. Na mestima kontakta čestica sa materijalom mlina dolazi do impulsnog povišenja temperature, a zatim i do brzog hlađenja. Uz to, specifična površina prahova vremenom raste, uvode se i defekti, što sve za posledicu ima povećanje reaktivnosti prahova i formiranje nove faze [237].

Kako bi se izbeglo unošenje nečistoća u sistem, poželjno je za posude i kuglice mlinova koristiti tvrde materijale kao volfram-karbid, silicijum-nitrid i cirkonijum-oksidi. Prahovi se melju na suvo velikim brzinama, kako bi se unelo što više energije za usitnjavanje čestica. Energija prenesena sistemu se može kontrolisati menjanjem masenog odnosa kuglice-prah, ali i biranjem dimenzija i gustine kuglica. Sprečavanje nastanka mulitne i silenitne faze mehanohemijaskom sintezom je veoma teška ako ne i nemoguća (ovim postupkom je do danas dobijeno najviše 84% BF faze) [200].

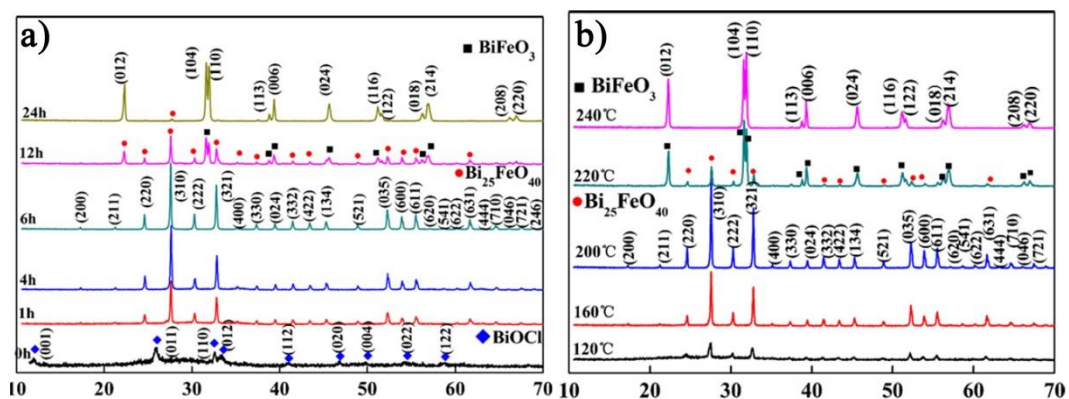
2.3.6 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza se zasniva na rastvaranju slabo rastvornih jedinjenja u uslovima povišene temperature i pritiska, a zatim kristalizacije željenog proizvoda visoke čistoće i kristaliničnosti iz presićenog rastvora. Za sintezu BF se uglavnom polazi od nitrata bizmuta i gvožđa(III) rastvorenih u vodi. Rastvor KOH ili NaOH se dodaje da istaloži hidrokside Fe³⁺ i Bi³⁺ jona. Važno je da se alkalni rastvor dodaje polako uz mešanje ili

ultrazvučni tretman, kako bi brzina rasta kristala bila mala i dobijene čestice što sitnije. Dobijena suspenzija se prenosi u autoklav, gde se zagreva na povišenom pritisku. Za vreme hidrotermalnog tretmana, hidroksidi se rastvaraju i reaguju na relativno niskim temperaturama (150-300 °C) i visokim pritiscima (napon vodene pare na ovim temperaturama varira od 3 do skoro 70 atmosfera) [238], nakon čega se talože iz superzasićenog hidrotermalnog fluida kao oksidne, BF čestice. Nije poznato koje vrste su prisutne u rastvoru niti tačan mehanizam formiranja kristalne faze, ali se pretpostavlja da se bizmut nalazi u obliku $(\text{Bi}_6\text{O}_6)^{6+}$, a gvožđe u obliku $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ jona koji su nestabilni i grade stabilnija jedinjenja prema reakcijama 2.30 i 2.31 [207].



Do rasta kristala dolazi samo u oblasti superzasićenog fluida. Koncentracija KOH, vreme i temperatura (koja direktno utiče i na pritisak) u autoklavu imaju značajan uticaj na evoluciju faza tokom sinteze i njihovom kontrolom se može uticati na fazni sastav i morfologiju dobijenog proizvoda [207,239]. Nakon hlađenja, talog se ispira kako bi se uklonili K^+ i NO_3^- joni i suši. Ovim postupkom moguće je dobiti BF prahove velike čistoće i uniformne veličine i oblika čestica, što je uz uštedu energije radom na niskim temperaturama glavna prednost hidrotermalne sinteze [203].



Slika 2.21. Uticaj vremena (a) i temperature (b) u autoklavu na fazni sastav dobijenog proizvoda pri hidrotermalnoj sintezi BF [207].

U primeru na slici 2.21 se može zapaziti da je moguće dobiti potpuno različite proizvode menjanjem samo jednog parametra. Tako se koristeći 7M rastvor KOH na 200 °C posle 4 ili 6 h dobija čista silenitna $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ faza, dok se nakon 24 h dobija BF. Ako se isti rastvor zagreje na 240 °C, moguće je dobiti čist BF već nakon 6 h.

2.3.7 *Koprecipitacija*

U ovom postupku, rastvor nitrata bizmuta i gvožđa(III) tretira se najčešće rastvorom amonijaka kako bi se istaložili hidroksidi. Kalcinacijom hidroksidnog taloga se dobija BF. Dobijaju se čestice široke raspodele veličina, a posle sinterovanja zrna mikrometarskih veličina, tako da se ovaj postupak ne koristi često. Modifikacijom procesa, gde se pH vrednost održava što nižom kontinualnim ukapavanjem amonijaka i rastvora nitrata u rastvor, može se uticati na homogenu nukleaciju i rast čestica taloga, pa se dobijaju fine čestice [198].

Mikroemulzioni metod je jedan od modifikovanih taložnih postupaka. Vodeni rastvor neorganskih reaktanata se disperguje u nekoj tečnosti koja se ne meša sa vodom. Svaka kap rastvora ovako postaje mikroreaktor za sintezu nanočestica, u kome dolazi do taloženja željenog proizvoda. Kako bi kapi vode bile što sitnije koristi se i neka površinski aktivna supstanca (surfaktant) i podešava se pH vrednost. Ovakva sinteza sprečava preteran rast i aglomeraciju čestica, tako da je idealna za dobijanje nanočestica uske raspodele veličina. Za dobijanje BF je korišćen CTAB (cetil-trimetil-amonijum-bromid) surfaktant u sistemu voda-izooktan-butanol, pri čemu su u vodenoj komponenti odvojeno rastvoreni joni metala i oksalna kiselina. Mešanjem dolazi do spajanja kapi vode u kojima se talože fine čestice bizmut/gvožđe(III)-oksalata koje zatim na povišenoj temperaturi oslobađaju CO₂ uz formiranje BF [219].

2.3.8 *Sonohemijska sinteza*

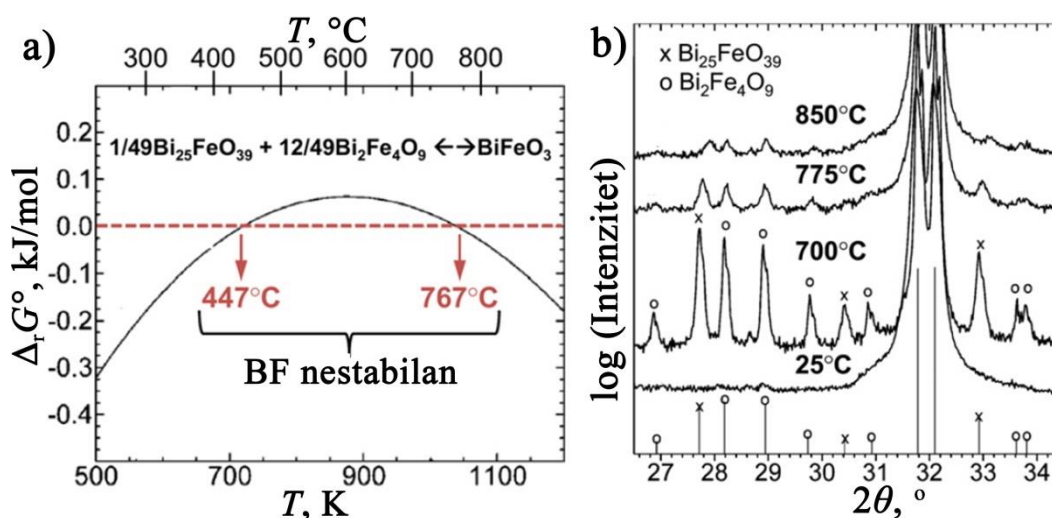
Ovaj postupak se zasniva na tretiranju rastvora koji sadrži nitrata bizmuta i gvožđa(III) ultrazvučnim talasima visoke snage uz dodavanje rastvora amonijaka. Kako se amonijak ukapava postepeno, formiraju se jako male čestice taloga. Ultrazvuk izaziva kontinualno formiranje i rast nanomehurića pare rastvarača u tečnoj fazi. Kada mehurići dostignu kritičnu veličinu, dolazi do njihovog implozivnog kolapsa, i u kratkom vremenskom periodu (10^{-6} s) temperatura dostiže nekoliko hiljada stepeni, što kroz disperziju šalje šok talase toliko brze da se pri sudaranju čestice delimično tope i srastaju [240]. Kako bi se povećala energija uneta u sistem, rastvoru se dodaju rastvarači niske isparljivosti i viskoznosti. Veoma brzo odigravanje reakcije sprečava rast čestica, a sudari često pogoduju formiranju štapićastih nanomaterijala [19,219,241].

2.3.9 Kalcinisanje i sinterovanje

Kod svih do sada ispitanih postupaka sinteze BF dobijaju se prahovi koji u određenoj meri sadrže sekundarne faze. Pokušano je uklanjanje zaostalih sekundarnih faza, sa manje ili više uspeha, izluživanjem u razblaženim mineralnim kiselinama [146,219,242] ili različitim termičkim tretmanima, uključujući naglo hlađenje [32,150,198,242], spark plazma sinterovanje [218], brzo sinterovanje u prisustvu tečne faze [72,243,244], mikrotalasno sinterovanje [245], itd.

Kalcinacija je jako važan proces, gde se kontrolom brzine zagrevanja, maksimalne temperature i vremena zadržavanja na određenoj temperaturi u velikoj meri može uticati na čistoću kristalne faze koja se formira tokom procesa. Postoje tri velika problema u procesu proizvodnje BF keramike iz praha: 1) veoma teško postizanje čistog jednofaznog proizvoda, 2) dobijena keramika najčešće nema dovoljno visoku električnu otpornost, 3) dobijena keramika najčešće nema dovoljno veliku gustinu.

Formiranje nečistoća je uzrokovano visokom isparljivošću bizmuta već na temperaturama iznad 600 °C. Pored ovoga, BF je metastabilan na vazduhu i u opsegu temperatura 447-767 °C dolazi do razlaganja na $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ i $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [46]. Na slici 2.22.a se vidi da je u ovoj oblasti slobodna Gibsova energija formiranja BF pozitivna. Čak i ako se krene od čiste BF faze, doći će do izdvajanja znatnih količina sekundarnih faza, koje se na temperaturama višim od 767 °C lagano gube (slika 2.22.b) [246].



Slika 2.22. a) Temperatura zavisnost slobodne Gibsove energije reakcije formiranja/razgradnje BF [46], b) XRD čistog BF nakon termičkih tretmana na različitim temperaturama [246].

Tokom sinterovanja lako dolazi do redukcije dela Fe^{3+} jona, tako da udeo Fe^{2+} dostiže i preko 50 % ukupnog gvožđa. Ovo pravi veliku prepreku korišćenju BF keramike jer se nestehiometrija gvožđa smatra jednim od glavnih razloga niske električne otpornosti [45]. Sinterovanje u atmosferi bogatoj kiseonikom nije rešilo ovaj problem, jer iako je u ovom slučaju smanjena koncentracije Fe^{2+} i kiseoničnih vakansija, dolazi do formiranja vakansija na mestima Bi^{3+} i Fe^{3+} , koje se mogu jonizovati oslobađajući elektronske šupljine i potencijalno vode do poluprovodničkog ponašanja p-tipa. Uz to je i dalje prisutna nestehiometrija gvožđa usled delimične oksidacije do Fe^{4+} koji i sami predstavljaju šupljine i kompenzuju vakansije na mestu bizmuta kao negativno naelektrisane defekte. Sa druge strane se dokazalo se da sinterovanje u atmosferi azota smanjuje električnu provodljivost. Iako se u inertnoj atmosferi formira određen broj O^{2-} vakansija i Fe^{2+} jona, donorski nivoi koji ovako nastaju su dosta dublji od akceptorskih nivoa koji nastaju u uslovima bogatim kiseonikom (1,9 ili 0,6 eV naspram 0,13 i 0,21 eV), tako da se u inertnim uslovima ne očekuje tako visoka provodljivost kao u oksidacionoj atmosferi [46]. Mana sinterovanja u atmosferi siromašnoj kiseonikom je povišena isparljivost bizmuta usled pomeranja ravnoteže reakcije 2.32 u smeru nastajanja gasovitog BiO i faze mulitnog tipa:



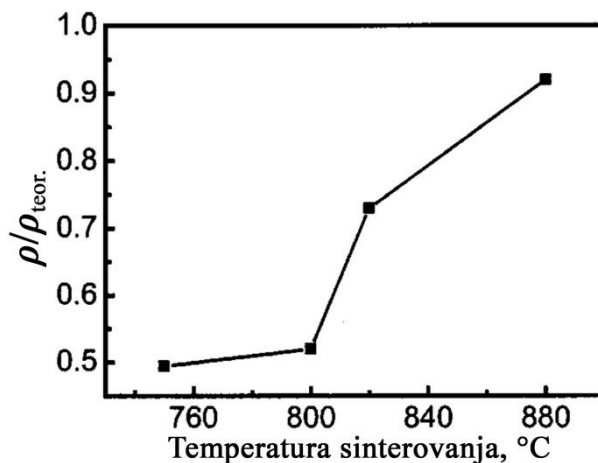
Neki autori međutim izveštavaju da su upravo kiseonične vakansije glavni nosioci naelektrisanja, pri čemu mogu doprineti jonskoj provodljivosti, ali i formirati energetske nivoe u zabranjenoj zoni za aktivirane elektrone [247,63].

Odvijanje reakcije u čvrstom stanju na temperaturama $< 447^\circ\text{C}$ je ekstremno sporo i nemoguće je povećanje gustine. Takođe je veoma teško dostići temperature $> 767^\circ\text{C}$ a da se uzorak bar određeno vreme ne zadrži u nestabilnoj temperaturnoj oblasti, kao i ohladiti uzorak dovoljno brzo da se izbegne ponovno formiranje sekundarnih faza. S druge strane, predugo zadržavanje na temperaturama većim od 767°C povećava količinu bizmuta koji ispari što dovodi do formiranja sekundarnih faza i vakansija. Zbog ovoga je konvencionalnim postupcima sinterovanja veoma teško dostići gustine iznad 90% od teorijske. Ispituju se postupci sinterovanja pomoću nekog postupka koji omogućava veoma kratko zadržavanje na visokim temperaturama i prvi rezultati pokazuju uspehe [19,244]. Čak je moguće preskočiti korak kalcinacije i odmah

dobiti čistofazni materijal, ali tada se proces sinterovanja mora odvijati velikom brzinom i pri specijalnim uslovima.

Spark plazma sinterovanje je postupak gde se uzorak sinteruje kratak vremenski period pri delimičnom vakuumu i pod pritiskom. Gustina od 96 % je dostignuta sinterovanjem BF 10 min na vazдушnom pritisku od 6 Pa i podvrgnutih uniaksijalnom pritisku od 70 MPa na 675-750 °C [218].

Brzim sinterovanjem u prisustvu tečne faze je dobijena BF keramika sa zasićenom feroelektričnom petljom na sobnoj temperaturi. Uzorci su zagrevani i hlađeni veoma velikom brzinom (100 °C/s), što je pomoglo da metastabilna BF faza ne pređe u neku drugu, stabilniju. Kako je temperatura na kratko nadmašila temperaturu topljenja Bi_2O_3 , to je deo proizvoda za vreme sinterovanja u tečnom obliku i prisustvo tečne faze igra važnu ulogu ubrzavajući hemijsku reakciju. Ovakvim termičkim tretmanom se zadržava BF faza koja je nestabilna na nižim temperaturama, pa se dobijaju proizvodi velike čistoće. Tečna faza je takođe važna za povećanje gustine keramike (slika 2.23), tako da je dostignuto čak do 92 % od teorijske gustine [72].



Slika 2.23. Uticaj temperature sinterovanja na relativnu gustinu pri brzom sinterovanju u prisustvu tečne faze [72].

Osim povećane gustine, ovako dobijena BF keramika pokazala je i nisku električnu provodljivost. Objašnjenje niske provodljivosti bi moglo biti to što je formiranje Fe^{2+} jona i vakansija na mestu O^{2-} jona u velikoj meri sprečeno, jer ceo proces traje samo nekoliko minuta [72].

Visoke gustine se mogu postići i sinterovanjem mikrotalasima. Kalcinirani prah BF se presuje u tablete i ubacuje u tigl ispunjen šupljim sferama od Al_2O_3 tako da ga

potpuno okruže. Tretmanom mikrotalasima snage od 3,4 do 4 kW tokom 35 minuta postiže se gustina i do 95 %, a zadržava se čistofazni BF usled brzog i ravnomernog zagrevanja kakvo je nemoguće postići u običnim pećima [245].

2.3.10 Sinteza tankih filmova

Postoje dva pristupa sintezi tankih filmova, a oba mogu obuhvatiti i fizičke i hemijske metode. Postupci „odozdo nagore“ („*bottom-up*“), kojima se obično dobijaju svi nanomaterijali, podrazumevaju građenje iz pojedinačnih gradivnih elemenata (atoma, jona ili molekula), gde se koristi težnja ovih elemenata ka samorasporođivanju (self-assembly) na odgovarajućoj podlozi na osnovu geometrijskih i termodinamičkih ograničenja i ka samoograničavanju veličine zahvaljujući postojanju uslova za veoma brzu nukleaciju. Postupcima „odozgo nadole“ („*top-down*“) se najpre dobijaju mikrostrukturni materijali, a onda se odgovarajućim tretmanima prevode u tanke filmove (nagrivanje i litografija), i ovi postupci su u širokoj upotrebi u industrijskoj proizvodnji [76,77]. U laboratorijskim uslovima se uglavnom vrše „*bottom-up*“ postupci, koji se u osnovi mogu podeliti na postupke iz tečne faze i postupke iz gasovite faze. Nešto više će biti rečeno o postupcima iz tečne faze koji su primenjeni u ovom radu.

2.3.10.1. Hemijska depozicija iz rastvora

Hemijska depozicija iz rastvora (CSD – *chemical solution deposition*) spada u sol-gel procese i najčešće je korišćena metoda za sintezu tankih filmova [56]. Postoji nekoliko osnovnih preduslova koji moraju biti ostvareni kako bi se uspešno napravili tanki filmovi metodama iz tečne faze:

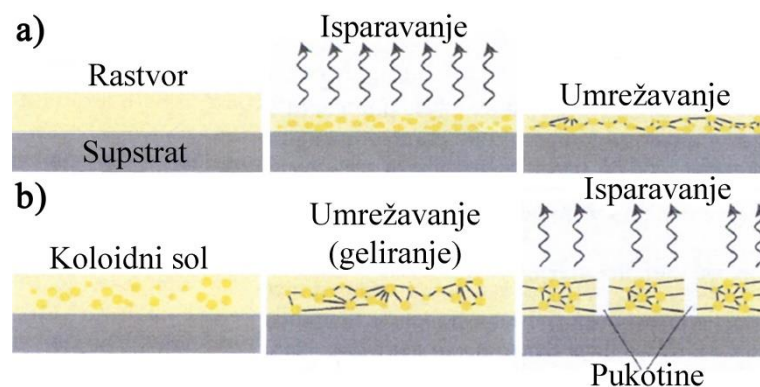
- Odabir rastvarača i reaktanata tako da je rastvorljivost potpuna, dobijeni rastvori dugoročno stabilni i takvi da jedini ostatak nakon termičkog tretmana čine željeni katjoni i kiseonični joni,
- Podešena reologija rastvora (moraju se izbeći brazde ili promene u debljini sloja, ne sme biti prebrzog isušivanja i slično),
- Podešavanje površinskog napona i viskoznosti rastvora, kao i površine supstrata kako bi se omogućilo dobro kvašenje,
- Održavanje homogenosti prekursora tokom celog procesa,

- Odabir termičkog tretmana tako da se izbegne nastanak pukotina ili neujednačenosti sastava,
- Izbegavanje interdifuzije između filma i supstrata ili slojeva različitih tipova filmova,
- Degradacija supstrata tokom procesiranja filma se mora svesti na minimum.

Iz izloženih uslova, jasno je koliko je veliki broj parametara koje je potrebno optimizovati kako bi tanki film bio uspešno sintetisan. Prekursorski sistem čine izvori jona metala, rastvarači i helatirajući (stabilizujući) agensi. Postoji nekoliko tipova prekursorskih sistema hemijske depozicije iz rastvora koji podrazumevaju različite tipove izvora metala i rastvarača: alkoksilni, karboksilatni, vodeni i polimerni [56,248].

Prednost korišćenja alkoksida je dobra rastvorljivost u mnogim rastvaračima i lako uklanjanje organskog dela na povišenoj temperaturi nakon geliranja. Problem je što u prisustvu vlage alkoksidi lako prelaze u hidrokside i ova prevremena hidroliza može izazvati loše nanošenje rastvora. Zato je važan izbor rastvarača, kao i da se sve do procesa nanošenja rastvora na supstrat kontroliše atmosfera, tako da se neželjenom hidrolizom ne dobiju složenije vrste od oligomera, koji su i dalje rastvorni i prekursor je u obliku rastvora ili sola. Nakon nanošenja je poželjno da dođe do hidrolize, a nastale hidroksilne grupe omogućavaju proces kondenzacije tokom koga se formira trodimenzionalna mreža – gel. Kao rastvarači se najčešće koriste bezvodni alkoholi, etarski alkoholi, amini i karboksilne kiseline [248].

Karboksilatni prekursori se dosta koriste zbog niske cene i otpornosti na vlagu. Ovaj proces pravljenja filmova se često naziva i metal-organska dekompozicija (MOD postupak). Kao rastvarač se najčešće koristi neka karboksilna kiselina ili ksilen. Razlika u odnosu na sol-gel proces kod alkoksida je to što ne dolazi do geliranja, već je prvi stupanj po nanošenju rastvora otparavanje rastvarača gde postoji rizik nehomogene kristalizacije. Prednost je što tek nakon ovoga dolazi do umrežavanja, tako da je umanjena mogućnost pojave pukotina (slika 2.24). Zbog naknadne termičke razgradnje, važan je takav izbor prekursora da je sadržaj metala što veći kako bi se izbeglo veliko smanjenje zapremine i pojava pukotina pri termičkom tretmanu [248].



Slika 2.24. Šematsko poređenje procesa u: a) MOD postupku (rastvor karboksilata), i b) sol-gel postupku (rastvor alkoksida) nanošenja tankih filmova [248].

Moguća je i kombinacija ova dva postupka, gde se istovremeno koriste i alkoksidi i karboksilati, ali i SSP (*single source precursor*) pristup, gde se koristi rastvor molekula koji u odgovarajućem odnosu sadrži sve neophodne atome [248].

Vodeni prekursorski sistemi su sve aktuelniji poslednjih godina zbog veće stabilnosti usled neosetljivosti na vlagu i velikih ekonomskih i ekoloških prednosti. Glavne prepreke pri sintezi su teškoće u rastvaranju prekursora, posebno kod jona metala velike valence (zbog brze hidrolize), kao i teškoće u nanošenju homogenih tankih slojeva na uobičajeno hidrofobne supstrate. Joni metala u vodi podležu hidrolizi - bivaju okruženi molekulima vode, pri čemu dolazi i do otpuštanja protona, tako da akva ligandi delom postaju hidroksa, pa čak i oksa ligandi. Stepem hidrolize zavisi od pH vrednosti rastvora, veličine i prirode jona. Hidrolizom i kondenzacijom može doći do formiranja gela (ako su ove reakcije spore) ili oligomera i taloga (ako su brze). Zato je za homogen proizvod poželjno da svi prisutni joni hidrolizuju sličnom brzinom i da su prisutni drugi ligandi koji usporavaju ovu reakciju, a naročito polidentatni ligandi poput limunske kiseline, vinske kiseline, etilendiamintetrasirćetne kiseline (EDTA), acetilacetona. Uz njih, često se dodaju i drugi aditivi, kojima se podešavaju viskoznost i površinski napon, a takođe se supstrat čisti i modifikuje kako bi se učinio što manje hidrofobnim [248].

Polimerni postupci, PAD (*Polymer Assisted Deposition*), se zasnivaju na ideji da stabilni metalni kompleksi ostanu zarobljeni u polimernoj mreži kako bi se sprečila kasnija segregacija. Jedna od popularnih polimernih metoda je Pećini postupak. Kao rastvarač se koristi etilen-glikol, koji sa molekulima karboksilnih kiselina i karboksilata reaguje gradeći estarske veze tokom zagrevanja. Prekidanjem zagrevanja u određenom

trenutku je moguća kontrola viskoznosti, pa i debljine kasnije nanetog filma. Pored etilen-glikola, koriste se i polietilenimin i EDTA. PAD ima prednost u odnosu na ostale postupke pri sintezi složenih oksida jer su prisutni stabilni metalni kompleksi i nema nestehiometrije [248].

Često se koriste i slični postupci koji ne bi direktno mogli da se svrstaju u neku od ovih grupa. Joni metala se mogu uneti u prekursorski rastvor i u obliku nitrata (ostale neorganske soli nisu poželjne zbog teže eliminacije ostatka koji bi mogao uticati na kvalitet filma). Kao rastvarači se najčešće koriste 2-metoksietanol i sirćetna kiselina, a zatim se za uklanjanje kristalne vode ali i kompleksiranje dodaje anhidrid sirćetne kiseline [56]. Kao i kod prethodno opisanih prekursorskih sistema, moguć je i dodatak različitih kompleksanata, polimerizatora ili jedinjenja za podešavanje površinskog napona i reologije.

2.3.10.2. Tehnike deponovanja filmova i kontrola svojstava

Najčešće korišćene tehnike deponovanja tankih filmova su potapanje supstrata (*dip coating*), nakapavanje na rotirajući supstrat (*spin coating*), aerosol deponovanje i štampanje (*ink-jet printing*).

Kod potapanja se supstrat unosi u rastvor prekursora konstantnom brzinom i tamo stoji određeno vreme, a zatim se konstantnom malom brzinom vadi iz rastvora, pri čemu dolazi do deponovanja u tankom sloju pod dejstvom površinskog napona rastvora, a zatim i do isparavanja rastvarača, dok tanak sloj prekursora zaostaje. Važno je da rastvor bude razblažen kako bi debljina nanesenog filma bila tanja od kritične koja dovodi do pucanja [248].

Nanošenje na rotirajući supstrat podrazumeva nakapavanje prekursorskog rastvora na supstrat, raspoređivanje po celoj površini i stanjivanje sloja usled dejstva centrifugalne sile i isparavanja rastvarača. Često je potrebno lagano povećavanje brzine rotiranja tokom procesa kako ne bi došlo do potpunog uklanjanja sa supstrata. Prednost u odnosu na potapanje je što je brzina stanjivanja nezavisna od udaljenosti od centra rotacije (ne računajući malu razliku u brzini otparavanja usled različite brzine kretanja delova daljih od centra) tako da debljina ostaje ista na celoj površini, a zavisi od brzine rotiranja i reoloških svojstava rastvora. Mana ovog postupka je pojava određenih defekata u nekim slučajevima, pa je poželjno da tokom raspoređivanja filma bude potpuno izbegnuto isparavanje što kod većine uređaja nije izvodljivo. Takođe, jako je

teško ovim postupkom izbeći defekte pri dobijanju filmova debljih od nekoliko desetina nanometara, tako da je za to neophodno nanošenje više slojeva, gde se nakon svakog sloja vrši sušenje koje potpuno uklanja organske komponente [56,248]. Faza geliranja takođe ima bitan uticaj na pojavu defekata, tako da predgrevanje supstrata pre nanošenja može znatno umanjiti formiranje defekata [249].

Aerosol depozicija prevazilazi glavni problem nanošenja potapanjem i rotiranjem, a to je neophodnost ravnih supstrata kako bi se dobio ravnomeran sloj. Prekursorski rastvor se prevodi u male kapi aerosola i deponuje se na podlogu bilo kog oblika. Ipak, nedovoljno sitne kapi ili pojava lepljenja između kapi i supstrata može sprečiti dobro pokrivanje manjih udubljenja. Zavisno od temperature i rastojanja od supstrata, stepen transformisanja prekursorog rastvora tokom ovog procesa varira od tipa do tipa aerosol depozicije, tako da do supstrata mogu doći kapi prekursorog rastvora, gelirane čestice prekursora, pare prekursora ili fine čvrste čestice željenog proizvoda. Debljina filma se može kontrolisati različitim trajanjem procesa [248].

U novije vreme se dosta truda ulaže u dobijanje filmova naprednim tehnikama poput mlaznog štampanja (*ink-jet printing*). Ovakve metode imaju veliki potencijal da zamene za sada industrijski najprimenljivije litografske tehnike. Koriste se uređaji slični štampačima koji nanose prekursor na supstrat po odgovarajućem šablonu a zatim ga i suše najčešće primenom UV zračenja. Prednost štampanja je što se mogu nanositi filmovi bilo kog željenog oblika i debljine, a glavna prepreka je dobijanje odgovarajućih i stabilnih rastvora („mastila“) [248].

Elektroforetska depozicija je još jedan od postupaka nanošenja filmova iz tečne faze. Ona podrazumeva kretanje koloidnih čestica suspendovanih u tečnosti pod uticajem električnog polja i deponovanje tih čestica na elektrodu (supstrat) [250].

2.3.10.3. Razgradnja i kristalizacija nanetih amorfnih filmova

Koji god prekursorski sistem bio korišćen za filmove, nakon nanošenja je neophodno sprovesti procese sušenja, tokom koga biva uklonjen zaostali rastvarač, i termičke razgradnje, gde dolazi do razgradnje i prelaska u gasovitu fazu organskih komponenata prekursora, da bi, konačno, amorfni film kristalizacijom prešao u željeni tanki film uređene kristalne strukture.

Zavisno od tipa rastvarača, sušenje se obično izvodi na temperaturama $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termička dekompozicija može obuhvatiti razgradnju različitih organskih komponenti ili

nitrata, ponekad obuhvata oksidaciju, a nekad dekompoziciju na isparljive organske supstance bez sagorevanja (piroliza). Zato se odigrava u nešto širem opsegu temperatura – od 300 do 400 °C, mada su uglavnom svi procesi obavljani do 350 °C. Temperatura kristalizacije zavisi od vrste materijala, ali po pravilu se kod tankih filmova, kao i kod ostalih materijala sa nekom od dimenzija u nanooblasti (i velikom specifičnom površinom), kristalizacija odigrava na 100-300 °C nižoj temperaturi nego što je to neophodno kod keramike. Kristalizacija započinje nukleacijom i zavisno od toga da li se dešava unutar filma ili na kontakutu supstrat-film, razlikuje se homogena nukleacija, koja daje nasumično orijentisana zrna, i heterogena nukleacija, koja daje epitaksijalne filmove sa istovetno orijentisanim zrnima u zavisnosti od orijentacije kristalne rešetke supstrata na koju naležu, pri čemu su zrna uglavnom stubasto poređana, a nekada se formira i monokristal. Izborom temperature je delimično moguće uticati na tip dobijenog filma. Kako je energetska barijera za heterogenu nukleaciju niža od one za homogenu, a porastom temperature opada pogonska sila za nukleaciju, to se većom brzinom zagrevanja i višom temperaturom kristalizacije onemogućava odvijanje homogene nukleacije [56,248].

Važno je sve procese zagrevanja izvoditi postepenim podizanjem temperature i u dovoljno dugom temperaturnom intervalu kako ne bi došlo do naglog oslobađanja gasova i pojave defekata na filmu, i kako bi se u potpunosti uklonile sve neželjene komponente. Kako i sušenje i termička dekompozicija obuhvataju oslobađanje gasovitih produkata, u slučaju višeslojnih filmova je neophodno sprovesti oba ova procesa nakon svakog nanetog sloja kako bi se izbeglo formiranje pukotina i pora.

Veoma je važan izbor supstrata na koji se nanosi određeni materijal. Kristalna orijentacija supstrata je veoma važna ako dolazi do heterogene nukleacije. Strukturna orijentacija ima veoma veliki uticaj na svojstva filma, naročito električna, tako da je kod BF filmova često poželjno nanositi epitaksijalne filmove određene orijentacije [248]. Pri tome je odnos parametara rešetke supstrata i BF još jedna važna stavka o kojoj treba voditi računa zbog strukturnih naprezanja koji se u određenoj meri uvek javljaju u tankim filmovima. Ako koeficijenti termičkog širenja filma i supstrata nisu dovoljno bliski po veličini, lako može doći do pucanja ili odlepljivanja filma tokom zagrevanja pa je neophodno ili koristiti drugačiji supstrat ili naneti međusloj čiji je koeficijent termičkog širenja između njihovih vrednosti. U tu svrhu, koriste se perovskitni supstrati,

ili može biti potrebno na supstrat naneti određeni, najčešće perovskitni, međusloj. Za sintezu BF tankih filmova su najčešće korišćeni Pt/TiO_x/SiO₂/Si, Si, SrTiO₃, SrRuO₃, LaAlO₃, LaNiO₃, DyScO₃ i stakleni supstrati [56,248,251].

2.3.10.4. Metode sinteze iz gasovite faze

Tehnike nanošenja filmova iz gasovite faze obuhvataju fizičke i hemijske metode kod kojih se prekursor prevodi u gasovitu fazu ili u fine nanočestice raspršene u gasovitoj fazi. Mogu se koristiti čvrsti prekursori koji se sastoje od željenog materijala u obliku praha ili keramike, kao i tečni prekursori čija isparenja se usmeravaju na supstrat pri čemu dolazi do sublimacije i agregacije, različitih hemijskih reakcija i kristalizacije željenog materijala. Kako nije neophodno obaviti naknadne termičke tretmane, a temperature koje se dostižu tokom procesa su niže od onih potrebnih za kristalizaciju nakon nanošenja rastvora pri sintezi iz tečne faze, moguće je dobiti jako tanke filmove sa ravnom površinom i sitnim zrnima. Zahvaljujući preciznoj kontroli isparavanja, naročito pri laserskim tehnikama, moguće je dobiti jednoslojne ili višeslojne filmove veoma složene strukture i sastava. Čistoća proizvoda je znatno unapređena, a broj formiranih defekata smanjen. Kako bi došlo do epitaksijalne kristalizacije a ne samo deponovanja amorfno filma, poželjno je da se postupak odvija sporo i da supstrat ima orijentisanu kristalnu strukturu [252,253].

Fizička depozicija iz gasovite faze (PVD – *Physical Vapor Deposition*) čine tehnike gde se film pravi izlaganjem jedne ili više meta sačinjenih od željenog materijala ili njegovih komponenata nekom fizičkom procesu koji vrši dekompoziciju i prevođenje materijala u gasovitu fazu, i nukleaciju i rast tog materijala na supstratu. Tako pulsna laserska depozicija (PLD – *Pulsed Laser Deposition*) za ovo koristi fokusirani pulsni laserski snop, magnetronska atomizacija plazmu, dok epitaksija molekulskim snopom (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) podrazumeva termičko prevođenje većeg broja materijala u gasovitu fazu i njihov transport kroz vakuum u obliku odvojenih molekulskih snopova, koji se preklapaju tek pred samim supstratom i bivaju deponovani bez hemijske reakcije [252,253].

U procesu hemijske depozicije iz gasovite faze (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) se jedan ili više isparljivih prekursora transportuje u gasovitom stanju do supstrata, a tek tu dolazi do razgradnje prekursora ili neke druge hemijske reakcije, čime se formira željeno jedinjenje. Stehiometrijski odnos reaktanata se podešava na osnovu

napona njihove pare i brzine sublimacije pojedinih oksida na temperaturi reakcije, tako da je za željeni odnos jona 1:1 u proizvodu nekad neophodno uneti nekoliko puta više tog jona u prekursoru [56,100].

Pomenuti postupci su, i pored svih prednosti, dosta složeni i zahtevaju skupe uređaje i funkcionisanje, zbog čega se i pored lošijeg kvaliteta proizvoda pretežno radi postupcima iz rastvora.

Svi navedeni postupci sinteze tankih filmova su široko ispitivani i za sintezu tankih filmova bizmut-ferita, a najčešće korišćene metode su pulsna laserska depozicija [62,171,251,254-256], radio-frekventno magnetronsko jonsko raspršivanje [74,257,258] i hemijska depozicija iz rastvora [259-267], koji svi spadaju u „*bottom-up*“ postupke.

2.3.11 Sinteza ostalih BF nanomaterijala

Nanočestice BF se najčešće sintetišu nekim oblikom sol-gel postupka [84,86-91,105,268] ili hidrotermalnom metodom [101,107], kako bi se maksimalno snizila temperatura neophodna za kristalizaciju.

Sinteza jednodimenzionalnih BF nanomaterijala se, kao i kod nanoprahova, vrši modifikovanim oblikom sol-gel postupka. Jedna od mogućnosti je potapanje ploče od aluminijum-oksida sa cevastim porama u rastvor (koloidnu disperziju) koji sadrži Fe^{3+} i Bi^{3+} jone, gde dejstvom kapilarnih sila dolazi do punjenja kanala, geliranja i kristalizacije, a zatim se Al_2O_3 uklanja dejstvom rastvora NaOH ili neke mineralne kiseline [82,92,96,102,269]. Drugi način je elektrospining rastvora soli bizmuta i gvožđa sa nekim polimerom, gde električna sila izvlači naelektrisane niti polimera kroz uzan otvor [82,97].

Dvodimenzionalne i trodimenzionalne BF strukture se najčešće sintetišu hidrotermalnom ili nekom drugom kristalizacionom metodom jer je neophodna kontrola oblika čestica.

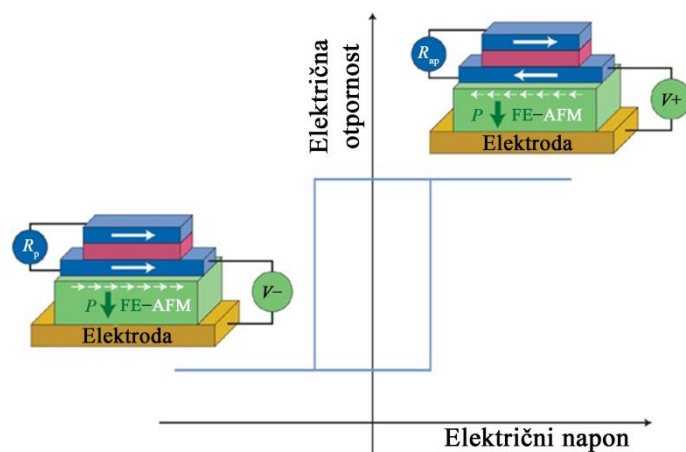
2.4 Primena materijala na bazi bizmut-ferita

Remanentna polarizacija BF je veoma velika: oko $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ duž [111] pravca. Ovo je najviša polarizacija kod svih perovskitnih feroelektrika, dva puta veća nego kod olovo cirkonata-titanata (PZT), koji spada u najkorišćenije feroelektrike i piezoelektrike (pre svega u kondenzatorima i zvučnim aktuatorima). Veliku mogućnost primene bi tako BF

materijali, koji su bez primećenih opasnosti po zdravlje i životnu sredinu, mogli naći zamenjujući slične materijale koje sadrže toksično olovo [51]. Piezoelektrični koeficijent čistog BF je mali, ali mešanje sa tetragonalnim feroelektrikom kao što je PbTiO_3 vodi do pojave morfotropne fazne granice, i sa 30 mol % PbTiO_3 piezoelektrična konstanta postaje jednaka onoj kod PZT relaksora, pri čemu je nekoliko puta snižena količina olova u proizvodu [51].

Primena multiferoika i magnetoelektrika je još uvek u fazi istraživanja. Otkriće „džinovske“ i „kolosalne“ magnetootpornosti, gde magnetno polje izaziva velike promene u provodljivosti posebno je važno. Već se proizvode senzori, glave čitača i memorije zasnovane na ovim pojavama. Ispituju se i takozvani magnetni ventili, koji bi dozvoljavali električnoj struji da prođe samo ako su feromagnetni slojevi orijentisani od strane magnetnog polja, ili spinski tranzistori, kod kojih su struje kontrolisane magnetnim, a ne električnim poljem [21]. Iako višestruko povećanje kapaciteta memorijskih uređaja kod kojih bi se podaci skladištili i u magnetnom i u električnom uređenju zvuči primamljivo, najverovatnije je da ovakvo kodiranje neizvodljivo zbog međusobne uslovljenosti električnih i magnetnih fenomena. To se može objasniti na primeru BF, gde se spontana polarizacija javlja duž [111] pravaca, dok se magnetni momenti nalaze u (111) ravnima, kao što je prikazano na slici 2.4. Promenom smera feroelektričnih domena menjaju se i magnetni, i obrnuto. Ovo znači da su električno i magnetno uređenje zavisni jedno od drugog i da ne može doći do povećanja ukupnog kapaciteta memorije. Ipak, postoje značajne prednosti dvostrukog beleženja podataka. Električno polje, koje je lako generisati čak i u malim oblastima, je dosta pogodnije za ispisivanje memorija od magnetnog polja, dok je znatno jednostavnije čitati memorije magnetnim poljem [16]. Primenom magnetoelektrika, čitav postupak se pojednostavljuje i upotreba V-MRAM (voltažno kontrolisanih magnetnih memorija) može znatno da smanji potrošnju energije u poređenju sa sadašnjim MRAM kontrolisanih spin-polarišućom strujom [41]. Postoje i mnoge druge značajne primene multiferoika u aktuatorima (pretvaraju električnu energiju u mehanički obrtni momenat) [270], transduktorima (pretvaraju jedan oblik energije u drugi) [271], filterima, atenuatorima (uređaji koji smanjuju snagu signala) [271], uređajima za satelitsku komunikaciju, stalnim magnetima [212], za koje je i BF potencijalni kandidat.

BF, a naročito u obliku tankih filmova, se zbog feroelektričnih i slabo feromagnetnih svojstava smatra dobrim kandidatom za feroelektrične (FeRAM), magnetootporne (MRAM) i, zahvaljujući velikim promjenama električne otpornosti pri izloženosti pulsirajućem električnom naponu, otporne (RRAM) postojeće memorije [113,272,273]. Kako je BF multiferoik i ispoljava linearni magnetoelektrični efekat, gde primenjeno magnetno polje indukuje slab feromagnetizam i veliko povećanje polarizacije, postoji potencijal za primenu u magnetoelektričnim memorijama (MERAM), koji trenutno sprečavaju problemi sa čitanjem antiferomagnetnih domena [21]. Ovo je možda moguće prebroditi izmenschkim efektom, koji predstavlja magnetnu interakciju između spinova površinskog sloja feroelektričnog antiferomagneta (FE-AFM) i tankog feromagnetnog (FM) sloja vezanog za njega i menja histerezisnu petlju FM sloja, što je moguće registrovati [51]. Šema magnetoelektrične memorije bazirane na BF je prikazana na slici 2.25. FE-AFM sloj BF predstavljen je zelenom bojom. Između njega i plavog FM sloja se javlja pomenuti izmenschki efekat. Tunelujućii granični sloj između dva FM sloja omogućava dva otporna stanja [51].



Slika 2.25. Šema magnetoelektričnog memorijskog uređaja zasnovanog na BF [51].

BF bi se mogao koristiti i kao granični sloj u spintroničnim uređajima (kovanica nastala od *spin transport electronics*; zasnivaju se na povezanosti spina i naelektrisanja elektrona i mogu naći primenu u laserima i tranzistorima). Sloj BF između dva feromagnetna materijala rezultira tunelujućom magnetootpornošću. Kako je BF i feroelektričan, mogli bi se praviti tunelujućii kontakti kod kojih feroelektrično stanje kontroliše feromagnetne elektrode [41,51]. Feroelektrični tunljućii kontakti pokazuju pomporničko (memristorsko – *memory resistor*) ponašanje (električna otpornost je zavisna od istorije struje koja je kroz njih prethodno prošla) [50].

Multiferoici su zanimljivi i zbog specifičnih optičkih svojstava. BF ima potencijal kao optički materijal sa visokim indeksom refrakcije i relativno malom širinom zabranjene zone [274]. S obzirom da je optička osa definisana pravcem feroelektrične polarizacije, moguće je menjati indeks refrakcije električnim poljem i predloženi su rezonatori i modulatori koji bi radili na tom principu. U dopiranim BF filmovima je zabeleženo i prisustvo fenomena magnetohromizma i elektrochromizma, gde dolazi do promene apsorpcije svetlosti u prisustvu magnetnog ili električnog polja [50].

BF nalazi primenu i nezavisno od multiferoičnih svojstava. Ispituje se kao tamnocrveni pigment niske toksičnosti za plastične materijale [276]. Zahvaljujući odgovarajućem energetskom procepu, BF je, najčešće kao nanomaterijal ili u obliku neke vrste kompozitnog materijala, ispitivan kao katalizator [213,244], fotokatalizator [203,276,277], materijal za detektore infracrvenog zračenja, optoelektronske uređaje i solarne ćelije [49,275,278]. U BF tankim filmovima je primećen efekat pamćenja oblika, veći nego kod nekih legura [279], ali i antibakterijska aktivnost [280].

Prisustvo piezoelektričnih svojstava (i do 4 puta viši piezoelektrični odgovor na morfotropnoj granici faza nego kod PZT, koji je najčešće korišćen piezoelektrični materijal) [50] daje mogućnost za ispitivanje BF materijala i u iskorišćavaju drugih oblika energije iz okruženja osim solarne (energiju vetra, vibracije izazvane, na primer, koraćanjem ljudi po nekoj podlozi, toplotnu energiju, zvuk) – tzv. „sakupljanje“ energije (*energy harvesting*) [281]. Trenutno su ovako izražena piezoelektrična svojstva izmerena samo u BF filmovima pa su, iako visoke u odnosu na dimenzije, apsolutne vrednosti izazvanih napona veoma niske, što primenu ograničava na nanouređaje [50].

U sastavu tečnih kristala, moguća je primena BF u izradi prilagodljivih sočiva, modulatora, displeja i drugih elektrooptičkih uređaja [195].

I sekundarne faze koje se uobičajeno dobijaju pri sintezi BF imaju dosta mogućih primena u tehnologiji. Silenitna faza pokazuje fotorefraktivnost, optičku aktivnost, fotoprovodljivost, povećanu brzinu prostiranja ultrazvuka, što ima potencijalnu primenu za elektrooptičke i akustične uređaje i piezotehniku. Multitna faza je dobar katalizator za oksidaciju NH_3 do NO i potencijalni poluprovodnički senzor za gasove [239].

3. Eksperimentalni deo

Prahovi bizmut-ferita ili supstituisanog bizmut-ferita dobijeni su metodom autosagorevanja i niskotemperaturnom hemijskom metodom iz rastvora uz primenu nekoliko organskih jedinjenja kao goriva ili kompleksirajućih agenasa. Prahovi su zatim kalcinirani, presovani i dobijene tablete sinterovane. Tanki filmovi na bazi bizmut-ferita su pravljani hemijskom depozicijom iz rastvora u više slojeva. Svaki sloj je zasebno sušen, a nakon nanošenja poslednjeg sloja filmovi su termički tretirani.

Nakon sinteze i pripreme izvršena je karakterizacija dobijenih prahova, keramike i tankih filmova. Priroda zaostalih organskih jedinjenja u prekursorskim prahovima određivana je infracrvenom spektroskopijom. Ukupan sadržaj zaostale vode i organskih jedinjenja procenjen je iz rezultata diferencijalno-termijske analize sa termogravimetrijom. Ova merenja su uz dilatometrijsku analizu i termomikroskopiju dala značajne podatke o temperaturi kristalizacije BiFeO_3 faze i procesu densifikacije keramike. Kontrolisana je specifična površina i raspodela veličina čestica u uzorcima kalcinisanog praha kako bi se odabrala optimalna sinteza i tretman u cilju dobijanja materijala sa uniformnim česticama i zrnima, što veće gustine. Fazni sastav je ispitivan rendgenskom difrakcijom X-zraka, a rezultati su upotpunjeni i Raman analizom. Morfologija prekursorskih i kalciniranih prahova, kao i mikrostruktura keramike i filmova (na slobodnoj površini i na prelomu) ispitivana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Glavni cilj istraživanja je dobijanje materijala sa što manjim česticama ili dovoljno modifikovanom kristalnom strukturom koji dovoljno menjaju strukturu magnetnih momenata da se u tipično antiferomagnetnom BiFeO_3 ispolje feromagnetna svojstva, ali i istovremeno postizanje što veće gustine i električne otpornosti kako bi se omogućila feroelektrična svojstva. Dielektrična, feroelektrična, impedans i magnetna merenja su sprovedena kako bi se utvrdilo da li se dobijeni materijali zaista mogu svrstati u multiferoične materijale i postoji li realna mogućnost za njihovu primenu.

3.1 Sinteza

Prekursorski prahovi BF dobijeni su hemijskim metodama: autosagorevanjem iz rastvora i niskotemperaturnom metodom. Korišćena jedinjenja su: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9 %), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9 %), NH_3 (Lach Ner, 25 %), HNO_3 (65 %), limunska kiselina (Carlo Erba, 99,5-100,5 %), saharoza (Alfa Aesar, 99 %), glicin (Sigma-Aldrich, 99 %), oksalildihidrazid (Alfa Aesar, 98 %), urea (Riedel-de Haen, 99,0-100,5 %), vinska kiselina (Saphoma, 99,9 %) i oksalna kiselina (VWR International, 100,1 %). Kao izvor dopirajućih jona korišćena su sledeća jedinjenja: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,8 %), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9 %), KNO_3 (Merck, 99 %), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Moss & Hemoss, 99-103 %), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (Centrohem, 99 %), $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,995 %) i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,9985 %).

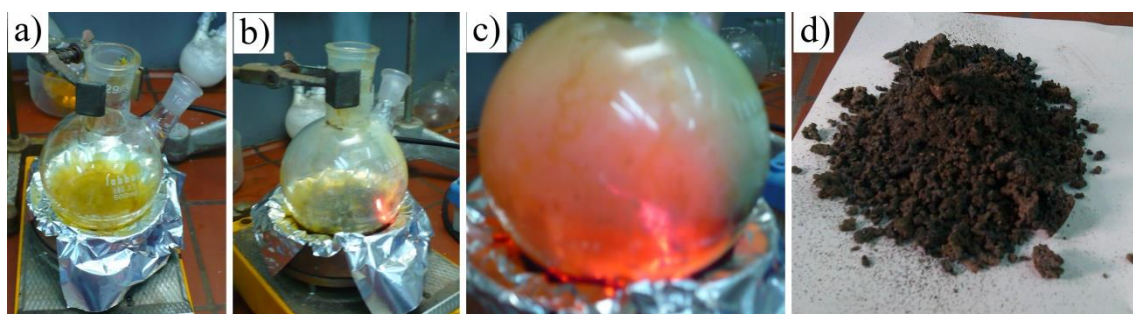
Gvožđe(III)-nitrat i odgovarajuće organsko jedinjenje (gorivo/kompleksirajući agens) su rastvoreni u minimalnoj količini vode. Pri rastvaranju nitrata bizmuta u vodi dolazi do hidrolize i nastaje nerastvorni $\text{Bi}_2\text{O}_3 \times \text{N}_2\text{O}_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$.³⁹ Zbog ovoga je $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ rastvoren u minimalnoj količini 3M HNO_3 . Hemikalije korišćene za dopiranje su rastvarane zajedno sa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ili $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Rastvori nitrata su pomešani i u dobijeni bistri, blago žuti rastvor je lagano ukapavan rastvor goriva/kompleksirajućeg agensa. Dobijeni rastvor je uparavan uz mešanje nekoliko sati na 70-90 °C do prelaska u gel (slika 3.1a). Nakon formiranja gela, temperatura je povišena na 150-300 °C, što je dovelo do inicijacije reakcije autosagorevanja (slika 3.1b). U narednih nekoliko sekundi do nekoliko desetina sekundi odigrale su se brze reakcije, manje ili više burne (tinjajuće ili sa pojavom plamena). Tokom reakcija se oslobađa velika količina gasova, pa je izlazni proizvod veoma voluminozan i velike specifične površine (slika 3.1c). U slučaju niskotemperaturnog postupka, gel je osušen bez odvijanja reakcija sagorevanja, a suvi ostatak je sprušen. Ovako dobijeni prahovi se u daljem tekstu nazivaju prekursorski prahovi.

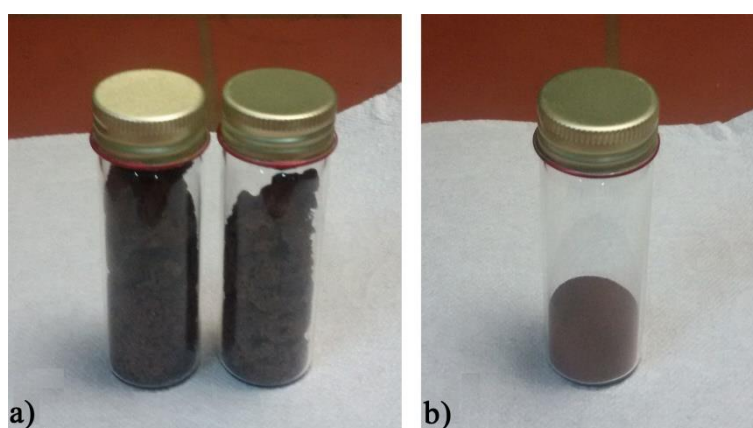
Autosagorevanje je rađeno sa pet različitih goriva: limunskom kiselinom ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$), saharozom ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), ureom (CON_2H_4)⁷, glicinom ($\text{C}_2\text{O}_2\text{NH}_5$) i

⁷ Dve ispitivane metode nisu dovoljno različite da bi se u svim slučajevima mogle jasno razgraničiti. Tako pri autosagorevanju sa ureom ne dolazi do tipičnog sagorevanja već se samo oslobađaju gasovi i proces je na prelazu između niskotemperaturnog i autosagorevanja.

oksalildihidrazidom ($C_2O_2N_4H_6$, ODH). Ispitivani su različiti odnosi G/O, računati na način opisan u poglavlju 2.3.2. Velike su razlike u odvijanju sinteze autosagorevanja sa različitim gorivima. Limunska kiselina je dala izrazito burnu i brzu reakciju (dodat je i amonijak da inicira sagorevanje do pH vrednosti 6-7) koja se odigrava u trenu i proizvodi bljesak svetlosti. Glicin je takođe sagoreo dosta burno (za nekoliko sekundi) dajući voluminozan proizvod, čiji veliki deo biva izgubljen u atmosferi (50-70 %) zbog intenzivnosti sagorevanja. Usitnjavanjem u avanu se zapremina smanjuje nekoliko puta (slika 3.2). Sagorevanje oksalildihidrazida je trajalo nekoliko desetina sekundi uz oslobađanje velike količine belog dima, pri čemu značajan deo praha (do 30 %) biva izgubljen. Saharoza (uz dodatak NH_3 do neutralnog pH) i urea podlegle su veoma sporom sagorevanju i reakcija je više puta sama od sebe prekinuta i ponovo započeta pa je trajala više minuta. Oslobađene su velike količine dima, ali gubici proizvoda su veoma mali (manje od 10 %). Prekursorski prah je znatno manje zapremine nego u prethodnim postupcima i teže ga je usitniti. Svi dobijeni prahovi su tamnocrvene boje.



Slika 3.1. Faze u sintezi autosagorevanjem: a) geliranje, b) iniciranje autosagorevanja, c) reakcija, d) voluminozni proizvod.



Slika 3.2. Prekursorski prah BF glicin odmah nakon sinteze (a) i posle usitnjavanja u avanu (b).

Niskotemperaturni postupak je rađen sa limunskom⁸, vinskom ($C_4H_6O_6$) i oksalnom ($C_2O_4H_2 \times 2H_2O$) kiselinom, kao i bez primene kompleksirajućeg sredstva (što se ponekad naziva i hidroevaporaciona metoda). Ovako dobijeni prekursorski prahovi su lepljivi i sa приметnim zaostatkom organskih jedinjenja. Boja se kreće od belo-žute do crveno-oker, a nakon termičkog tretmana su uz veliko smanjenje mase (i do 50 %) dobijeni BF prahovi uobičajene, tamne, braon-narandžaste boje. Prinos je blizak teorijskom.

Kako bi se jednostavnije predstavljali, uzorci prahova i keramike će biti imenovani na osnovu goriva odnosno kompleksirajućeg agensa pomoću kojih su dobijeni: BF limunska, BF saharoza, BF urea, BF glicin, BF ODH, BF limunska.n⁹, BF vinska, BF oksalna i BF hidro.

Sastav prekursorskih prahova je ispitivan, a onda su, ukoliko je to bilo potrebno, kalcinисani na različitim temperaturama brzinom zagrevanja od 5 °C/min i na željenoj temperaturi zadržani 2 h. Ovako dobijeni kalcinисani prahovi su dalje ispitivani, a korišćeni su i za procesiranje keramičkih materijala. Određena količina praha je uniaksijalno presovana u valjkaste uzorke na pritiscima 150-300 MPa. Ovako dobijeni uzorci sinterovani su na sledeći način. Ispresovani uzorci su položeni na malu količinu odgovarajućeg praha bizmut-ferita kako bi se sprečio direktan kontakt sa podlogom od $\alpha-Al_2O_3$ i smanjila verovatnoća formiranja sekundarnih faza. Pored uzorka je na pločicu stavlјena i mala količina praha Bi_2O_3 , čija je uloga stvaranje atmosfere bogate bizmutom, kako bi se što više smanјilo otparavanje Bi_2O_3 iz uzorka i formiranje vakansija u strukturi. Pločica je potom pokloplјena lađicom od $\alpha-Al_2O_3$, i njihov dobar kontakt je ostvaren pastom načinjenom od praha $\alpha-Al_2O_3$ fine granulacije i vode koja nakon sušenјa u potpunosti zatvara prostor i omogućava sinterovanje uz minimalno isparavanje bizmuta. Uzorci su zatim sinterovani u cevnoj peći prethodno zagreјanoј na 780-840 °C i nakon 30 min – 2 h izvađeni su direktno na sobnu temperaturu kako bi se smanјilo vreme provedeno u temperaturnom opsegu 447-767 °C koji pogoduje formiranјu sekundarnih faza.

⁸ Budući da ne sadrži amino grupe, limunska kiselina bez prisustva amonijaka ne može da inicira reakciju sagorevanja, i tada ima samo ulogu kompleksirajućeg agensa [229], pa se postupak odvija kao uobičajen niskotemperaturni.

⁹ Dodatak „n“ u oznaci materijala označava da se radi o niskotemperaturno dobijenom uzorku.

Tanki filmovi su pravljani hemijskom metodom iz rastvora. Sastav rastvora je određivan metodom probe i greške, gde se težilo dobijanju stabilnih rastvora koji se nekoliko meseci ne menjaju i ne formiraju talog, a pri tome lepo pokrivaju čitavu površinu supstrata i nakon sušenja filmovi ostaju sjajni i bez vidljivih defekata. Sledeći način je odabran kao optimalan.

0,4 M rastvori nitrata bizmuta i gvožđa(III) su napravljeni u smeši 2-etoksietanola i sirćetne kiseline (u zapreminskom odnosu 6:1). Kao izvor dopirajućih jona, zajedno sa njima su rastvarani $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,8 %), $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (Sigma-Aldrich, 70 % rastvor u 1-propanolu), $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (Sigma Aldrich, 97 %), $Sr(NO_3)_2$ (Carlo Erba, 99,6 %). U maloj količini su dodati dietanolamin (Alfa Aesar, 99 %), deterdžent i acetalacetone (Alfa Aesar, 99 %) kako bi se podesila viskoznost, površinski napon i reologija rastvora u cilju što ravnomernijeg nanošenja i boljeg prijanjanja na supstrat. Kako bi se kompenzovao gubitak Bi usled isparavanja na povišenim temperaturama, $Bi(NO_3)_3$ je u oba slučaja dodat u višku od 5%. Ovako dobijeni rastvori su mešani 30 minuta na sobnoj temperaturi u čaši zatvorenoj parafinskim filmom (PARAFILM „M“, Pechiney Plastic Packaging) kako ne bi došlo do promena sastava usled isparavanja. Eventualno upale čestice prašine ili zaostao/formiran talog su uklonjeni filtriranjem kroz filter finoće 0,2 μm . Pre svakog nanošenja rastvori su mešani 30 minuta da bi se postigla što veća homogenost sistema.

Za različite tipove karakterizacije, tanki filmovi su nanošeni na različite supstrate. Na supstratima od silicijuma je ispitivano nanošenje rastvora i uticaj termičkog tretmana na fazni sastav i mikrostrukturu filmova. Kada su odabrani optimalni postupci sinteze, rastvori su nanoseni na Pt/TiO₂/SiO₂/Si supstrate koji su pogodniji za perovskitne materijale, jer zahvaljujući sličnim parametrima jedinične ćelije u orijentisanim oksidnim slojevima mogu olakšati kristalizaciju orijentisanih oksidnih filmova, što daje doprinos električnoj polarizaciji, a zahvaljujući površinskom sloju platine omogućavaju izvođenje električnih merenja.

Sa supstrata je neophodno ukloniti nečistoće i pripremiti njihovu površinu za nanošenje. Oksidacija spoljašnjeg sloja silicijuma kod Si podloga može povećati interakciju sa rastvorom i kvašenje podloge. Zato su supstrati potapani na 3 minuta u hrom-sumpornu kiselinu, zatim isprani u vodi, potopljeni na 10 minuta u aceton zagrejan na 50 °C, i na kraju potopljeni na 3 minuta u metanol, odakle su izvađeni ispod

mlaza metanola kako bi se sprečila adsorpcija prisutnih nečistoća sa površine. Supstrati su zatim osušeni, i na njih je u narednih 15 minuta nanesen prvi sloj filma. U slučaju Pt/TiO₂/SiO₂/Si supstrata, odmah nakon nanošenja je sa malog dela uklonjen film pomoću papira natopljenog metanolom kako bi bilo moguće ostvariti kontakt elektrode uređaja za merenje sa Pt slojem, i to je ponavljano nakon svakog nanetog sloja.

Slojevi filma su nanošeni kapanjem na rotirajuću površinu supstrata (*spin coating*) brzinom rotacije od 3000 obrtaja/min u trajanju od 35 s (ubrzavanje traje 20 s). Svaki sloj je termički tretiran 15 minuta na 350 °C pri brzini zagrevanja od 5 °C/min kako bi se razgradili prisutni nitrati i organska jedinjenja. Nakon 4 nanesena sloja, filmovi su termički tretirani 20 minuta na 550 °C pri brzini zagrevanja od 5 °C/min.

3.2 Metode

Prahovi su nakon sinteze i opet nakon kalcinacije mleveni ručno u ahatnom avanu i presovani na uniaksialnoj presi. Gustina presovanih uzoraka i keramike je određivana merenjem mase i dimenzija. Teorijska gustina BiFeO₃ (8,35 g/cm³ prema JCPDS kartici 74-2016) je izračunata na osnovu parametara kristalne rešetke proračunatih na osnovu XRD analize i atomskih masa odgovarajućih atoma.

BET (Brunauer-Emmett-Teller) specifična površina prahova je određivana na uređaju Micromeritics Gemini 2360. Veličina primarnih čestica je računata uz pretpostavku o sferičnim monodisperznim česticama. Raspodela veličine čestica prahova je određena laserskom difrakcijom pomoću uređaja Coulter LS Particle Size Analyzer 230 i Microtrac S3500 Particle Size Analyzer. Merenja su vršena u suspenziji u izopropanolu.

Kako bi se definisala priroda grupa i jedinjenja zaostalih u prekursorskim prahovima nakon reakcije autosagorevanja, primenjena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovim (Fourier) transformacijama (FT-IR) na uređaju Bruker Equinox-55 u opsegu talasnih brojeva 400-4000 cm⁻¹. Uzorci su pripremani KBr metodom, sa masenim odnosom uzorak/KBr od 1/100.

Diferencijalno-termijska analiza/diferencijalno-skenirajuća kalorimetrija je u sprezi sa termogravimetrijskom analizom (DTA/DSC-TG) izvođena na uređajima SETARAM Labsys TG-DTA/DSC system i TG-DTA, NETZSCH STA 409 C/CD, NETZSCH-Gerätebau GmbH, povezanim sa kvadrupolnim masenim spektrometrom (QMD 300

Thermostar, Balzers Instruments) što omogućava EGA/MS analizu (Evolved Gas Analysis/Mass spectrometry), koja služi kao pomoć pri određivanju odlazećih molekulskih grupa. Uzorci prekursorskih prahova su zagrevani brzinom 10 °C/min u tigli od α -Al₂O₃ u atmosferi vazduha. Rad u atmosferi vazduha je onemogućio praćenje oslobođenih molekula O₂ i N₂, pa oni nisu razmatrani.

Dilatometrijska analiza presovanih prahova je rađena na dilatometru Linseis, model 4L70-2000. Ispitivana je promena dimenzija kompakta praha dobijenog pod pritiskom od 100 MPa pri zagrevanju do 830 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C/min kao pomoć pri odabiru optimalnog termičkog tretmana.

Rendgenska difrakciona analiza rađena je na difraktometrima Philips PW-1710, Bruker AXS D8, i PANalytical diffractometer X'Pert PRO MPD uz korišćenje cevi sa bakarnom anodom ($\lambda_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) i Ni filterom za eliminaciju K β zračenja. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi u opsezima uglova 2θ od 20-60° ili 20-80 ° sa korakom od 0.13-1 °/min. Na osnovu dobijenih difraktograma procenjena je čistoća dobijenih prahova i pomoću Šererove (Paul Scherrer) jednačine ($d = K\lambda/\beta\cos\theta$, gde je K faktor oblika i iznosi 0,89; λ je talasna dužina korišćenog zračenja; β je širina pika na osnovu koga se računa veličina kristalita na poluvisini u radijanima; θ je Bragov ugao na kome se taj pik javlja) je računata prosečna veličina kristalita. Za odabrane uzorke praha i keramike je korišćenjem FullProf softvera urađeno Ritvald (Rietveld) utičnjavanje na osnovu koga je računat fazni sastav, parametri i zapremina rešetke, veličina kristalita i strukturni naponi.

Mikro-Raman spektri su određeni konfiguracijom pozadinskog rasejanja koristeći Jobin Yvon T64000 i TriVista 557 spektrometre opremljene CCD detektorom uz hlađenje tečnim azotom. Kao pobuđujući izvor je korišćena laserska linija jona argona (Ar⁺) talasne dužine $\lambda = 514,4 \text{ nm}$ sa ulaznom snagom lasera manjom od 60 mW, kako bi se umanjio efekat zagrevanja, a merenja su izvođena na sobnoj temperaturi.

Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS) je rađena na spektrometru UNI-SPECS UHV System na pritisku ispod 10⁻⁷ Pa. Korišćena je Mg K α linija ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$), dok je energija analizatora podešena na 10 eV kako bi se odredio sadržaj dvovalentnih i trovalentnih vrsta gvožđa u uzorcima. Neelastični pozadinski Bi f₄, Fe 2p i O 1s

elektronski spektri su odstranjeni Širlijevom (Shirley) metodom. Atomi sastav uzoraka keramike je određen sa tačnošću od $\pm 5\%$ iz relativnog odnosa površina zahvaćenih pikovima uz korekciju Skofildovim (Scofield) faktorima za svaki element [282]. Vrednosti vezujućih energija su utučnjene fiksiranjem pika C 1s na vrednost 285,0 eV. Spektri su fitovani višestrukim Vojtovim (Voigt) profilima bez postavke graničnih faktora.

Mikrostrukturna analiza prahova i keramike je rađena na skenirajućim elektronskim mikroskopima (SEM) modela VEGA TS 5130MM Tescan i JEOL JSM 7600F pomoću detektora sekundarnih elektrona (SE). Kako bi se jasnije identifikovale pojedine faze, upotrebljavan je detektor povratno rasejanih elektrona (BSE), dok je za utvrđivanje atomskog sastava korišćena energetska disperziona spektroskopija X-zraka (EDS) pomoću uređaja tipa INCAPentaFET-x3, OXFORD Instruments. Kako je za ove analize neophodno dobro odvođenje elektrona sa površine odnosno visoka električna provodljivost, na uzorke je prethodno naparen tanak sloj (nekoliko nanometara) zlata. Prahovi su pre naparavanja na nosače nanaseni nakapavanjem i sušenjem suspenzija tih prahova u etanolu. Posmatrana je netretirana (slobodna) površina, polirana površina i površina preloma uzoraka keramike. Poliranje je rađeno na seriji silicijum-karbidnih hartija rastuće finoće, a na zatim na tkanini za poliranje uz korišćenje dijamantskih pasti rastuće finoće.

Kako bi se jasnije definisala mikrostruktura polirane površine (otvaranje površine), uzorci su tretirani na povišenoj temperaturi ili dejstvom kiselina – termičko i hemijsko nagrivanje. Termičko nagrivanje je tretman uzorka na temperaturi od nekoliko desetina stepeni nižoj od temperature sinterovanja, pri čemu dolazi do topljenja granica zrna, koje imaju nižu temperaturu topljenja zbog defektnosti, usled čega postaju jasnije istaknute. Termičko nagrivanje poliranih uzoraka BiFeO_3 keramike je izvođeno na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 15 i 30 min. Hemijsko nagrivanje je tretman uzorka u korozivnoj sredini koja različito deluje na različito orijentisane kristalografske ravni u polikristalnom materijalu i na defektne granice zrna, što vodi do isticanja pojedinih zrna u keramici. Hemijsko nagrivanje poliranih uzoraka BiFeO_3 keramike je izvođeno potapanjem u vodeni rastvor hlorovodonične i fluorovodonične kiseline (koncentracija obe kiseline je 1 %) u trajanju od 90 s.

Tanki filmovi su posmatrani na netretiranoj površini i na poprečnom preseku dobijenom lomljenjem filma. Pored SEM analize, mikrostruktura tankih filmova je posmatrana i pomoću mikroskopije atomskih sila (Atomic Force Microscopy, AFM), koja se zasniva na praćenju pomeranja iglice koja na veoma malom rastojanju od površine uzorka prelazi duž njenog dela interagujući sa atomima, iz čega se dobija trodimenzionalna slika površine. AFM analiza je rađena na uređaju NTEGRA SPM Probe NanoLaboratory.

UV-Vis spektroskopija prahova je izvedena na Shimadzu 2600 UV-vis spektrofotometru u oblasti talasnih dužina od 300 do 800 nm. Meri se intenzitet zračenja reflektovanog od uzorka praha i poredi se sa referentnom vrednosti za aluminijum(III)-oksid, čime se dobija reflektansa ispitivanog materijala. Difuzna reflektansa, R_∞ , (normalizovana vredost dobijena pri merenju) je data izrazom 3.1, gde su k i s koeficijenti apsorpcije i rasipanja zračenja. Rešavanjem prema Kubelka-Munkovoj (Kubelka, Munk) transformaciji [283], ova jednačina se može rešiti po k/s prema jednačini 3.2.

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s} \right)}, \quad (3.1)$$

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R), \quad (3.2)$$

$$[f(R)E]^{\frac{1}{n}} = A(E - E_g). \quad (3.3)$$

Korišćenjem izraza 3.3 koji su predložili Tauc, Dejvis i Mot (Tauc, Davis, Mott) [284,285], gde je E energija zračenja ($h\nu$), A konstanta proporcionalnosti, E_g širina zabranjene zone, a n ima vrednost $\frac{1}{2}$ za direktni i 2 za indirektni energetski procep, moguće je odrediti vrednost E_g ekstrapolacijom linearnog dela zavisnosti leve strane izraza od energije zračenja. Za nultu vrednost izraza, E i E_g se izjednačavaju, tako da presek ekstrapolisanog dela sa y -osom predstavlja širinu direktnog/indirektnog energetskog procepa.

Magnetna merenja na uzorcima praha i keramike su vršena dvema metodama. Magnetometrija vibrirajućeg uzorka, VSM, (*Vibrating Sample Magnetometry*) je rađena na uzorcima keramike na uređaju Microsense EZ7 na sobnoj temperaturi pri vrednostima magnetnog polja od $-1T$ do $1T$ (-10 do 10 kOe). VSM se zasniva na

činjenici da kretanje magnetnog materijala u uniformnom magnetnom polju izaziva elektromotornu silu u detektujućem kalemu proporcionalnu promeni magnetnog fluksa izazvanoj kretanjem uzorka [11]. Uzorak se nalazi na vrhu krutog štapa koji vibrira određenom frekvencijom u polju između dva magneta.

SQUID magnetometar može meriti ekstremno male promene magnetnog fluksa (čak i one u mozgu). Princip rada se zasniva na oscilacijama napona na dva paralelno vezana kontakta superprovodnik-izolator-superprovodnik pri promeni magnetnog fluksa [286]. Magnetizacija prahova je merena na SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) magnetometru Quantum Design MPMS 5XL u opsegu temperatura od 5 K do sobne temperature i magnetnog polja od -5 T do $+5$ T (-50 do 50 kOe). ZFC-FC (*zero field cooled-field cooled*) merenja magnetizacije su izvedena tako što je uzorak ohlađen na 5 K bez prisustva magnetnog polja, zatim zagrejan do sobne temperature u magnetnom polju jačine 100 Oe, a onda ponovo ohlađen do 5 K u ovom polju.

Za električnu/feroelektričnu karakterizaciju je neophodno nanošenje elektroda kako bi se izvršilo merenje. Uzorci nedopirane i dopirane BF keramike su pripremljeni tako što su osnove tabletica ispolirane abrazivnom silicijum-karbidnom hartijom i premazane slojem srebrne paste. Uzorci tankih filmova su nanošeni na supstrat prekriven elektrodom od platine (200 nm), dok su gornje zlatne elektrode prečnika 0,2 mm naparene po površini u većem broju kroz masku sa kružnim otvorima.

Feroelektrična karakterizacija je rađena na uređaju *Radiant Precision Multiferroic Analyzer* na sobnoj temperaturi i frekvencijama od 1 Hz do 1 kHz za keramiku i na uređaju *AixACCT TF Analyser 2000* na sobnoj temperaturi i frekvenciji od 4 kHz za tanke filmove.

Dielektrična merenja uzoraka keramike su izvršena na uređaju *HP 4284A* na frekvencijama od 100 Hz do 1 MHz i temperaturama od sobne do 500 °C, a dielektrična merenja tankih filmova na uređaju *Impedance analyser HP 4192A* na frekvencijama od 100 Hz do 1 MHz na sobnoj temperaturi. Merenjima se dobijaju podaci o dielektričnoj konstanti (ϵ_r) i dielektričnim gubicima ($\tan\delta$), ali se može izračunati i vrednost AC (*alternating current*) provodljivosti, σ_{AC} , prema jednačini 3.4, a zatim se u skladu sa jednačinom 3.5 može proceniti i DC (*direct current*) provodljivost, σ_{DC} , kao vrednosti

AC provodljivosti kada frekvencija teži nuli. ω je ugaona frekvencija ($\omega = 2\pi f$), A predeksponencijalni faktor, a s eksponent frekvencije.

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_r \tan \delta \quad (3.4)$$

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (3.5)$$

Impedans spektroskopija je pogodna i često korišćena metoda u ispitivanju materijala jer uključuje veoma jednostavna električna merenja. Materijal se električno stimuliše preko elektroda strujom određenog napona ili jačine pri različitim frekvencijama i detektuje se električni odgovor, najčešće realni i imaginarni deo rezultujuće struje. Rezultati se mogu povezati sa bilo kojom pojavom ili procesom u materijalu koji ima uticaja na električnu provodljivost (energije aktivacije, koncentracija i tip nosilaca naelektrisanja, sekundarne faze, defekti, mikrostruktura, difuzija, granične oblasti). Posebna prednost ovako dobijenih rezultata je to što tako širok frekventni opseg koji svaki snimljeni spektar obuhvata dozvoljava karakterizaciju elektronske mikrostrukture, odnosno nezavisno definisanje električnih svojstava zrna i granica zrna u polikristalnim uzorcima koji često ispoljavaju velike razlike [287].

Monohromatski naponski signal $v(t) = V_m \sin(\omega t)$, frekvencije f se primenjuje na elektrode i meri se rezultujuća struja, $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$. V_m i I_m obeležavaju intenzitet napona i jačine struje, ω je ugaona frekvencija ($\omega = 2\pi f$), a θ je fazna razlika između napona i struje, koja je jednaka nuli za potpuno otporničko ponašanje. Odzivi kapacitivnih i induktivnih elemenata na periodični napon i struju su veoma složeni u vremenskom domenu i mogu se iskazati diferencijalnim jednačinama 3.6. Ove relacije se mogu pojednostaviti korišćenjem Furijeovih (*Fourier*) transformacija, tako da se dobijaju jednačine 3.7 ($j = \sqrt{-1}$). U frekventnom domenu, napon/struja relacije se mogu prikazati jednačinom 3.8 [288].

$$i(t) = [dv(t)/dt]C; v(t) = [di(t)/dt]L, \quad (3.6)$$

$$I(j, \omega) = C\omega j V(j, \omega); I(j, \omega) = V(j, \omega)/(L\omega j), \quad (3.7)$$

$$I(j, \omega) = V(j, \omega)/Z(j, \omega), \quad (3.8)$$

Kompleksni broj $Z(j, \omega)$ predstavlja $1/(C\omega j)$ za kapacitivnost, odnosno $L\omega j$ za induktivnost. Ovaj broj se obično definiše kao impedans funkcija. Realni deo kompleksne impedanse je naizmenična električna otpornost, dok se imaginarni deo

naziva reaktansa (jedinica za obe je Ω , odnosno Ωm ako se uzmu u obzir dimenzije uzorka). Impedansa kola sa više elemenata se može računati na sličan način kao i otpornost u slučaju više vezanih otpornika, ali ona je opštiji pojam od otpornosti jer uzima u obzir i fazne razlike. Samo ukoliko bi uzorak imao isključivo otporničko ponašanje, impedansa bi predstavljala i otpornost, ali u realnosti to nikada nije slučaj. U polarnom obliku, $Z(j, \omega)$ se može izraziti jednačinom 3.9, što se može prevesti u pravougaoni oblik (3.10), pri čemu važe relacije iskazane jednačinama 3.11-3.13 [288].

$$Z(j, \omega) = |Z| \exp(-j\theta), \quad (3.9)$$

$$Z(j, \omega) = |Z| \cos\theta - j|Z| \sin\theta, \quad (3.10)$$

$$Z' \equiv \text{Re}(Z) = |Z| \cos(\theta); Z'' \equiv \text{Im}(Z) = |Z| \sin(\theta), \quad (3.11)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1}(Z''/Z'), \quad (3.12)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (3.13)$$

Impedans spektroskopiju karakterišu merenje i analiza neke ili sve četiri od sledećih veličina (imitansi): Z (kompleksna impedansa), Y (kompleksna admitansa), M (kompleksni moduo) i ε (kompleksna dielektrična konstanta). Realni deo kompleksne dielektrične konstante se uobičajeno naziva relativna permitivnost, ε' , dok je imaginarni deo poznat pod nazivom dielektrični gubici, ε'' . Često upotrebljavana veličina, tangens gubitaka ($\tan\delta$ ili $\text{tg}\delta$), o kojoj je pisano u poglavlju 1.2 predstavlja količnik imaginarnog i realnog dela dielektrične konstante. Odnosi između navedenih veličina su prikazani jednačinama 3.14-3.17 [288,289].

$$Z = Z' - jZ'', \quad (3.14)$$

$$Y = Y' + jY'' = 1/Z, \quad (3.15)$$

$$M = M' + jM'' = j\omega C_0 Z, \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' = 1/j\omega C_0 Z = 1/M, \quad (3.17)$$

Za merenja imitansnih veličina se obično koriste LCR uređaji, koji simultano mere induktivnost, kapacitivnost i električnu otpornost električne komponente. Rezultati se prikazuju kao zavisnost realnih i imaginarnih delova odgovarajuće veličine što se predstavlja u različitim kompleksnim ravnima (koje se uobičajeno nazivaju prema autorima koji su ih prvi koristili, pa se tako razlikuju Nikvistov, Kol-Kol i Smitov dijagram (Nyquist, Cole, Cole, Smith) [288] ili kao promena realnog/imaginarnog dela sa frekvencijom (vrednosti su često normalizovane jer promene oblika zavisnosti mogu

da govore više od brojnih vrednosti). Iz realne i imaginarne električne otpornosti (Z' i Z'') koje se obično dobijaju pri merenju, primenom jednačina 3.18 (koje se dobijaju sređivanjem jednačina 3.14-3.17) se dolazi do realnog i imaginarnog modula, a odatle prema jednačinama 3.19 i 3.20 do realne i imaginarne dielektrične konstante i tangensa gubitaka.

$$M' = 2\pi f \varepsilon_0 A_C / l_C Z''; M'' = 2\pi f \varepsilon_0 A_C / l_C Z' \quad (3.18)$$

$$\varepsilon' = M' / (M'^2 + M''^2); \varepsilon'' = M'' / (M'^2 + M''^2) \quad (3.19)$$

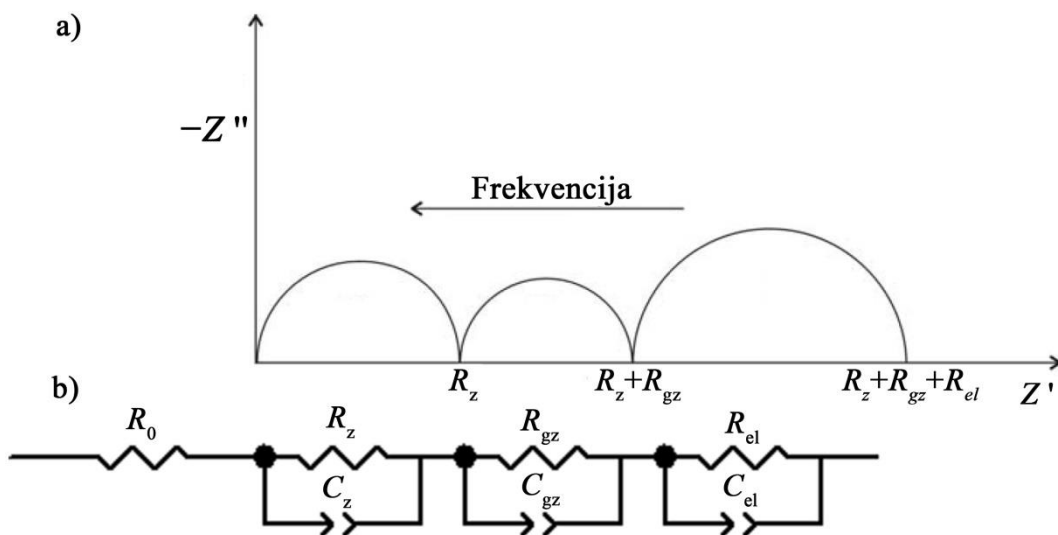
$$\tan \delta = Z' / Z'' = M'' / M' = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (3.20)$$

$$2\pi f_{\max} RC = 1 \quad (3.21)$$

Koristan način za procenu električne otpornosti komponenata polikristalnog uzorka je prikazivanje $Z'-Z''$ zavisnosti u Nikvistovom dijagramu (slika 3.3a). Idealno, dobija se niz polukružnih linija, pri čemu prečnik polukrugova redom idući po opadajućoj frekvenciji (slevo nadesno na slici 3.3a) odgovara električnoj otpornosti zrna (R_z), električnoj otpornosti granica zrna (R_{gz}) i električnoj otpornosti elektrode (R_{el}). U realnim sistemima, polukružne linije nisu pravilne, pa se dobijaju spljošteni, iskošeni, nepotpuni ili spojeni polukrugovi. Kako bi se utvrdile vrednosti odgovarajućih električnih otpornosti, radi se fitovanje u programu za simulaciju, gde je uzorak simuliran ekvivalentnim električnim kolom koje čini serija paralelno vezanih parova otpornički-kapacitivni element vezanih u red (slika 3.3b). Delovi u ovoj konstrukciji igraju ulogu različitih komponenata ispitivanog sistema. Tako prvi paralelno vezan par (R_z-C_z) predstavlja uticaj zrna ispitivanog materijala, dok drugi par ($R_{gz}-C_{gz}$) dodaje uticaj granice zrna. Može se dodati još jedan par ($R_{el}-C_{el}$) ukoliko je doprinos elektrode ukupnoj električnoj otpornosti primetan i taj par predstavlja elektrodu. Prvi otpornik na slici 3.3b, R_0 , otklanja uticaj merne konstrukcije (otpornost u raznim žicama samog instrumenta i opreme koja ga povezuje sa elektrodama) na otpornost uzorka [290].

Sličan dijagram se može dobiti i crtanjem $M'-M''$ zavisnosti, s tim što odsecci na x -osi u ovom slučaju predstavljaju odnos dielektrične permitivnosti vakuuma i kapacitivnosti granica zrna, odnosno zrna. Kako se doprinosi zrna i granica često ne mogu razdvojiti u impedans spektrima, dok su jasno uočljivi u spektrima modula ili obrnuto, to se u cilju boljeg definisanja svojstava poredbe spektri impedansa i modula, i korišćenjem jednačine 3.21 (f_{\max} je frekvencija na kojoj se javlja pik na $Z''-f$ ili $M''-f$

zavisnosti, a R i C su odgovarajuće specifične električne otpornosti/kapacitivnosti) računaju odgovarajuće otpornosti/kapacitivnosti [291].



Slika 3.3. a) Šema Nikvistovog dijagrama, b) Šematski prikaz ekvivalentnog električnog kola za procenu doprinosa komponenata polikristalne keramike na električnu otpornost. Otpornički elementi su označeni sa R , a kapacitivni sa C .

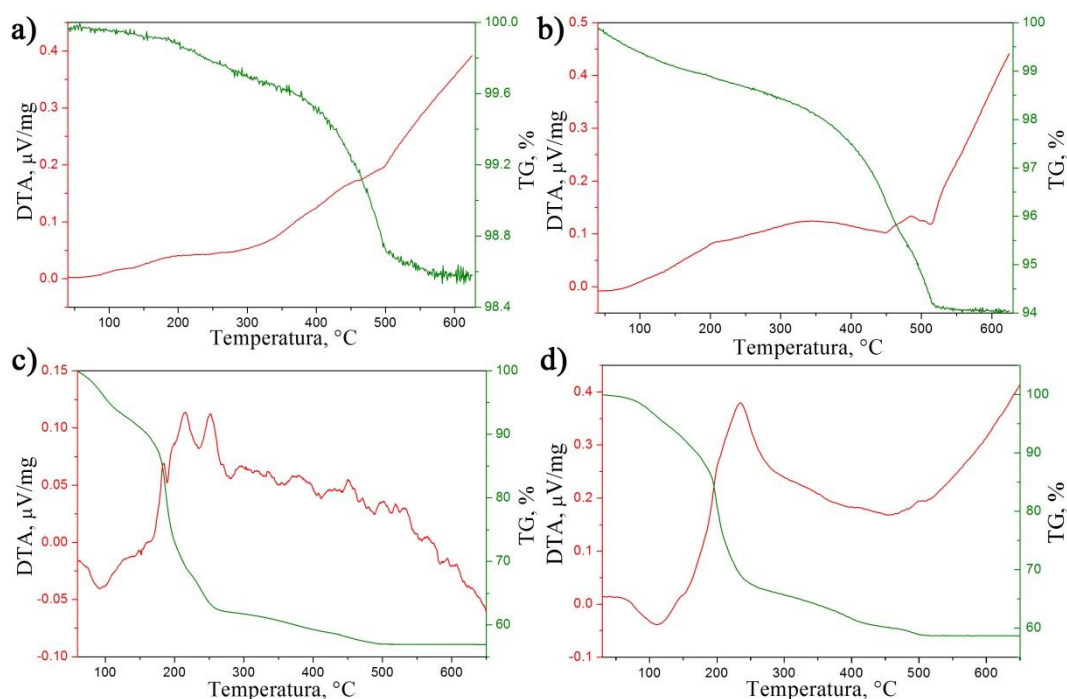
Impedans spektroskopija i frekventno-zavisna dielektrična merenja su vršeni na uređaju *HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER* na frekvencijama od 42 Hz do 1 MHz i temperaturama od sobne do 250 °C. Fitovanje rezultata je urađeno uz korišćenje *ZView2* softvera (*Scribner Associates, Inc.*), a pri simulaciji je kao kapacitivni deo korišćen element sa konstantnom fazom koji se ponaša kao kondenzator, s tim što u određenoj meri eliminiše odstupanja komponenata od idealnog ponašanja, dok je kao otpornički deo korišćen otpornik.

Strujno-naponska karakteristika je merena na uređaju *KEITHLEY 237 high voltage source measure unit* na sobnoj temperaturi, a na osnovu dimenzija uzoraka je računata gustina struja curenja.

4. Rezultati i diskusija

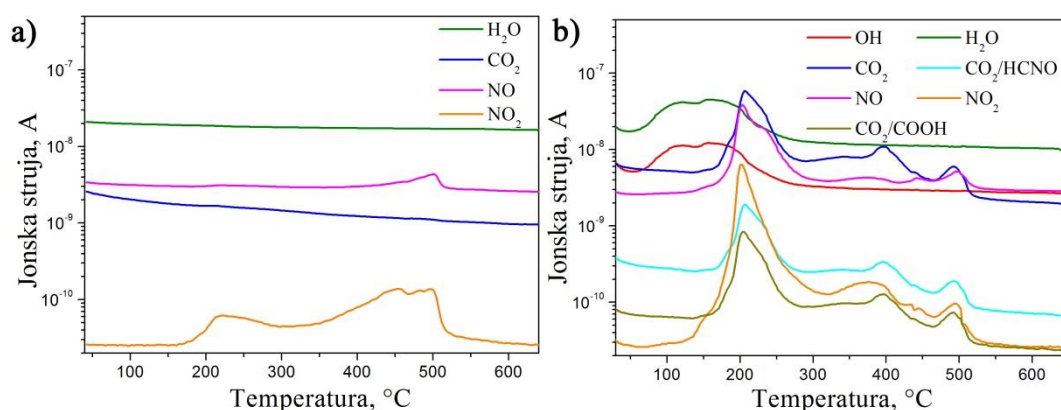
4.1 DTA/TG/EGA

Termogravimetrijska analiza predstavnika prekursorskih prahova dobijenih autosagorevanjem i niskotemperaturno je prikazana na slici 4.1. Prahovi dobijeni autosagorevanjem (slika 4.1a,b) podležu veoma malom gubitku mase od 1-6 %, što uz odsustvo pikova na DTA krivoj ukazuje da je temperatura dostignuta tokom sagorevanja dovoljno visoka za isparavanje vode i oksidaciju značajnog dela organskih jedinjenja. Niskotemperaturno sintetisani prahovi (slika 4.1c,d) podležu značajnom gubitku mase od preko 40 %, što potvrđuje veliki udeo vode (gubitak mase na temperaturama nižim od 200 °C praćen endotermnim pikom na DTA krivoj) i zaostalih organskih jedinjenja (gubitak između 150 i 280 °C, praćen sa nekoliko egzotermnih pikova na DTA krivoj). Nezavisno od postupka sinteze, masa postaje stabilna na 500-550 °C. Pikovi na DTA krivoj koji bi odgovarali kristalizaciji nisu primećeni.



Slika 4.1. DTA/TG dijagrami prekursorskih prahova BF dobijenih autosagorevanjem pomoću: a) glicina, b) ODH, i niskotemperaturno pomoću: c) vinske kiseline, d) oksalne kiseline.

Analizom oslobođenih gasova (EGA), čiji su rezultati prikazani na slici 4.2, se može doći do nešto više podataka o ponašanju prekursorskih prahova pri zagrevanju. Kod prahova dobijenih autosagorevanjem (slici 4.2.a) se gotovo ne može registrovati oslobađanje vodene pare ili oksida ugljenika. Prema tome, celokupan gubitak mase se ostvaruje isključivo razgradnjom zaostalih nitrata u dve temperaturne oblasti: 200-300 °C i 400-520 °C, što je praćeno veoma slabim promenama na DTA krivoj. Niskotemperaturno dobijeni prahovi su drzgačijeg sastava i na slici 4.2.b je jasno vidljivo oslobađanje vode u dva temperaturna opsega od 80 do 220 °C. Na oko 200 °C je primetan oštar pik koji odgovara oslobađanju oksida ugljenika, oksida azota i potencijalno nekih organskih jedinjenja koja sadrže O i N (ova metoda ne može pouzdano utvrditi prisutne vrste jer je jedini podatak koji o njima daje relativna molekulska masa). Razgradnja organskih jedinjenja na 200 °C se poklapa sa najvećim gubitkom mase na TG dijagramu od oko 30 % i pojavom egzotermnog pika na DTA krivoj na nešto višoj temperaturi. Do potpune razgradnje organskih jedinjenja dolazi nakon još dve oblasti oslobađanja gasovitih produkata na oko 400 i 495 °C koji odgovaraju malom gubitku mase (<5%), i praćeni su blago egzoternim reakcijama. Na temperaturama višim od 500 °C nema oslobađanja gasova i masa se ne menja.



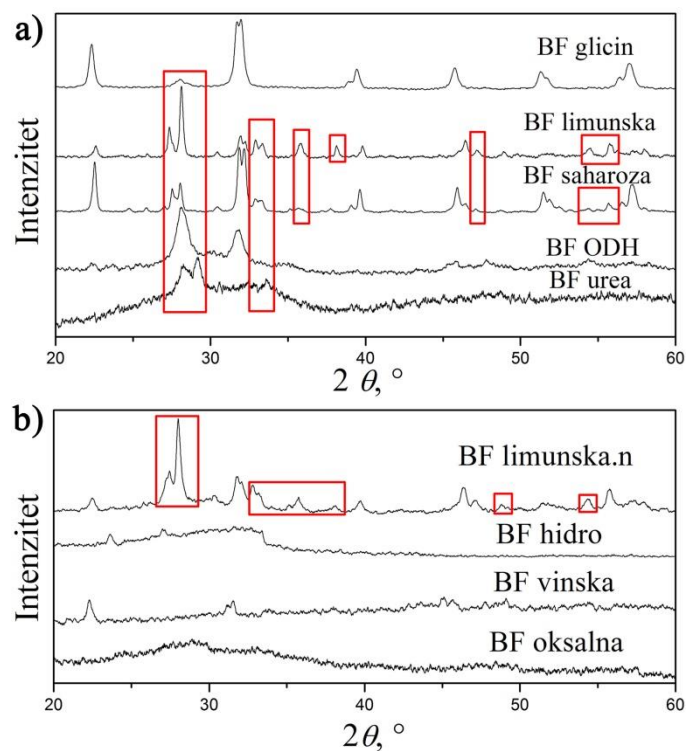
Slika 4.2. Analiza oslobođenih gasova prilikom zagrevanja prekursorskih prahova BF dobijenih: a) autosagorevanjem sa glicinom i b) niskotemperaturnim hemijskim postupkom uz korišćenje oksalne kiseline.

Može se zaključiti da su prahovi dobijeni autosagorevanjem u toku sinteze u velikoj meri oslobođeni vode i organskih jedinjenja, a u maloj meri su u njima zaostali nitrati, što se i može očekivati imajući u vidu da je gorivo korišćeno u manjku u odnosu na nitratne jone. Odsustvo DTA pikova na višim temperaturama govori da su prahovi u

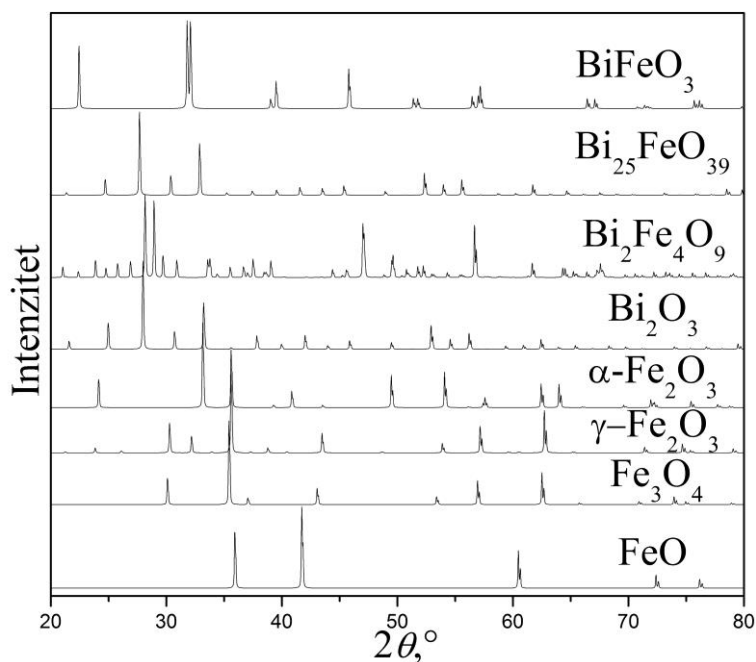
velikoj meri kristalisali i da je u procesiranju moguće izbeći proces kalcinacije, naročito u slučaju praha BF glicin. Niskotemperaturno dobijeni prahovi pri zagrevanju podležu velikim promenama, i neophodno je kalcinisati ih na najmanje 520 °C kako bi se uklonila organska jedinjenja. Kako bi se izbegao uticaj raličitih termičkih tretmana na svojstva dobijenih materijala, svi ispitivani prahovi su kalcinirani na temperaturama višim od 520 °C, osim praha BF glicin koji je korišćen u prekursorskom obliku.

4.2 Rendgenska difrakciona analiza BF prahova

Iako se u slučaju autosagorevanja teorijski očekuje formiranje kristalne faze već posle sinteze, DTA analiza je pokazala da i ovako dobijeni prahovi mogu sadržati u izvesnom procentu vodu i nerazgrađena organska jedinjenja pa je poželjan dalji termički tretman praha kako bi se izbegli problemi pri sinterovanju. Niskotemperaturna hemijska metoda se odvija na temperaturama do 100 °C, tako da su organska jedinjenja prisutna u velikom procentu (20-50 %) i stepen kristalizacije je često mali. Difraktogrami prekursorskih prahova (slika 4.3) pokazuju da je autosagorevanjem sa gorivima glicin, limunska kiselina i saharoza, kao i niskotemperaturnim postupkom sa limunskom kiselinom došlo do značajnog formiranja kristalne faze u toku sinteze. Ostali prahovi su uglavnom amorfni sa slabo izraženim pikovima. Temperatura postignuta prilikom sagorevanja ODH i uree nije bila dovoljno visoka da omogući odvijanje reakcije u čvrstom stanju, dok je za ostala goriva došlo do formiranja kristala, ali su prisutne različite faze iz $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ sistema uokvirene crvenom bojom na slici 4.3. Radi jednostavnijeg poređenja strukture i faznog sastava svih ispitivanih materijala, teorijski difraktogrami BiFeO_3 i uobičajenih sekundarnih faza koje se javljaju u ovom sistemu (Bi_2O_3 , različitih oksida gvožđa, faze mulitnog tipa, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, i faze silenitnog tipa, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) su dati na slici 4.4. Prisustvo sekundarnih faza znači da je u cilju formiranja željene kristalne faze neophodno izvršiti dalji termički tretman. Jedini prekursorski prah sa dovoljno malom količinom sekundarnih faza i organskih jedinjenja koji nije bilo potrebno termički tretirati pre sinterovanja je dobijen sagorevanjem glicina i u daljem radu je korišćen u ovom obliku. Izbegavanjem termičkog tretmana se potencijalno zadržava mala veličina čestica praha, odnosno zrna u keramičkim materijalima dobijenim iz ovog praha, što bi moglo da doprinese pojavi slabog feromagnetizma zbog veće verovatnoće da se jave prekidi spiralne strukture magnetnih spinova.

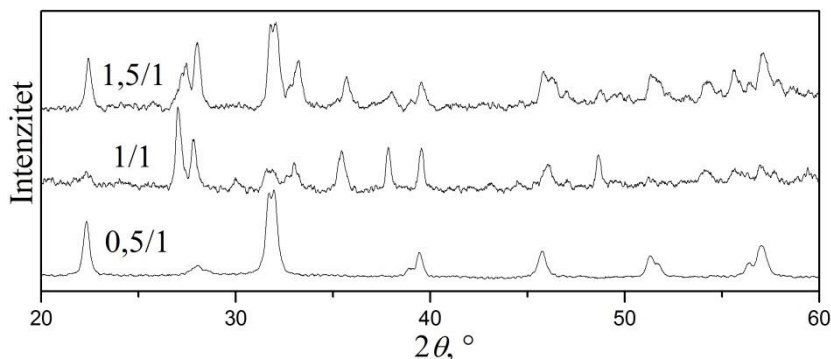


Slika 4.3. Difraktogram prekursorskih BF prahova dobijenih autosagorevanjem (a) i niskotemperaturnom metodom (b).



Slika 4.4. Teorijski podaci za difraktograme faza koje se mogu javiti u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: BiFeO_3 (JCPDS 72-2035), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (JCPDS 77-568), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS 72-18332), Bi_2O_3 (JCPDS 74-1375), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-664), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 4-755), Fe_3O_4 (JCPDS 19-629) i FeO (JCPDS 89-687).

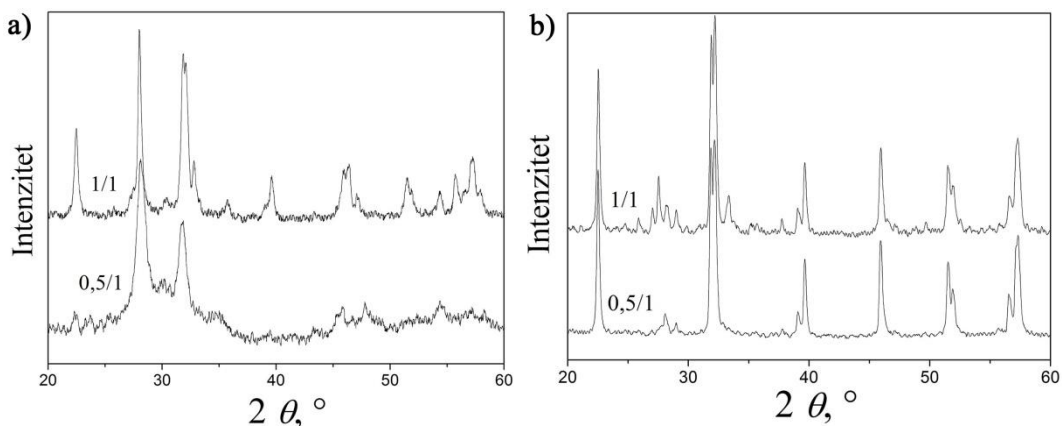
Drugi važan zadatak u optimizaciji sinteze je utvrđivanje uticaja različitih odnosa G/O na fazni sastav proizvoda. Pored toga, poroznost, kao i različita koncentracija i priroda defekata tokom procesiranja utiču na mikrostrukturu, električna i magnetna svojstva dobijenih materijala, a kako odnos G/O utiče na sve ove parametre, jasno je koliko je teško predvideti njegovo dejstvo i zato je neophodna optimizacija.



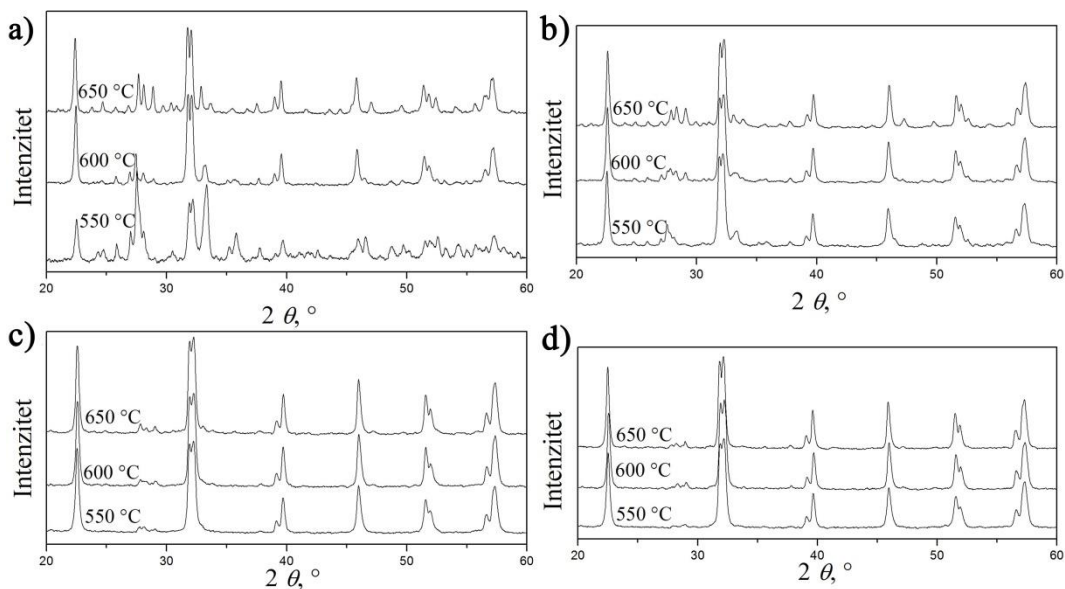
Slika 4.5. Uticaj odnosa G/O na fazni sastav prekursorskog praha za BF glicin.

Iako u samom prekursorskom prahu ponekad nije moguće uočiti znatnu razliku, nakon kalcinisanja se mogu dobiti veoma različite strukture. Primetne su i razlike u samoj sintezi za različite G/O odnose. Procesi tokom sinteze autosagorevanjem su veoma složeni i teško ih je detektovati ili ciljano kontrolisati, već se o njima najviše može zaključivati karakterizacijom dobijenih prahova, pri čemu za svako korišćeno gorivo važe različiti uslovi. U slučaju sinteze sa glicinom kao gorivom može se zaključiti da što je odnos G/O manji, to je i reakcija burnija i brža, a kristaliničnost veća (slika 4.5). Intenzitet reakcije nije jedini parametar koji utiče na kristalizaciju. Prah sintetisan sa ODH (slika 4.6a) je znatno manje amorfan pri G/O odnosu 1/1 nego 0,5/1 iako nema primetne razlike u sintezi i fizičkom izgledu prekursorskog praha. Viša temperatura dostignuta tokom sagorevanja bi to mogla objasniti, ali praćenje temperature reakcione smeše tokom reakcije nije jednostavno. Osim toga, sastav prekursorskog praha ne mora direktno da odražava i sastav kalcinisanog praha. Na slici 4.6 se vidi da iako prekursor BF ODH 0,5/1 ima veoma slabo izraženu kristalnu strukturu BiFeO_3 , tokom kalcinacije dolazi do reakcije u čvrstoj fazi, pri čemu različite prisutne kristalne i amorfne faze daju kristalni BiFeO_3 relativno visoke čistoće. BF ODH 1/1, sa druge strane, koji je već u svom prekursorskom obliku imao znatan sadržaj perovskitne faze ne podleže velikoj promeni tokom termičkog tretmana. Optimalni odnosi G/O su odabrani na osnovu faznog sastava prahova nakon kalcinacije, pa tako iznose 2/1 za saharozu, 1,5/1 za

limusku kiselinu (važno je istaći da značajan deo doprinosa gorivu u ova dva slučaja daje amonijak dodat za iniciranje sagorevanja), 0,67/1 za ureu, 0,5/1 za ODH, dok je za glicin odabran odnos 0,5/1 na osnovu faznog sastava prekursorskog praha.



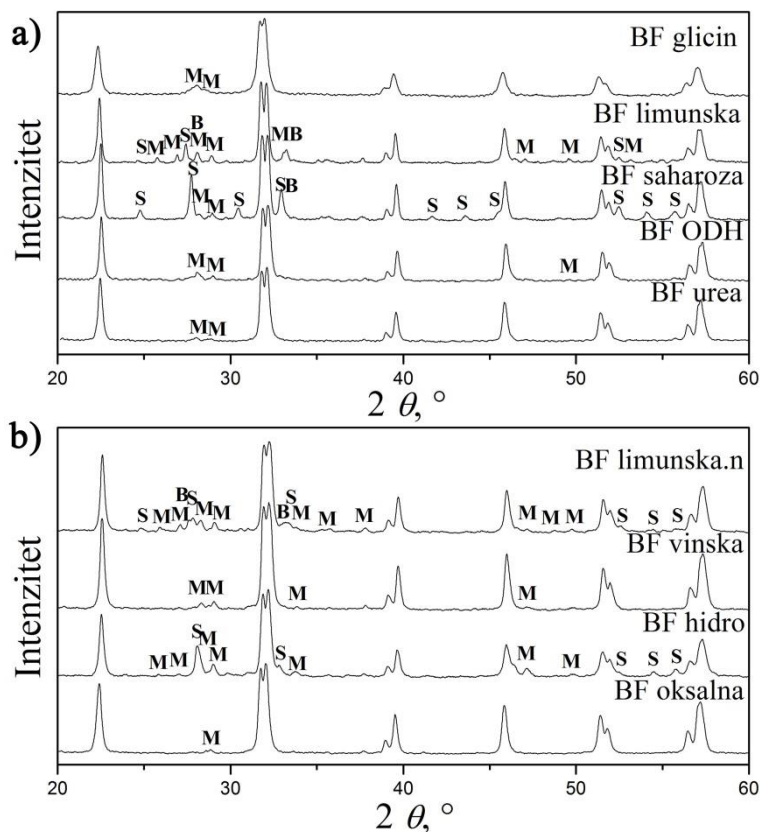
Slika 4.6. Uticaj odnosa G/O na fazni sastav prekursorskog praha (a) i kalcinisanog praha (b) BF ODH.



Slika 4.7. Uticaj temperature kalcinacije na fazni sastav prekursorskih prahova BF dobijenih sa limunskom kiselinom autosagorevanjem (a) i niskotemperaturno (b), autosagorevanjem sa ureom (c) i niskotemperaturno sa vinskom kiselinom (d).

U skladu sa rezultatima DTA/TG/EGA analize, ispitivana je kalcinacija prahova na temperaturama od 550, 600 i 650 °C i praćen je uticaj temperature na fazni sastav. Odabrani difraktogrami kalciniranih prahova su prikazani na slici 4.7. Pokazalo se da je kod niskotemperaturno dobijenih prahova 550 °C bilo dovoljno visoka temperatura da dođe do potpune kristalizacije željene perovskitne faze (slika 4.7b,d), dok je kod

prahova dobijenih autosagorevanjem do kristalizacije došlo tek na 600 °C (slika 4.7a,c). Na 650 °C je u svim prahovima došlo do povećanog formiranja neželjenih faza usled termičke nestabilnosti BF u ovoj temperaturnoj oblasti. Kako kod niskotemperaturno sintetisanih prahova nema primetne promene strukture između uzoraka kalciniranih na 550 i 600 °C, za sve prahove je izabran termički tretman na 600 °C kako bi se isključio uticaj različite temperature kalcinacije na svojstva različito sintetisanih prahova.



Slika 4.8. XRD dijagrami BF prahova kalciniranih 2 h na 600°C primenom različitih goriva (a) ili kompleksirajućih agenasa (b). Sekundarne faze su označene sa: M – faza mulitnog tipa, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, S – faza silenitnog tipa, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, i B – Bi_2O_3 .

Bez obzira na temperaturu kalcinacije, ni u jednom slučaju nije dobijen potpuno čist BF, što je i razumljivo ako se uzme u obzir da BF podleže termičkoj razgradnji između 447 i 767 °C [46]. S obzirom da je prema DTA/TG rezultatima neophodno tretirati prahove na temperaturama višim od 500 °C, dok iznad 767 °C dolazi do isparavanja Bi_2O_3 , ovako pripremljeni BF prahovi su prihvaćeni kao dovoljno čisti za procesiranje keramike. Slika 4.8 prikazuje XRD dijagrame BF prahova dobijenih različitim postupcima kalciniranih na 600 °C. Kod svih uzoraka se pored formiranog BF mogu

zapaziti manje ili više intenzivni pikovi dve sekundarne faze koje se najčešće javljaju u ispitivanom sistemu – faze mulitnog tipa, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (M) i faze silenitnog tipa, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (S), kao i veoma slabi pikovi koji odgovaraju neproreagovalim oksidima bizmuta (B) i gvožđa(III) (F). Najčistiji prahovi dobijeni metodom autosagorevanja su dobijeni sa glicinom, ODH i ureom kao gorivima, a kod niskotemperaturne metode sa vinskom kiselinom kao kompleksirajućim agensom. Iz tog razloga su za dalju karakterizaciju i procesiranje odabrani neki od ovih prahova.

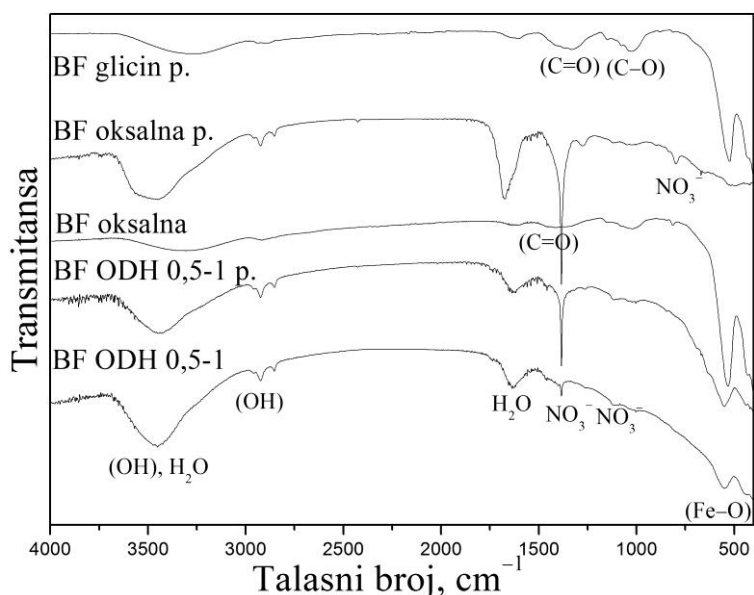
Iz difraktograma na slici 4.8 je Šererovom metodom izračunata veličina kristalita u prahovima. Dobijeni rezultati prikazani u tabeli II pokazuju da niskotemperaturni postupci daju nešto manje kristalite čak i nakon identičnog termičkog tretmana, što znači da se niža temperatura u toku sinteze odrazila na kasniju kristaliničnost. Prah dobijen autosagorevanjem sa glicinom, međutim ima najmanje kristalite jer nije bilo neophodno termički ga tretirati. Svi prahovi se sastoje iz kristalita manjih od 62 nm, što znači da se može očekivati dobijanje materijala koji poseduju slabo feromagnetna svojstva.

4.3 FT-IR

Infracrvenom spektroskopijom su ispitani prekursorski ili kalcinirani prahovi kako bi se utvrdilo prisustvo molekulskih vrsta u prahu koji se sinteruje. Idealno bi bilo postojanje isključivo kristalnog BF (odnosno samo Bi-O i Fe-O veza), ali kako se prahovi ne nalaze u kontrolisanoj atmosferi, moguća je adsorpcija vlage ili drugih molekula ili grupa na njihovoj površini. Takođe, sve vrste prisutne u prekursorom rastvoru nisu uklonjene u potpunosti na temperaturi kalcinacije, a u slučaju nekih prahova (BF glicin) sinterovanje se vrši direktno na prekursorskim prahovima pa je jasno da ima pojedinih grupa atoma koje nisu uklonjene tokom reakcije autosagorevanja.

FT-IR spektri odabranih kalciniranih i prekursorskih BF prahova su prikazani na slici 4.9. Izražen pikovi na 550 cm^{-1} i nešto slabiji na 450 cm^{-1} odgovaraju istezanju i savijanju Fe-O veza. Primetno je da kod niskotemperaturno dobijenih prekursorskih prahova gotovo da nema ovog pika (uzorak BF oksalna p.), što ukazuje da tokom niskotemperaturne sinteze nije došlo do kristalizacije i u skladu je sa rezultatima rendgenske difrakcione analize. Zaostali nitrati joni su prisutni u svim uzorcima, na šta ukazuju pikovi na 815 i 1385 cm^{-1} , ali najviše ih ima kod niskotemperaturno dobijenog

prekursorskog praha BF oksalna i kod prekursora BF ODH dobijenim autosagorevanjem. Ovo znači da iako ODH kao gorivo daje burnu reakciju, tokom sagorevanja ne dolazi do razvijanja dovoljno visoke temperature da bi došlo do razgradnje nitrata što je ostvareno tokom sagorevanja sa glicinom. Delimično preklopljen sa trakom nitrata nalazi se i pik koji odgovara simetričnom istežanju C=O veze zaostale iz nepotpuno sagorelog goriva (primetan kod svih nekalciniranih uzoraka) [292]. I kod kalciniranih uzoraka postoji slaba traka C=O na oko 1450 cm^{-1} , verovatno potekla od CO_2 adsorbovanog iz atmosfere [199]. U prahovima je vidljiva i traka na $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ koja se poklapa sa istežanjima C-O veze u etoksi radikalima ili sličnom organskom jedinjenju [293]. Traka na 1630 cm^{-1} odgovara savijanju u molekulima vode, dok široka traka na $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ i slabije izražene trake na $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju antisimetričnim i simetričnim istežanjima u molekulima H_2O i u -OH grupama koji verovatno potiču iz zaostale vode ili vlage adsorbovane iz vazduha [203,293].



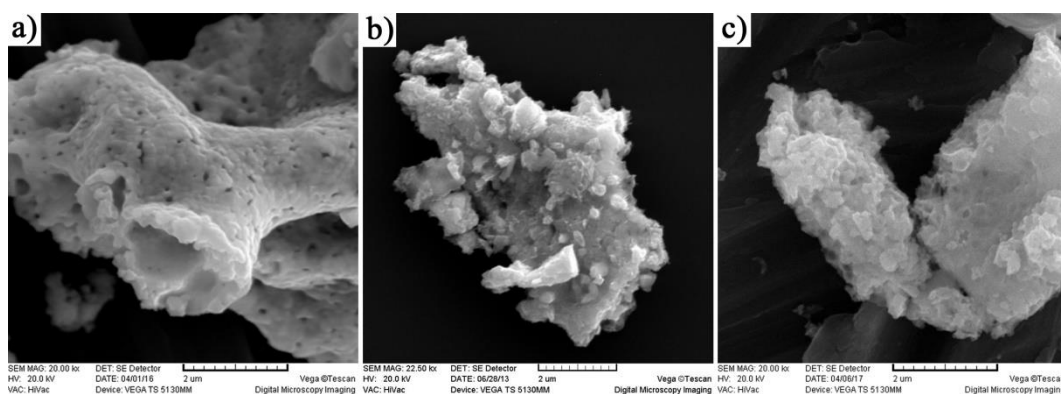
Slika 4.9. FT-IR spektri odabranih prekursorskih (p.) i kalciniranih BF prahova.

Metod pripreme ima značajan uticaj na sastav prekursorskih prahova, ali nakon kalcinacije razlike nisu bitne. Samo je u sintezi autosagorevanja sa glicinom postignuta dovoljno visoka temperatura da se već tokom sinteze u velikoj meri uklone voda, nitrati i organska jedinjenja. Ostali prekursorski prahovi sadrže određenu količinu nitrata i organskih jedinjenja, koja se tokom procesiranja keramike razlažu uz oslobađanje gasova i otežavaju densifikaciju, tako da je kalcinacija neophodna i iz tog razloga. Iako

je kalcinacija izvršena na temperaturi znatno višoj od 350 °C gde bi nitrati već trebalo da su potpuno razgrađeni [56], FT-IR spektroskopija detektuje izvesnu količinu nitrata u kalcinisanim prahovima.

4.4 Mikrostruktura BF prahova

Prekursorski prahovi dobijeni autosagorevanjem pokazuju različite mikrostrukture usled različitog stepena kristalizacije praha u toku sinteze. Na slici 4.10 su prikazane SEM mikroskopije tri ovakva praha. Visokokristalisani BF glicin ima jasno formirane primarne čestice zaobljenih ivica, veličine od oko 300 nm aglomerisane u porozne strukture velike i do nekoliko mikrometara. Kod prahova BF limunska i BF ODH (slika 4.10b,c) je započelo formiranje primarnih čestica oštrih ivica ali se znatan deo materijala nalazi u obliku čestica veličine nekoliko mikrometara sačinjenih od amorfne mase u kojoj nije moguće zapaziti postojanje primarnih struktura. Prekursorski prahovi dobijeni niskotemperaturnom metodom imaju veliki sadržaj isparljivih organskih jedinjenja koji otežavaju održavanje visokog vakuuma u elektronskom mikroskopu pa njihova mikrostruktura nije posmatrana.

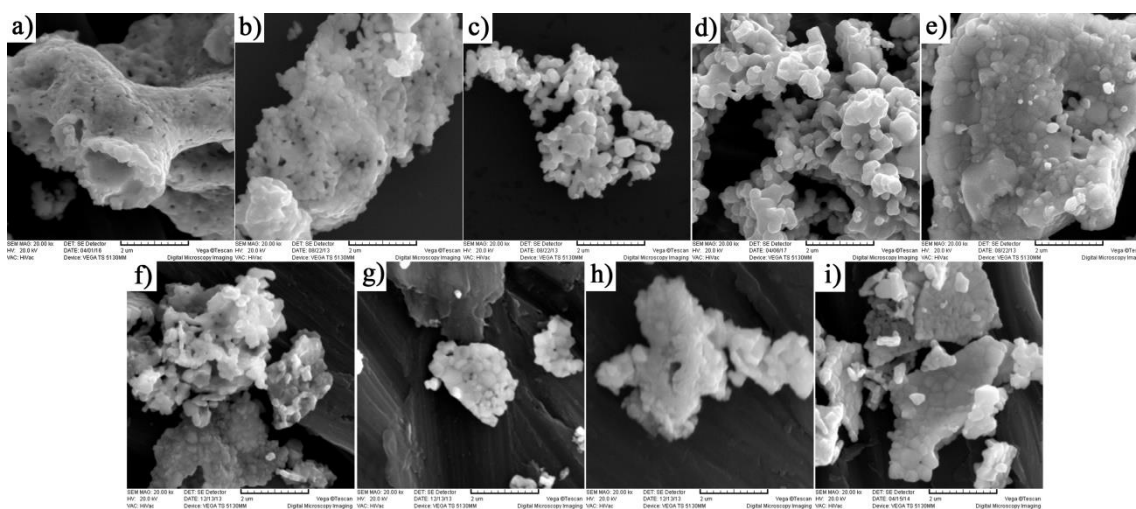


Slika 4.10. Mikrografije prekursorskih prahova BF dobijenih sagorevanjem: a) glicina, b) limunske kiseline, c) ODH (bar = 2 µm).

SEM mikrografije kalciniranih prahova (slika 4.11) pokazuju da je veličina primarnih čestica svih BF prahova između 100 i 300 nm, ali one su povezane u znatno veće aglomerate – od 2 pa čak do nekoliko desetina mikrometara. Aglomerati su primetno veći kod prahova dobijenih autosagorevanjem. Najveće odstupanje u mikrostrukturi je vidljivo kod praha BF urea na slici 4.11e. Čestice ovog praha se sastoje iz čvrsto povezanih primarnih čestica koje su delimično podlele reakciji u čvrstoj fazi i

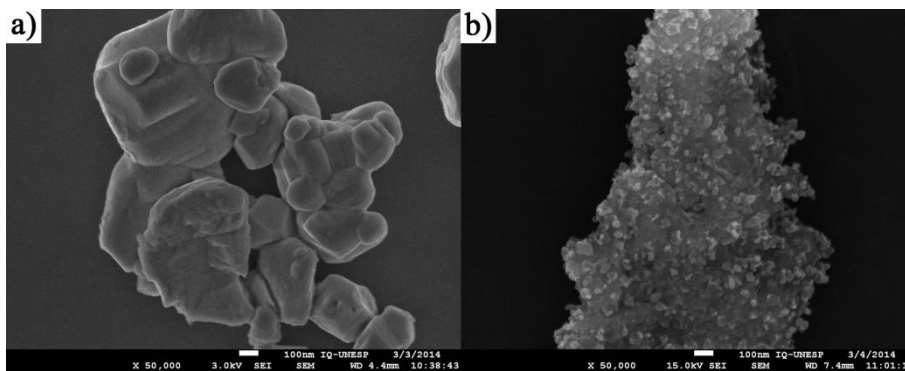
formirale gotovo sinterovane aglomerate u kojima su prisutne strukture nalik zrnima znatno krupnije od primarnih čestica ostalih prahova (ima ih i veličine od 1 μm). Aglomerati ostalih prahova izgledaju znatno porozniji i može se očekivati da će tokom presovanja doći do njihovog delimičnog razaranja.

Težnja ka aglomeraciji BF prahova dobijenih pomoću dve ispitivane metode stvara potencijalni problem pri procesiranju keramike jer je tokom sinterovanja, pored malih pora između čestica, neophodno ukloniti i znatno veće pore između aglomerata. To često nije izvodljivo, budući da su pore tako velikog prečnika termodinamički stabilne sve do temperature topljenja materijala.



Slika 4.11. SEM mikrografije prekursorskog praha BF glicin (a) i prahova kalciniranih 2 h na 600 °C pripremljenih sa: b) limunskom kiselinom kao gorivom, c) saharozom, d) ODH, e) ureom, f) limunskom kiselinom kao kompleksirajućim agensom, g) vinskom kiselinom, h) bez kompleksirajućeg agensa i i) oksalnom kiselinom (bar = 2 μm).

Ako se prahovi pogledaju na većem uvećanju, jasnije se vidi razlika između čvrstih i poroznih aglomerata. Na slici 4.12 je ovo prikazano na primeru dva praha koji se najviše razlikuju po stepenu kristalizacije. Prah dobijen sagorevanjem uree je prilikom kalcinacije prešao u jasno definisane, krupne čestice velike i do 1 μm koje su međusobno u bliskom kontaktu i delimično sinterovane (slika 4.12a). Prah dobijen sa vinskom kiselinom kao kompleksirajućim agensom (slika 4.12b) sadrži aglomerate iste veličine, ali oni su sačinjeni od veoma finih kristala veličine manje od 200 nm (u velikom procentu čak i ispod 100 nm) u ne tako intimnom kontaktu.



Slika 4.12. SEM mikrografije prahova BF urea (a) i BF vinska (b) pri uvećanju 50 000 puta (bar = 100 nm).

Formiranje krupnih čestica i aglomerata je nepoželjno ako je cilj dobijanje BF materijala velike gustine i sa izraženim feromagnetnim svojstvima, ali je za neke od ispitivanih metoda sinteze neizbežno imajući u vidu da je kristalizacija željene faze nepotpuna na nižim temperaturama kalcinacije. Prahovi dobijeni različitim sintezama su dalje karakterisani i procesirani, a odabrani rezultati su prikazani i prodiskutovani kako bi se utvrdio uticaj postupka sinteze, veličine čestica, zrna, gustine i drugih pratećih karakteristika materijala na odgovarajuća svojstva.

4.5 Analiza veličine čestica

Iako je sličnost mikrostruktura prahova (slika 4.11) velika, takvo snimanje ne može u potpunosti biti reprezentativno jer se može obraditi samo veoma mala količina materijala. U raspodeli veličina čestica se posmatra veća količina praha u kojoj su čestice svih veličina zastupljene u jednakom udelu kao i u prahu koji se ispituje. Zbog ovoga rezultati raspodele veličina čestica opisuju prahove znatno reprezentativnije od SEM mikrografija. Ispitana su po dva predstavnika praha za obe metode sinteze: BF glicin i BF urea za autosagorevanje i BF vinska i BF oksalna za niskotemperaturne postupke. Pri tome je analiziran prekursorski prah BF glicin jer je na osnovu strukturne analize odlučeno da nije neophodna njegova kalcinacija, dok su ostali prahovi kalcinisani.

Podaci dobijeni merenjem specifične površine BF prahova BET metodom pokazali su sledeće vrednosti: 0,33 m²/g i 1,39 m²/g kod BF dobijenog autosagorevanjem uz korišćenje uree i glicina i 2,92 m²/g, odnosno 5,35 m²/g za BF dobijen niskotemperaturno uz upotrebu vinske i oksalne kiseline, redom.

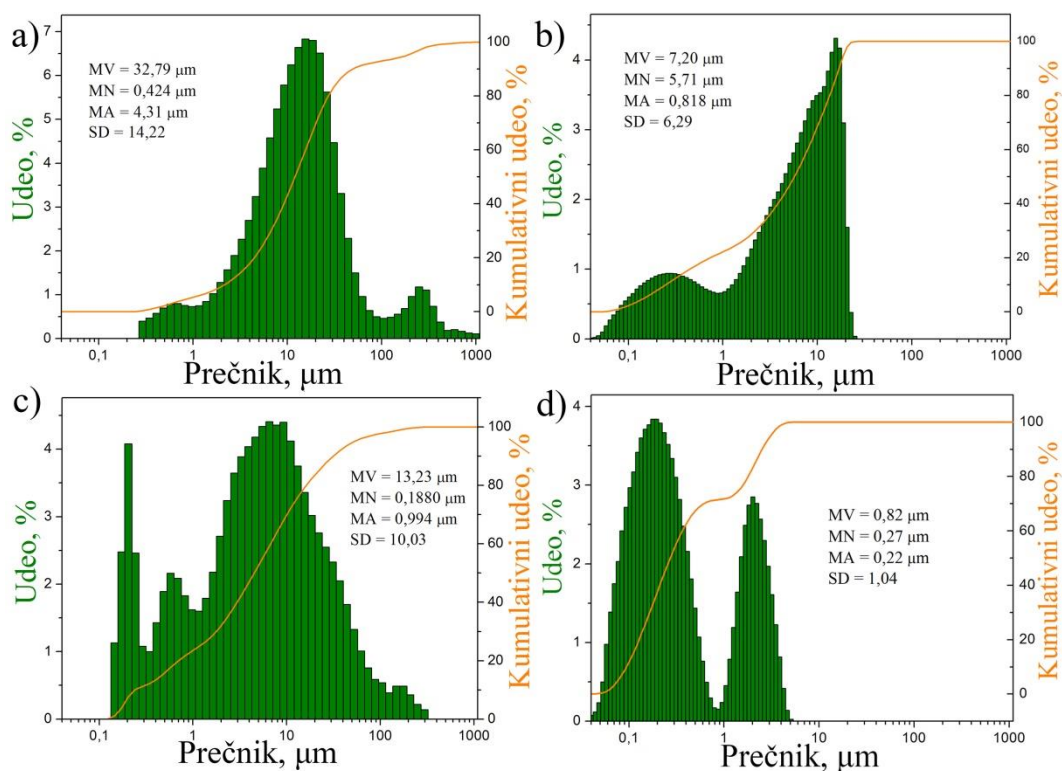
Izračunavanjem se na osnovu teorijske gustine može dobiti da je specifična površina idealno sfernih čestica BF prečnika 100 nm približno $7,14 \text{ m}^2/\text{g}$, dok je za sferne čestice prečnika $1 \text{ }\mu\text{m}$ oko $0,71 \text{ m}^2/\text{g}$. Kako čestice nisu sferične (što povećava njihovu površinu), jasno je da se uzorci ne mogu smatrati nanoprahovima.

Velika razlika u specifičnoj površini uzoraka sintetisanih niskotemperaturno i autosagorevanjem je u skladu sa rezultatima difrakcione analize. Prahovi dobijeni niskotemperaturnom metodom su amorfni, odnosno sa veoma malim oblastima uređenosti za razliku od delimično ili značajno kristalisanih prahova dobijenih autosagorevanjem. BET analiza je rađena na kalcinisanim prahovima, tako da je prethodno došlo do rasta kristalita, formiranja i aglomeracije čestica, ali ovaj proces se u znatno većoj meri odvio kod prahova koji su već bili kristalisani, odnosno kod prahova dobijenih autosagorevanjem.

Ispitivanje raspodele veličina čestica BF prahova (slika 4.13) je za većinu prahova pokazalo polimodalnu raspodelu, što je uobičajeno ako pored primarnih čestica postoje i manje ili više stabilni aglomerati načinjeni od većeg broja ovih čestica. Primarne čestice su kod svih uzoraka bliske veličine što govori o veoma sličnim procesima tokom sinteze i termičkog tretmana, ali važna razlika je u veličini i strukturi aglomerata i zapreminskom udelu aglomerisanih čestica. Iako na prvi pogled nisu toliko značajni kao fazni sastav ili morfologija primarnih čestica, prisustvo i vrsta aglomerata su od presudnog uticaja na procesiranje prahova.

Na slici 4.13a se može uočiti da je prah dobijen sagorevanjem glicina gotovo u potpunosti uniforman i sačinjen od čestica aglomerisanih u strukture veličine $3\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$, mada se mogu uočiti i izrazito veliki aglomerati od $200\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$, dok se prah dobijen sagorevanjem uree sastoji iz primarnih čestica veličine $0,1\text{-}0,6 \text{ }\mu\text{m}$ i aglomerata u opsegu veličina $5\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$. Niskotemperaturno sintetisani prahovi, iako i sami aglomerisani, sadrže znatno veći broj pojedinačnih primarnih čestica od prahova dobijenih autosagorevanjem. Tako su sa vinskom kiselinom dobijene čestice izrazito bimodalne raspodele veličina, gde se veći deo praha nalazi u obliku primarnih čestica srednje veličine $0,05\text{-}0,5 \text{ }\mu\text{m}$, a ostatak je u obliku sitnijih aglomerata od $1\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$. Sa oksalnom kiselinom je dobijen prah sa trimodalnom raspodelom veličina, gde postoje primarne čestice ($0,2 \text{ }\mu\text{m}$), sitni aglomerati ili krupnije čestice ($0,5\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$) i krupniji aglomerati ($2\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$). To može da znači da se niskotemperaturnom metodom sinteze

umanjuje formiranje aglomerata ili se bar dobijaju mekši aglomerati koji u velikom stepenu bivaju razbijeni ultrazvukom kojem su izloženi pri merenju raspodele veličina. Čak i ako do aglomeracije dolazi u velikom stepenu kao što je to slučaj sa prahom BF oksalna (slika 4.11i), to nisu čvrsti aglomerati, već relativno mekane i porozne grupacije primarnih čestica o čemu govori velika specifična površina. Rezultati analize raspodele veličine čestica (slika 4.13) se za sve uzorke veoma dobro poklapaju sa rezultatima SEM analize o kojima se može zaključiti na osnovu mikrografija (slika 4.11).



Slika 4.13. Dijagrami raspodele veličina čestica BF praha dobijenog pomoću: a) glicina, b) uree, c) oksalne kiseline i d) vinske kiseline prikazani kao zapreminski udeo i kumulativni zapreminski udeo čestica odgovarajuće veličine.¹⁰

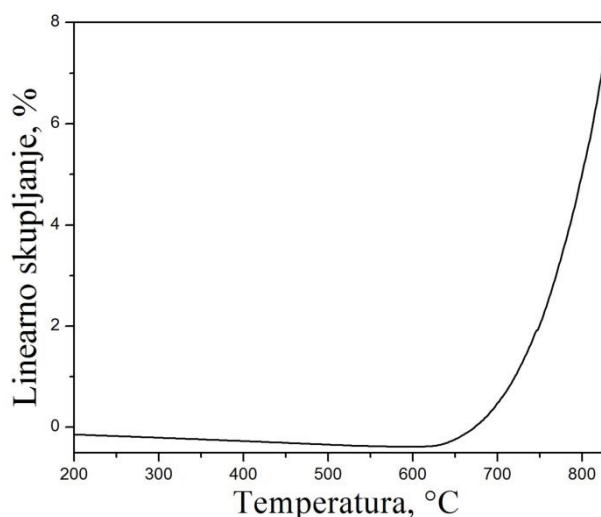
Srednje veličine čestica određene različitim metodama (odgovarajuće vrednosti su istaknute na slici 4.13) se veoma razlikuju, ali relativni odnosi za različite prahove ostaju približno isti, što ukazuje na sličnu morfologiju. Najmanja prosečna veličina čestica se dobija na osnovu broja čestica (MN) u određenom opsegu veličina jer sitnih čestica ima najviše. Slično je i kada se posmatraju površine čestica (MA), ali svakako je

¹⁰ Oznake MV, MN i MA u insetima označavaju veličinu čestica u mikrometrima računatu prema zapreminskoj, brojnoj i površinskoj raspodeli, a SD (standardna devijacija) opisuje širinu raspodele veličina i računa se kao poluširina (u μm) oblasti veličina čestica između 14 % i 86 % kumulativnih zapreminskih udela.

najreprezentativnije veličinu prikazati na osnovu zapreminskog udela čestica određene veličine. Izračunate srednje veličine čestica na osnovu zapremine (MV) su 32,8 μm za prah BF glicin, 7,2 μm za prah BF urea, 0,8 μm za prah BF vinska i 13,2 μm za prah BF oksalna. Standardna devijacija (SD) koja opisuje uniformnost raspodele veličina je nešto manja kod niskotemperaturno dobijenih prahova što je i razumljivo s obzirom na manji stepen aglomeracije.

4.6 Ispitivanje densifikacije BF materijala

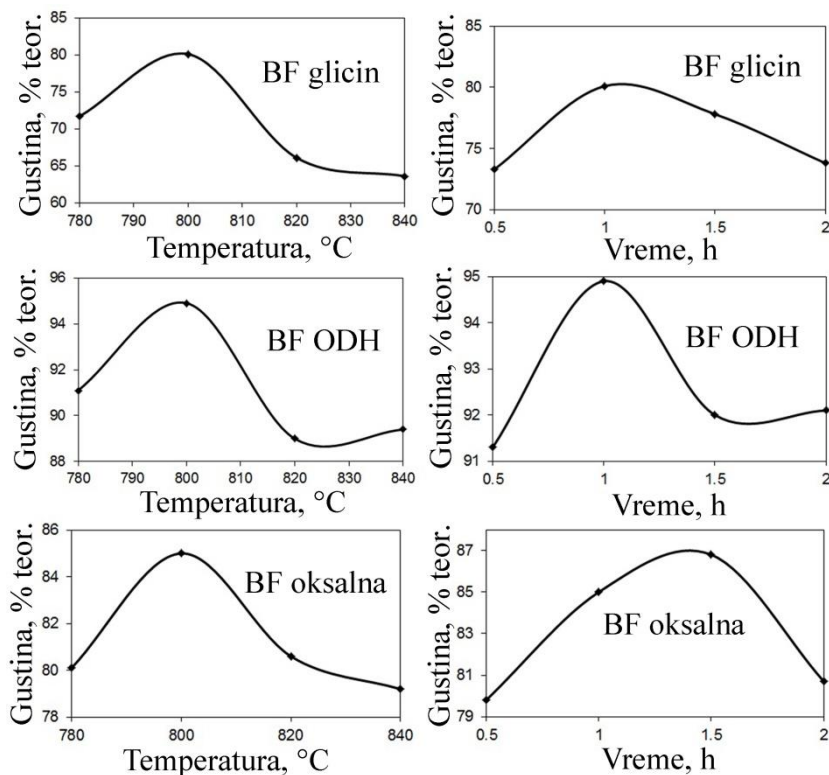
Na osnovu prvih pokušaja sinterovanja prahova, uzorak BF urea, koji je pokazao najmanje prisustvo sekundarnih faza i relativno visoku gustinu, je odabran za detaljniju analizu densifikacije na osnovu koje je odabran termički tretman za sinterovanje svih prahova. Dilatometrijsko ispitivanje kompakta kalcinisanog praha BF urea prikazano na slici 4.14 pokazalo je početak densifikacije na oko 630 °C. Na višim temperaturama, skupljanje postaje sve brže i do 830 °C dostiže 7,5 %. To nije dovoljno za dobijanje guste keramike, ali dalje zagrevanje uzorka bi dovelo do značajnog isparavanja Bi_2O_3 a zatim i topljenja. Imajući na umu ovakvo ponašanje, i uzevši u obzir temperaturnu nestabilnost BF u oblasti od 447 do 767 °C, odabrane su četiri temperature sinterovanja: 780, 800, 820 i 840 °C.



Slika 4.14. Dilatometrijska kriva kompakta praha BF urea.

Nekoliko odabranih prahova je presovano na 200 MPa i sinterovano pri variranju vremena i temperature. Izmerene promene gustine dobijenih uzoraka keramike u zavisnosti od vremena i temperature sinterovanja su prikazane na slici 4.15. Može se

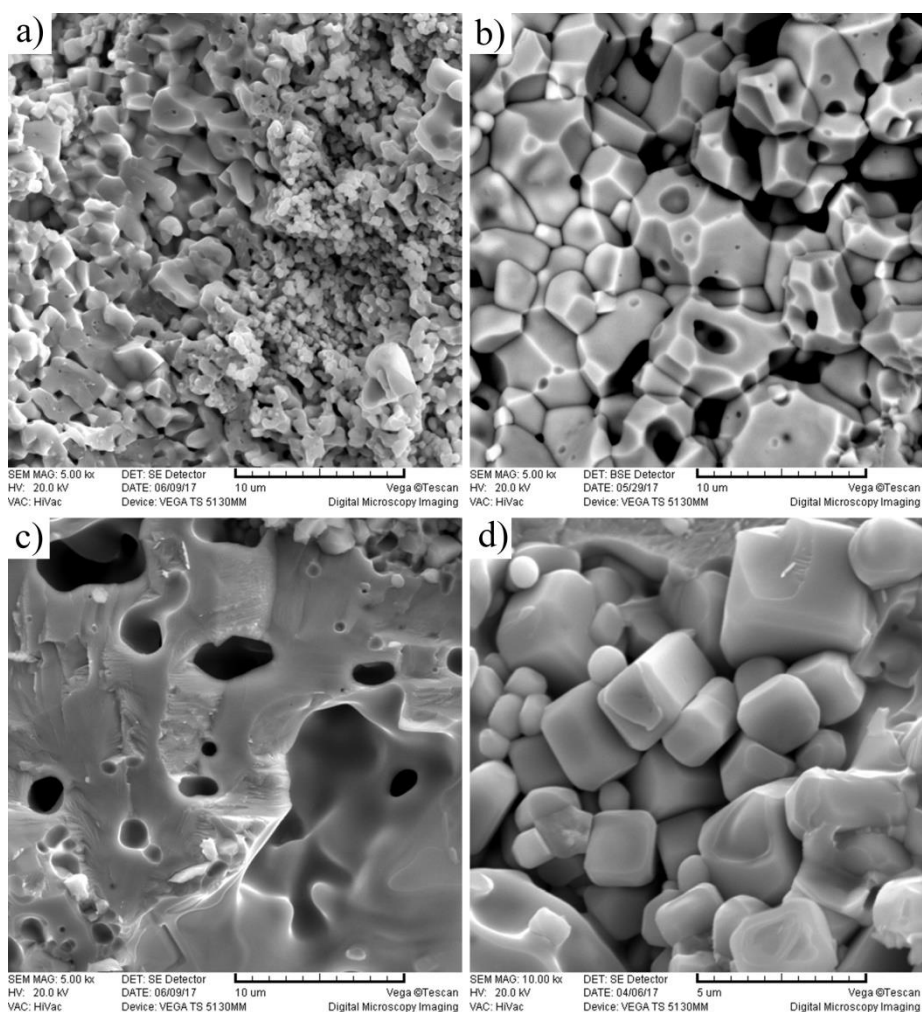
videti da temperatura na gotovo identičan način utiče na proces densifikacije svih uzoraka. Povećanje gustine se u najvećoj meri postiže na 800 °C. Kod različitih vremena sinterovanja postoje blage razlike u ponašanju presovanih uzoraka praha, ali i tu je optimalno vreme za prahove dobijene autosagorevanjem 1 h, dok niskotemperaturno dobijen prah BF oksalna ima čak i malo veću gustinu nakon sinterovanja 1,5 h.



Slika 4.15. Zavisnost gustine keramike dobijene sinterovanjem različito sintetisanih prahova od temperature pri vremenu sinterovanja od 1 h i od vremena sinterovanja na temperaturi od 800 °C.

Nije neobično da duže vreme na optimalnoj temperaturi ili povišena temperatura utiču na smanjenje gustine u keramici imajući u vidu topljenje i visoku isparljivost Bi_2O_3 na ovim temperaturama. Jasno je da može doći do formiranja pora koje postaju barijera procesu sinterovanja (bar onim mehanizmima koji se odvijaju u čvrstoj fazi) i oblasti tečne faze koje ubrzavaju mehanizme koji deluju na kontaktu čvrsto-tečno i vode preteranom rastu zrna [294]. Niže temperature čine reakciju isuviše sporom, tako da je potrebno mnogo duže vreme sinterovanja, što vodi povećanom isparavanju, kao i razgradnji BF faze jer se ulazi u oblast njene smanjene stabilnosti. Mikrostruktura

uzoraka keramike je praćena na SEM-u kako bi se utvrdili uzroci smanjenja gustina na nižim i višim temperaturama. Mikrostrukture keramike BF ODH sinterovane na 780 °C, 800 °C, 820 °C i 840 °C su prikazane na slici 4.16. Može se uočiti da su na 800 °C formirana relativno uniformna poligonalna zrna veličine od 2 do 10 μm najgušćeg pakovanja. U uzorku sinterovanom na 780 °C poroznost je velika i nije došlo do formiranja dobrih kontakata između zrna. U nekim oblastima su prisutne tek malo srasle čestice koje ne prelaze 500 nm u prečniku. Na 820 °C i 840 °C formirana su krupna zrna (20 do 50 μm) veoma slične mikrostrukture kristalisala iz tečne faze sa vidljivim staklastim oblastima (koje mogu da se formiraju zbog velike brzine hlađenja), ali i oblasti sa sitnijim zrnima ortorombične BF faze (što je potvrđeno i XRD analizom) drugačije mikrostrukture (slika 4.16.d).



Slika 4.16. SEM mikrografije prelomljenih površina uzoraka keramike BF ODH sinterovanih u trajanju od 1 h na: a) 780 °C, b) 800 °, c) 820 °C (bar = 10 μm), d) 840 °C (bar = 5 μm).

Tabela I Gustine presovanih prahova (ρ_p) i sinterovanih (ρ_s) uzoraka BF sintetisanih autosagorevanjem i niskotemperaturno koristeći različita organska jedinjenja

Uzorak praha	ρ_p , % teorijske	ρ_s , % teorijske	Povećanje gustine tokom sinterovanja, %
BF glicin (prekursor)	47,7	81,9	72
BF limunska	52,5	68,7	31
BF saharoza	55,6	83,8	50
BF ODH	57,0	94,9	66
BF urea	61,2	82,0	34
BF limunska.n	54,7	87,8	61
BF vinska	51,3	90,1	76
BF hidro	57,5	75,8	32
BF oksalna	44,4	85,1	91

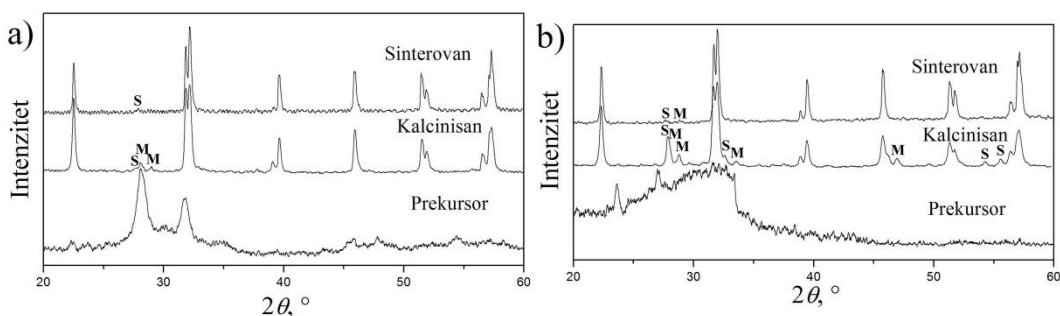
Ova ispitivanja su pomogla u odabiru načina na koji je obavljano procesiranje svih keramičkih materijala BF, tako da su svi sinterovani na 800 °C u trajanju od 1 h. Kao što se vidi iz tabele I, gustine ispresaka se kreću između 50 i 60 % od teorijske, pri čemu se kalcinirani prahovi dobijeni autosagorevanjem nešto bolje pakuju pod pritiskom nego prahovi dobijeni niskotemperaturno, dok prekursorski prah dobijen autosagorevanjem sa glicinom daje presovane uzorke najmanje gustine. Ovo je u skladu sa činjenicom da su sile koje se opiru sabijanju veće između sitnijih čestica. Veće čestice (aglomerati) se lakše presuju zbog manjeg broja kontakata među njima, koji zahtevaju manje energije za gusto pakovanje [253]. Međutim, mnogo je važnije šta se sa uzorcima dešava u toku sinterovanja. Upravo oni prahovi sa najfinijim česticama, koji nisu dostigli visoku vrednost gustine ispreska su imali najveće povećanje gustine tokom sinterovanja na 800 °C. Iako je njihova početna gustina manja, odnosno poroznost veća, same pore su male i tokom sinterovanja se efikasnije uklanjaju. Povećanje gustine tokom sinterovanja je tako 30-66 % kod kalciniranih prahova dobijenih autosagorevanjem, a 60-91 % kod niskotemperaturno dobijenih prahova. Prah BF ODH odstupa od ostalih prahova dobijenih autosagorevanjem sa povećanjem gustine od čak 66 %, verovatno zbog manje aglomerisanosti ovog praha u odnosu na druge dobijene autosagorevanjem (slika 4.11). Prah BF hidro ima znatno manje povećanje gustine od ostalih niskotemperaturno sintetisanih prahova, ali on je dobijen bez korišćenja kompleksirajućeg agensa što bi moglo da znači da zbog odsustva organskih jedinjenja u prekursorskom prahu tokom kalcinisanja dolazi do jačeg povezivanja čestica u čvrste aglomerate koji se tokom

presovanja ne lome i lakše se pakuju, ali zaostale velike pore je teško ukloniti. Veća gustina ispreska ovog praha u odnosu na ostale niskotemperaturne potvrđuje ovo, iako se na mikrografijama prahova (slika 4.11) ne može uočiti značajna razlika u mikrostrukturi praha BF hidro u odnosu na ostale niskotemperaturno sintetisane prahove.

Gustine dobijenih uzoraka keramike se kreću od 69 do 95 % teorijske gustine BF. Najveće gustine su dostignute u slučaju ODH kao goriva kod autosagorevanja i vinske kiseline pri niskotemperaturnoj sintezi.

4.7 Strukturna analiza BF keramike

Efekat odabranih termičkih tretmana na fazni sastav proizvoda se može prikazati na primeru uzoraka BF ODH i BF hidro (slika 4.17). Prekursori se uglavnom sastoje iz finih amorfnih čestica sa malim sadržajem kristalne faze, i to uglavnom neželjenih faza. Nakon kalcinisanja, amorfne faze kristališu i dobija se perovskitni BF uz određen sadržaj sekundarnih faza silenitnog i mulitnog tipa. Tokom sinterovanja, brzim ulaskom u temperaturnu zonu na kojoj se odvija reakcija u čvrstoj fazi i brzim izlaskom iz ove zone, uspešno je izbegnuta oblast nestabilnosti BF faze i fazna čistoća keramike je znatno veća nego u slučaju prahova. Ipak, faze mulitnog i silenitnog tipa jesu prisutne u manjoj meri, jer iako se celokupni sadržaj Fe^{3+} i Bi^{3+} jona u sistemu nalazi u odnosu 1:1, homogenost nije dovoljno visoka niti čestice dovoljno male da bi kinetički bilo moguće postići potpunu eliminaciju nestabilnih faza prema reakciji 2.2.



Slika 4.17. XRD dijagrami prekursorskog i kalcinisanog praha, kao i sinterovane keramike BF dobijenog: a) autosagorevanjem sa ODH, b) niskotemperaturno bez kompleksirajućeg agensa. Sekundarne faze su označene sa: M – faza mulitnog tipa, $Bi_2Fe_4O_9$, S – faza silenitnog tipa, $Bi_{25}FeO_{39}$.

Primenom Šererove jednačine se može zaključiti da je srednja veličina kristalita tokom sinterovanja (vrednosti se mogu videti u tabeli II) povećana za 25 do 69 %, odnosno čak 81 % kod uzoraka dobijenog autosagorevanjem sa glicinom, što je razumljivo jer je veličina kristalita ovog uzorka poređena sa kristalitima u prekursorskom prahu, dok su drugi uzorci poređeni sa kalcinisanim prahom budući da su u prekursorskom obliku amorfni. To je potvrda da se u veoma burnom procesu autosagorevanja sa glicinom formira dovoljno defekata u strukturi koji pomažu reakciju u čvrstom stanju, što omogućava izbegavanje procesa kalcinacije vodeći ka ušedi vremena i energije, ali istovremeno umanjuje efekat odsustva kalcinacije na smanjenje kristalita u keramici. Kristaliti uzorka BF glicin ipak jesu nešto manji od onih u ostalim uzorcima keramike, što opravdava korišćenje ove metode za moguće unapređenje magnetnih svojstava.

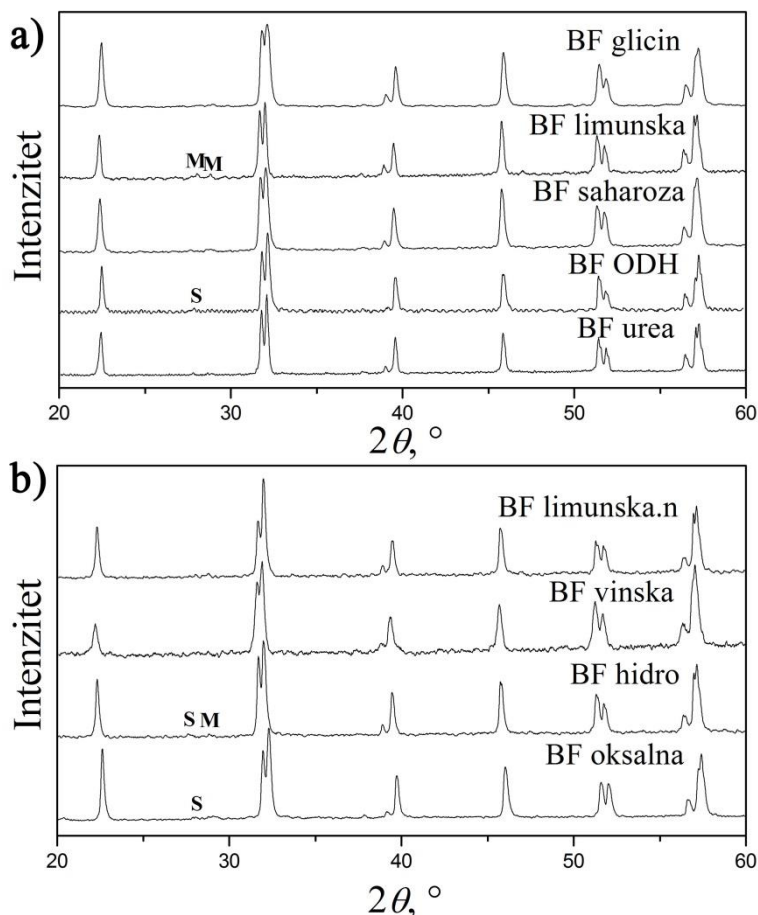
Tabela II Veličina kristalita u uzorcima prahova i keramike računata prema Šererovoj jednačini¹¹

<i>Uzorak</i>	<i>Veličina kristalita, nm</i>		<i>Povećanje tokom sinterovanja, %</i>
	Prah	Keramika	
BF glicin	21	38	81
BF limunska	34	46	35
BF saharoza	32	40	25
BF ODH	32	45	41
BF urea	30	46	53
BF limunska.n	28	41	46
BF vinska	29	38	31
BF hidro	26	44	69
BF oksalna	31	40	29

XRD dijagrami sinterovanih uzoraka (slika 4.18) pokazuju znatno snižen sadržaj sekundarnih faza u odnosu na kalcinisanu prahove. Kod BF keramike dobijene svim metodama se mogu uočiti veoma slabi pikovi mulitne faze, a samo kod uzoraka BF ODH, BF hidro i BF oksalna postoje i veoma slabi pikovi silenitne faze. Ipak, zbog činjenice da je silenitna faza ponekad prisutna u amorfnom obliku, ne može se sa sigurnošću tvrditi da ova faza nije prisutna i u ostalim uzorcima. Pored toga, prisustvo faze mulitnog tipa jeste na samoj granici detekcije, ali njena refleksija je manja od refleksije teže BF faze, koja efikasnije rasipa X-zrake, pa je stvarno prisustvo često veće

¹¹ U nedostatku standardnog uzorka kristala nije bilo moguće utvrditi širenje pikova usled nesavršenosti uređaja za merenje, tako da su stvarne vrednosti veličine kristala veće od navedenih. Kako su svi prahovi mereni na istom uređaju, moguće je porediti dobijene vrednosti.

nego što bi se to zaključilo sa difraktograma [295]. Ipak, može se istaći da su neki od uzoraka keramike strukturno veoma čisti (BF glicin, BF urea, BF limunska.n) uzevši u obzir sve probleme pri sintezi i procesiranju BF keramičkih materijala.

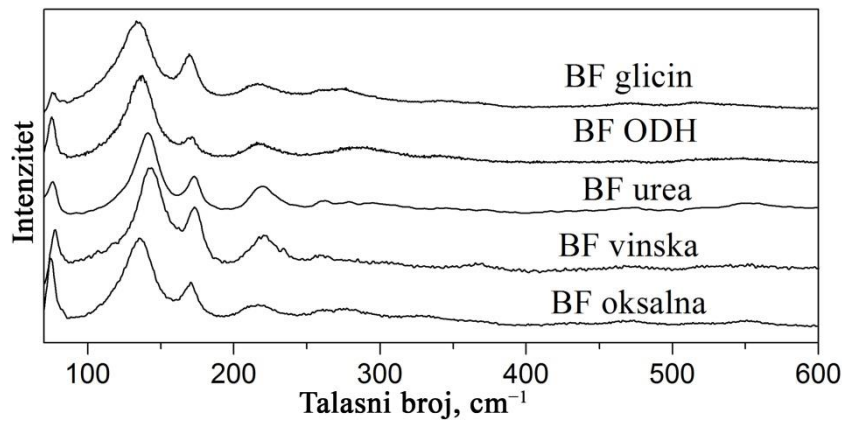


Slika 4.18. XRD dijagrami BF keramike sinterovane 1 h na 800 °C, dobijene primenom različitih goriva (a) ili kompleksirajućih agenasa (b). Sekundarne faze su označene sa:

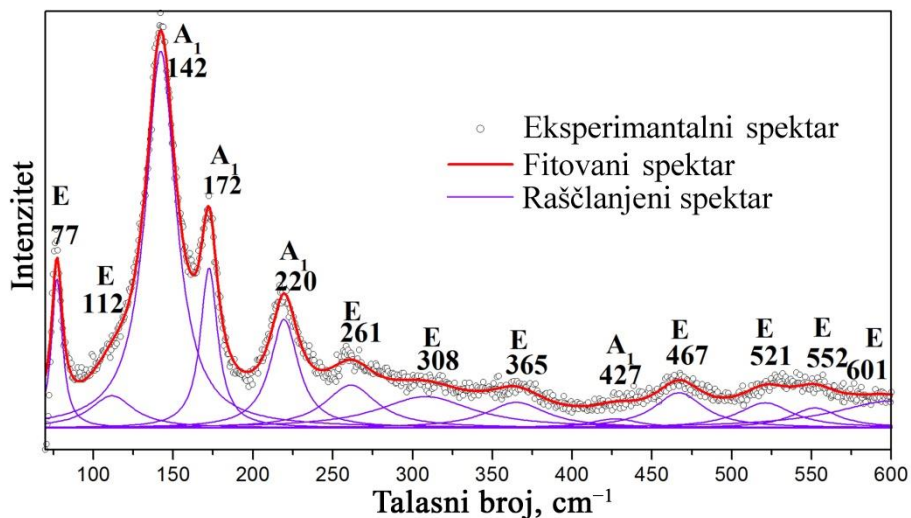
M – faza mulitnog tipa, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, S – faza silenitnog tipa, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Kompleksirajući agensi tokom niskotemperaturne sinteze stabilišu rastvor sprečavajući ranu kristalizaciju i taloženje, tako da se dobija gel koji sušenjem daje prah sa malim prisustvom defekata koji dalje podleže reakciji u čvrstom stanju i daje materijal sitnozrne mikrostrukture. Autosagorevanje u burnoj reakciji daje fine čestice praha bogate strukturnim defektima koji omogućavaju brzu reakciju u čvrstoj fazi, dobru densifikaciju, ali i veći rast zrna.

Raman spektri odabranih uzoraka BF keramike prikazani su na slici 4.19. Veoma slični spektri potvrđuju romboedarsku strukturu svih uzoraka. Poznato je da romboedarski BF sa R3c simetrijom ima 4 A₁ i 9 E modova. Raman spektri su fitovani Lorencovom funkcijom kako bi se preciznije odredili položaji modova. Slika 4.20. prikazuje izgled fitovanog spektra uzorka BF urea, a u tabeli III su predstavljeni talasni brojevi modova svih uzoraka. Modovi na talasnim brojevima do 400 cm⁻¹ pokazuju odlično slaganje sa literaturnim podacima [296]. Modovi na većim talasnim brojevima su veoma slabo izraženi i verovatno otuda dolaze velike razlike u opsezima pa čak i broju registrovanih modova o kojima izveštavaju različiti autori. Raman spektroskopija potvrđuje formiranje romboedarskog BF bez primećenih spektara koji potiču od drugih faza.



Slika 4.19. Raman spektri BF keramike na sobnoj temperaturi.



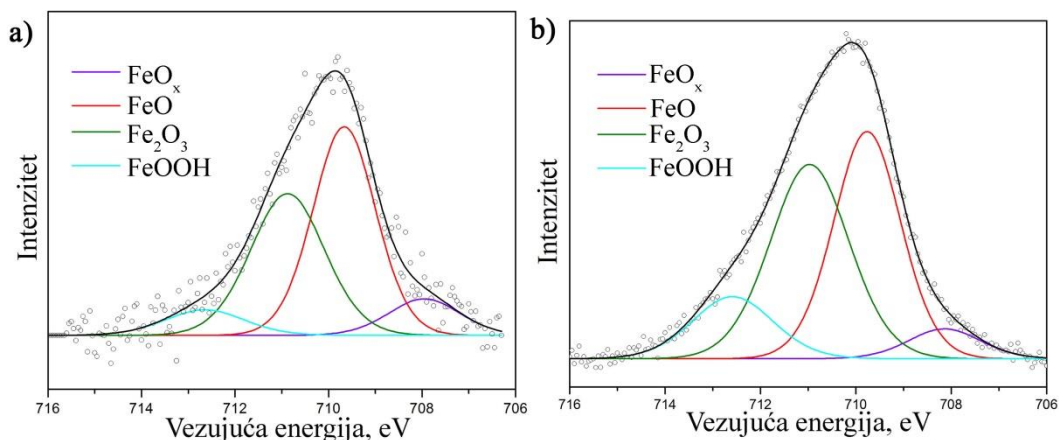
Slika 4.20. Raman spektar BF urea keramike na sobnoj temperaturi sa označenim modovima i njihovim položajima.

Tabela III Položaji Raman modova uzoraka BF keramike dobijene autosagorevanjem ili niskotemperaturnim hemijskim postupkom uz primenu različitih goriva i kompleksanata

Mod	BF glicin	BF ODH	BF urea	BF vinska	BF oksalna	Lit. [296]
E, cm ⁻¹	76	75	77	78	75	71-77
E, cm ⁻¹	99	109	112	112	106	98-136
A ₁ , cm ⁻¹	133	137	142	142	135	135-153
A ₁ , cm ⁻¹	170	171	172	172	170	167-177
A ₁ , cm ⁻¹	216	216	220	221	217	211-227
E, cm ⁻¹	260	284	261	261	275	255-275
E, cm ⁻¹	274	301	308	305	327	279-335
E, cm ⁻¹	-	-	-	-	-	321-375
E, cm ⁻¹	341	341	365	365	370	351-365
A ₁ , cm ⁻¹	428	427	427	427	430	425-490
E, cm ⁻¹	470	471	467	466	471	437-473
E, cm ⁻¹	515	517	521	522	520	473-554
E, cm ⁻¹	546	547	552	551	551	525-618
E, cm ⁻¹	-	-	601	601	-	

XPS spektri Fe 2p_{3/2} za uzorke keramike BF urea i BF vinska kao predstavnike različitih postupaka sinteze (autosagorevanje i niskotemperaturna sinteza) koji zbog relativno visoke čistoće i gustine najbolje ispunjavaju kvalitete potrebne za uspešnu karakterizaciju električnih svojstava prikazani su na slici 4.21. Spektri su rastavljeni na 4 komponente, a iz odnosa površina koje ovakvi pikovi pokrivaju je moguće proceniti u kojem odnosu se nalaze joni gvožđa različitog naelektrisanja. Mali pik na energiji vezivanja od oko 708 eV pripisan je substehiometrijskoj FeO_x fazi (0,5 < x < 1). Komponenta na 709,6 eV pripisana je jonima dvovalentnog gvožđa, dok se na 710,9 i 712,5 eV nalaze joni trovalentnog gvožđa okruženi kiseoničnim i hidroksilnim jonima [297,298]. Rezultati pokazuju da je kod uzorka keramike BF urea, oko 51 % gvožđa u dvovalentnom obliku, dok je u slučaju keramike BF vinska približno 43 % gvožđa dvovalentno. Ovako veliki sadržaj Fe²⁺ jona je čest kod BF materijala i ukazuje na neminovno prisustvo kiseoničnih vakansija ili drugih defekata koji omogućavaju elektroneutralnost. Upravo je ovo razlog niske električne otpornosti uobičajene za BF

keramiku. Navedeni podaci pokazuju da niskotemperaturno dobijen BF ima nešto niži sadržaj dvovalentnog gvožđa od onog u uzorcima dobijenim autosagorevanjem, pa bi se moglo očekivati da će ovako sintetisana keramika imati nešto višu električnu otpornost i veću mogućnost da se ispolje feroelektrična svojstva.



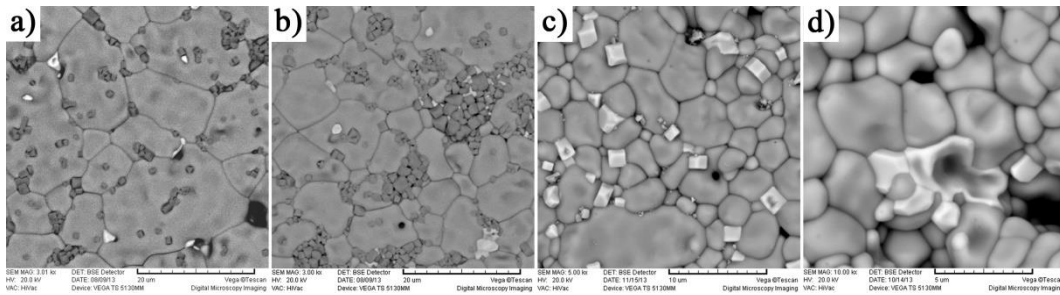
Slika 4.21. Fe $2p_{3/2}$ XPS spektri BF keramike dobijene: a) autosagorevanjem pomoću uree, b) niskotemperaturno sa vinskom kiselinom.

4.8 Mikrostruktura BF keramičkih materijala

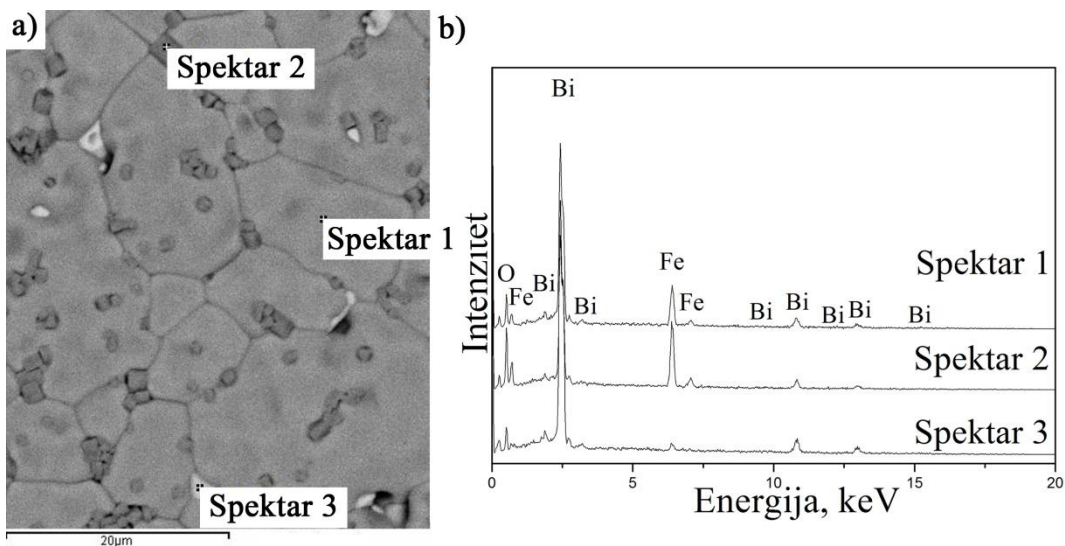
Prvi problem koji je trebalo rešiti kako bi se mogla proučavati mikrostruktura BF keramike je bio odabir načina na koji treba snimiti i prikazati mikrografije. Uobičajen način za pripremu keramike je poliranje i termičko ili hemijsko nagrizanje. Usled poroznosti, lakog ispadanja pojedinih zrna iz materijala i nedostupnih finijih tehnika poliranja, nije moguće istaći karakteristike mikrostrukture na ovaj način. Zbog toga je keramika snimana na netretiranoj slobodnoj površini ili netretiranoj površini preloma.

Prva činjenica uočena sa mikrografija slobodne površine sinterovanih uzoraka ukazala je da iako su sekundarne faze prisutne u količini na granici detekcije metodom strukturne analize, njihov sadržaj ipak nije beznačajan. Na slici 4.22 su prikazane mikrostrukture različitih uzoraka BF keramike gde se zahvaljujući BSE detektoru mogu uočiti različite faze. BF faza je vidljiva u sivoj boji, faza mulitnog tipa je nekoliko nijansi tamnija, dok je faza silenitnog tipa skoro bele boje. EDS analiza različitih delova površine uzorka keramike (slika 4.23a) je potvrdila atomske odnose u ovim fazama koji su prikazani spektrima na slici 4.23b, a preračunati atomski udeli su uneti u tabelu IV. Odstupanja od stehiometrijskog odnosa jona se mogu objasniti time da su zahvaćene

oblasti u kojima se mere atomski odnosi veći od zrna pojedinih faza. Mala, kubna zrna faze mulitnog tipa se uobičajeno nalaze u obliku grupacija koje broje od nekoliko do nekoliko desetina zrna u potpunosti okruženih BF fazom, a ponekad i u kontaktu sa fazom silenitnog tipa. Ova se nalazi u obliku većih, pojedinačnih zrna koja su često nepravilnog oblika prilagođenog okolnim strukturama, ali ako imaju dovoljno prostora da rastu, obrazuju zarubljene kubne oblike.



Slika 4.22. Mikrostrukture različitih faza u BF keramici (BSE detektor) pri različitim uvećanjima: a), b) bar = 20 µm, c) bar = 10 µm, d) bar = 5 µm.

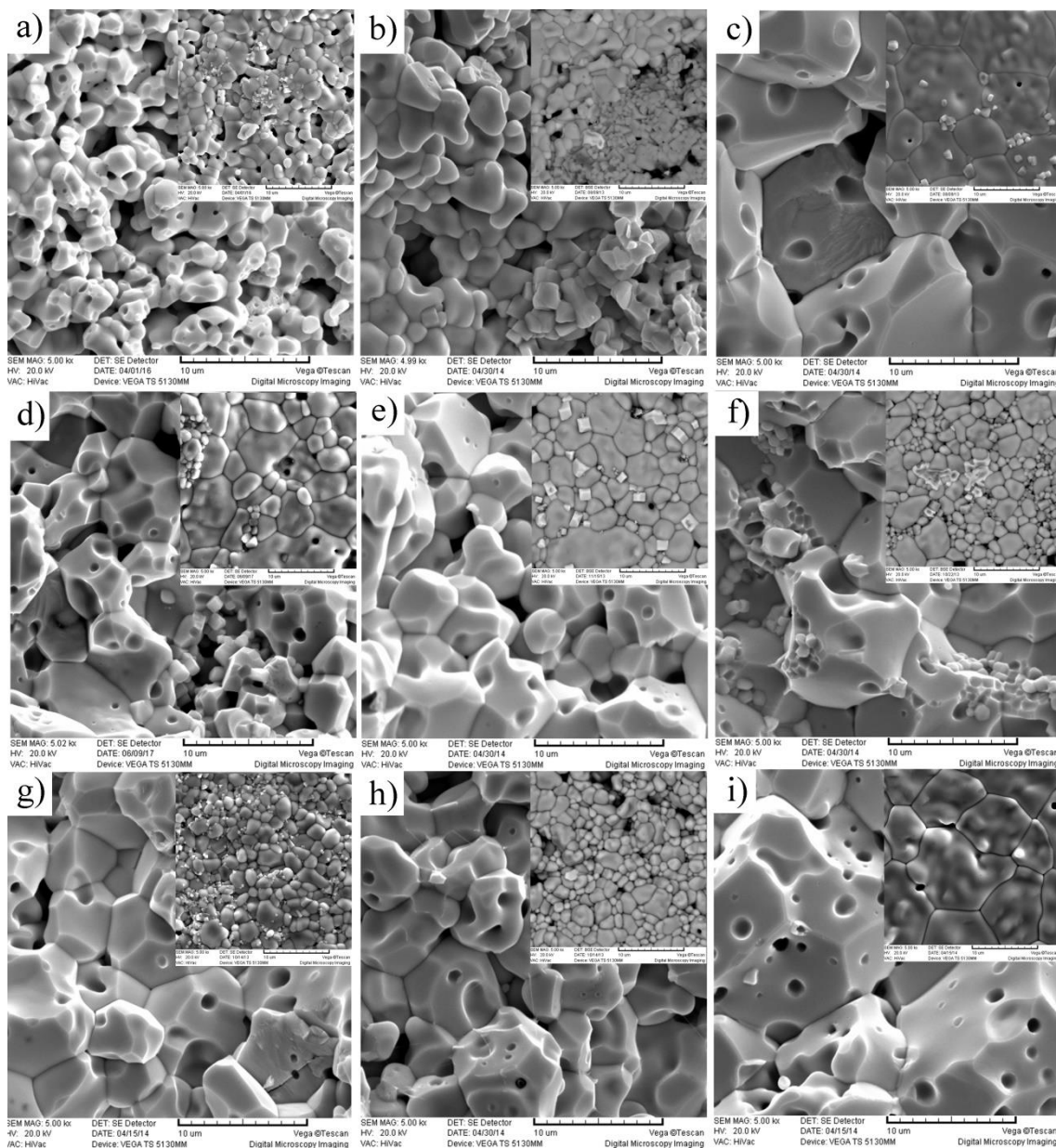


Slika 4.23. Tačke na površini uzorka keramike u kojima je rađena EDS analiza (a) i registrovani spektri (b).

Tabela IV Elementalna analiza različitih oblasti na površini uzorka BF keramike

Pozicija	Udeo Bi, at. %	Udeo Fe, at. %	Udeo O, at. %	Faza
1	22	21	57	BiFeO_3
2	13	23	64	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
3	35	4	61	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$

Na SEM mikrografijama površine preloma sinterovanih uzoraka i slobodne površine na insetima (slika 4.24) se vidi znatno bolja densifikacija i kristaliničnost nego što je to bio slučaj na nižim ili višim temperaturama (slika 4.16). Moguće je uočiti veliku razliku u faznom sastavu ali i mikrostrukturi površine i unutrašnjosti keramike. Značajan udeo sekundarnih faza koji se može uočiti i na slici 4.22 nije detektovan u unutrašnjosti materijala.

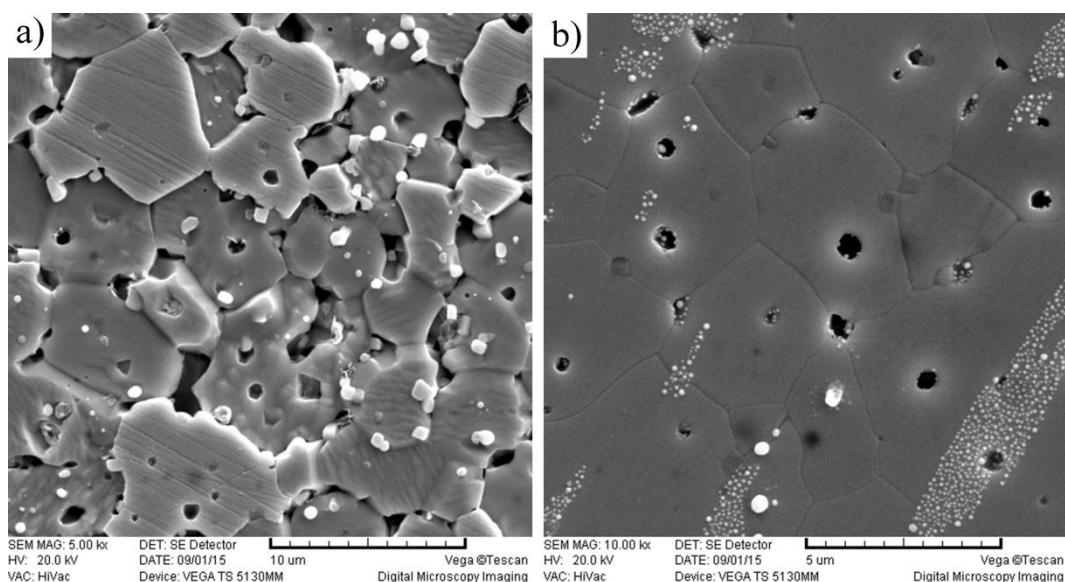


Slika 4.24. SEM mikrografije preloma i slobodne površine (inseti) uzoraka BF keramike: a) BF glicin, b) BF limunska, c) BF saharoza, d) BF ODH, e) BF urea, f) BF limunska.n, g) BF vinska, h) BF hidro i i) BF oksalna (bar = 10 µm).

Posmatranjem površine došlo bi se do zaključka da su zrna niskotemperaturno sintetisane keramike (slika 4.24f-i) uglavnom nešto sitnija nego zrna keramike dobijene autosagorevanjem (slika 4.24a-e), međutim, situacija u unutrašnjosti je drugačija. Zrna kod uzoraka dobijenih autosagorevanjem, a naročito u slučaju burne i brze reakcije (BF glicin, BF ODH, BF limunska) su znatno sitnija (1-5 μm), i po veličini odgovaraju zrnima sa površine. Niskotemperaturno dobijeni uzorci, ali i oni dobijeni sagorevanjem uz blagu i dužu reakciju (BF urea, BF saharoza), imaju velika unutrašnja zrna (5-15 μm), znatno veća nego što je to slučaj na površini, sa naročito izraženim intragranularnim porama. Najbolja eliminacija poroznosti (pa i najveće gustine) je postignuta u slučaju ODH kao goriva kod sinteze autosagorevanjem i vinske kiseline pri niskotemperaturnoj sintezi, što je u skladu sa rezultatima određivanja gustina (tabela I).

Prema dosadašnjim ispitivanjima mehanizma reakcije u čvrstom stanju između Bi_2O_3 i Fe_2O_3 , brzinu reakcije kontroliše difuzija Bi^{3+} jona koja je znatno brža od difuzije Fe^{3+} jona [198]. Tokom kalcinisanja prekursorskih prahova (naročito niskotemperaturno sintetisanih), po završetku oksidacije organskih jedinjenja u sistemu postoje uglavnom fine amorfne ili delimično kristalisane oblasti bogatije gvoždem ili bizmutom između kojih dolazi do difuzije jona, pre svega Bi^{3+} . U delimično odmakloj reakciji se razlikuju tri oblasti: oblast bogatija bizmutom, oblast bogatija gvoždem i oblast BF koja ih deli. Takođe dolazi do kristalizacije u graničnim oblastima, a formirani kristali mulitne faze su u ovoj temperaturnoj oblasti stabilni i u jednom trenutku reakcija više ne može da napreduje uprkos difuziji novih jona Bi^{3+} iz oblasti sa viškom bizmuta. Rezultat su prahovi koji sadrže određen udeo sekundarnih faza. Tokom sinterovanja se ovaj proces delimično nastavlja; difuzija Bi^{3+} je na povišenoj temperaturi još brža, a izlazi se iz temperaturne oblasti u kojoj su kristali faze mulitnog tipa stabilni. Velika poroznost na početku sinterovanja ubrzava procese koji se odigravaju u gasovitoj fazi jer pore u kontaktu sa oblastima bogatim bizmutom koji lako isparava doprinose difuziji jona bizmuta kroz materijal. To znači da je omogućeno potpunije odvijanje reakcije i formiranje BF faze visoke čistoće, što i važi za unutrašnjost keramike (iako je zbog prirode ove reakcije tokom procesa i rasta moguće da zrna BF okruže manja zrna mulitnog tipa, a da izvesna količina zrna silenitnog tipa zaostane na spoljšnjoj BF zrna). Ovako brz rast u trenutku kada je poroznost sistema značajna čini da veliki deo pora ne može biti uklonjen na vreme i zaostaje unutar zrna.

Mikrografije preloma keramike (slika 4.24) potvrđuju visok sadržaj intragranularnih pora u niskotemperaturno sintetisanim uzorcima ali i uzorcima dobijenim autosagorevanjem u kom nisu dostignute visoke temperature. Mikrografija poliranog uzorka keramike potvrdila je da ove pore nisu prisutne samo u površinskim oblastima zrna već ravnomerno kroz celu unutrašnjost (slika 4.25). Pore se uglavnom nalaze u samim zrnima a ne između njih. Dejstvom kiselina se uklanjaju sekundarne faze iz površinskog sloja, a termičko nagrizanje se odvija na dovoljno visokoj temperaturi da u velikoj meri sa površine uklanja isparljivu fazu silenitnog tipa tako da je vidljiva samo BF faza.



Slika 4.25. Mikrostrukture poliranih i: a) hemijski (bar = 10 µm), b) termički (bar = 5 µm) nagrizanih uzoraka keramike BF oksalna.

Iako okolna atmosfera jeste zasićena bizmutom, nije moguće potpuno je izolovati pri ovom načinu sinterovanja, a smanjenje parcijalnog pritiska para bizmuta je očigledno dovoljno veliko da se usled smanjene brzine mehanizama sinterovanja koji se odigravaju u gasovitoj fazi uspori proces densifikacije i rasta zrna, i da na površini nekih uzoraka zrna ostaju slična onima kod uzoraka dobijenih autosagorevanjem, a nekoliko puta su manja od zrna u unutrašnjosti tih istih materijala. Izloženost atmosferi i povećano isparavanje bizmuta, pre svega iz silenitne faze bogate bizmutom (koja se prema faznom dijagramu na slici 2.3 na temperaturi sinterovanja delimično topi) čini da čestice praha koje se nalaze na površini uzoraka nemaju identične uslove u kom se odigravaju procesi tokom sinterovanja kao unutrašnje čestice koje su u potpunosti

okružene drugim česticama. Isparavanje bizmuta nije potpuno sprečeno uprkos kontrolisanju atmosfere, i nastala neravnoteža u odnosu $\text{Bi}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ čini da zaostaje jedan deo mulitnih zrna. SEM mikrografije (slika 4.22) pokazuju da u malom procentu dolazi i do formiranja silenitne faze bogate bizmutom, u nekim slučajevima čak u kontaktu sa fazom mulitnog tipa, gde je najmanja verovatnoća da se ona nađe ukoliko je zaostala zbog nepotpunog odvijanja reakcije u čvrstom stanju. To znači da ova faza nije postojala u toku samog sinterovanja, već se tokom hlađenja i kratkog boravka keramike u temperaturnoj oblasti nestabilnosti BF faze formirala na mestima gde su postojeći kristali faze mulitnog tipa rasli na račun razgradnje BF.

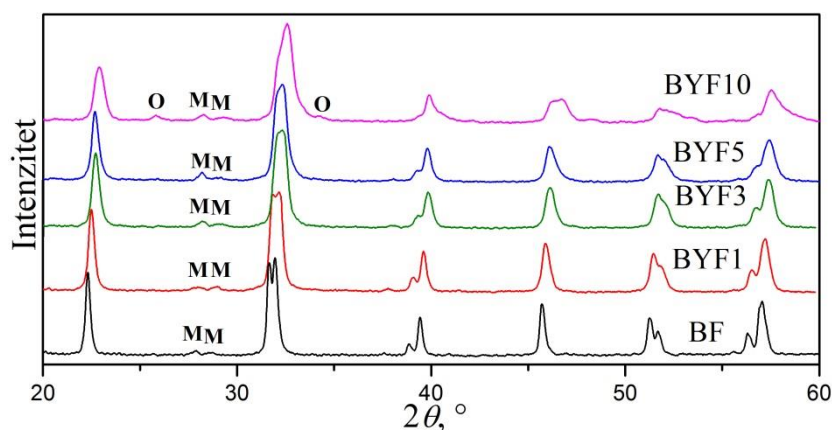
Do razlike u unutrašnjoj mikrostrukturi uzoraka dobijenih niskotemperaturnim postupcima u odnosu na uzorke sintetisane autosagorevanjem verovatno dolazi usled toga što je kod autosagorevanja željena BF faza u značajnoj meri formirana već tokom sinteze, u procesima koji nisu u potpunosti poznati, ali se svakako razlikuju od uobičajene kristalizacije. To znači da već u početku kalcinacije i/ili sinterovanja postoje formirani kristaliti BF koji tokom ovih procesa nestaju ili rastu, a veći broj defekata omogućava brže odvijanje procesa sinterovanja u čvrstoj fazi, tako da pore bivaju uklonjene u većoj meri. Nije prisutan bizmut-oksidi ili silenitna faza iz kojih bi bizmut u velikoj meri isparavao, i čak i na površini ne dolazi do formiranja sekundarnih faza. Tek je tokom hlađenja, u oblasti termodinamičke nestabilnosti BF, moguća razgradnja BF i formiranje faza mulitnog i silenitnog tipa u manjoj meri, ali u ovoj kasnoj fazi sinterovanja to neće uticati na preteran rast zrna, i površinska zrna ostaju slična onima u unutrašnjosti.

4.9 Struktura i mikrostruktura dopiranih sistema

Kako bi se utvrdio način na koji dopanti u strukturi utiču na svojstva BF materijala, ispitivana su dva tipa dopiranih sistema. Materijali u kojima je različit molski udeo Bi^{3+} jona zamenjen jonima Y^{3+} ($\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$, $x = 0, 1, 3, 5, 10 \%$) su korišćeni za praćenje uticaja veličine jona u A-položaju na svojstva, dok su za definisanje uticaja elektronske konfiguracije dopirajućeg jona materijali dopirani istim molskim udelom (5 %) nekoliko

jona različitog naelektrisanja u A-položajima ($\text{Bi}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{A} = \text{K}^+$, Ca^{2+} , Y^{3+}) ili B-položajima ($\text{BiFe}_{0,95}\text{B}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{B} = \text{Li}^+$, Ni^{2+} , Zr^{4+} , Mo(VI)).¹²

Sinteza autosagorevanjem sa ureom je zbog odsustva sekundarnih faza (slika 4.18), relativno visoke gustine (~82 %, tabela I) i povećane električne otpornosti (kako je pokazala kasnija karakterizacija, slika 4.51) odabrana za sintezu uzoraka BF dopiranih itrijumom. XRD analiza (slika 4.26) je potvrdila formiranje perovskitne faze tokom kalcinacije uz veoma malo prisustvo faze mulitnog tipa. Joni itrijuma su se čak i u najvećem dodatnom procentu (10 %) dobro ugradili u kristalnu strukturu i nisu uticali na značajnu promenu sadržaja sekundarnih faza kao što je čest slučaj pri dopiranju BF [128,130,131,147,299-302].

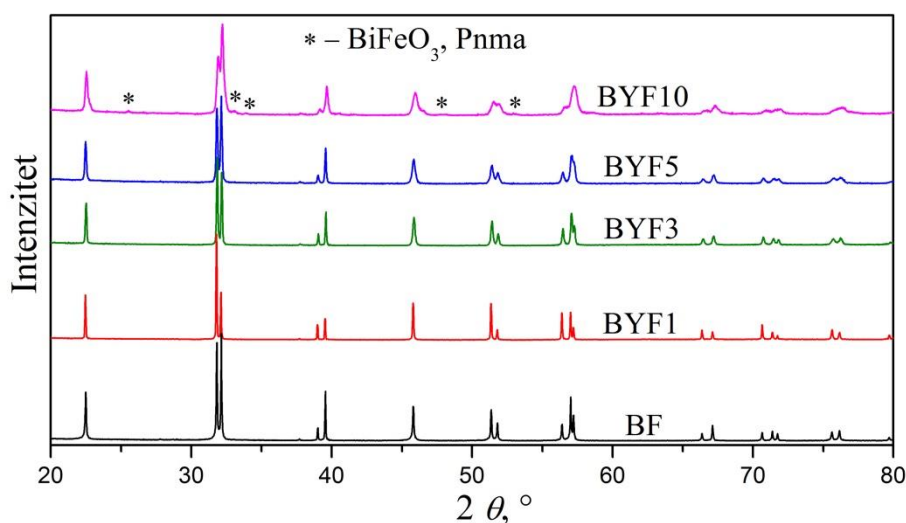


Slika 4.26. XRD difraktogrami itrijumom dopiranih kalciniranih BF prahova. M označava fazu mulitnog tipa, a O ortorombični BF.

Male količine prisutnih sekundarnih faza nestaju tokom sinterovanja što se može videti na difraktogramima na slici 4.27. Iako supstitucija Bi^{3+} jona jonima Y^{3+} nije uticala na čistoću materijala, mogu se uočiti razlike u strukturi kristalne rešetke. Svi pikovi se sa porastom koncentracije Y^{3+} pomeraju ka nešto većem uglu i intenzitet im blago opada dok postaju sve širi, što se još bolje vidi na uvećanom segmentu najistaknutijeg pika na slici 4.28a. Promene pozicija pikova su uobičajene kada se jon u strukturi menja jonom drugačije veličine. Novi joni se nalaze u šupljinama koje im ne odgovaraju u potpunosti što uvodi strukturne napone i promenu u veličini parametara jedinične ćelije (slika 4.29b). Istovremeno dolazi do promene u veličini kristalita (slika 4.28b) koja bi mogla objasniti širenje pikova sa povećavanjem sadržaja itrijuma, koje se može uočiti na

¹² Joni su birani tako da njihova veličina bude što približnija veličini jona koje menjaju, ali izvesne razlike u veličini su neizbežne.

slikama 4.26-4.28. Joni Y^{3+} veličine $1,19 \text{ \AA}$ [36]¹³ ulaze na mesta Bi^{3+} ($1,36 \text{ \AA}$) [37] i očekuje se da jedinična ćelija postaje manja. Sa slike 4.29b se, međutim, vidi da jedinična ćelija najpre raste, a zatim prvo opada dužina parametra c , a iznad 3 % Y^{3+} i parametar a i zapremina ćelije. To bi se moglo objasniti isparljivošću Bi_2O_3 i uobičajeno velikoj koncentraciji vakansija u BF keramici. Pri veoma malom procentu, joni Y^{3+} nemaju značajan uticaj na prosečnu veličinu jedinične ćelije, ali kao manje isparljivi od Bi^{3+} jona smanjuju broj formiranih vakansija koje se mogu smatrati beskonačno malim atomom u strukturi, što vodi povećanju jedinične ćelije. Tek iznad 3 % manja veličina Y^{3+} jona nadmašuje uticaj smanjenja koncentracije vakansija i jedinična ćelija počinje da se smanjuje. Uz pomoć ostalih metoda karakterizacije treba utvrditi zašto tako mala koncentracija Y^{3+} pravi relativno veliku promenu u koncentraciji vakansija.

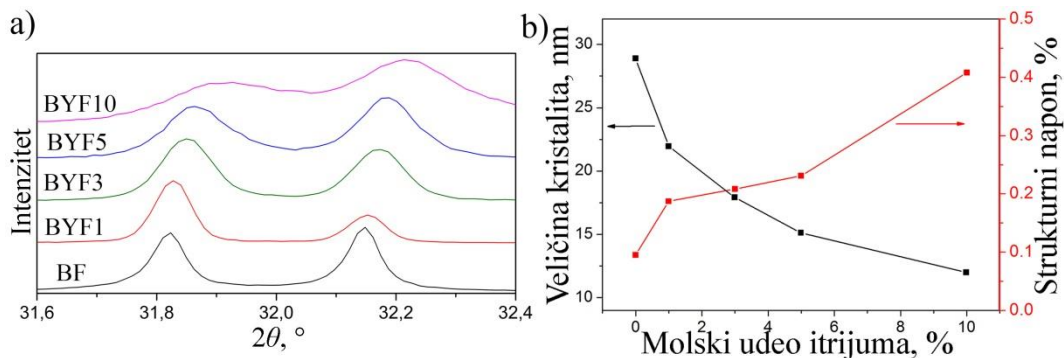


Slika 4.27. XRD difraktogrami itrijumom dopirane BF keramike. Svi neoznačeni pikovi odgovaraju romboedarskom BF sa $R3c$ prostornom grupom, dok su posebno obeleženi pikovi ortorombične BF faze sa $Pnma$ prostornom grupom.

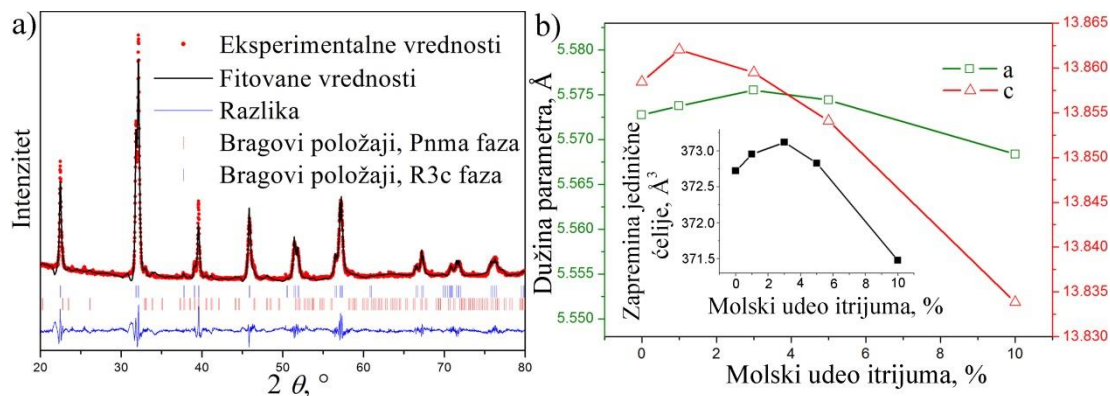
Iznad 5 % dodatog itrijuma, strukturni naponi (slika 4.28b) postaju dovoljno veliki da dođe do formiranja nove faze. Ritvald analiza (slika 4.29a) je pokazala da 6,6 % uzorka BYF10 čini ortorombična BF faza sa $Pnma$ prostornom grupom. Pokazano je da mnogi dopanti uslovljavaju transformaciju romboedarske strukture BF u ortorombičnu, do koje dolazi pri određenom procentu dopanta, što ukazuje da je za strukturne promene

¹³ Ne postoji podatak za jonski radijus Y^{3+} pri koordinatnom broju 12, tako da je veličina procenjena na osnovu odnosa veličina Bi^{3+} i Y^{3+} pri koordinacionom broju 8.

presudna prosečna veličina A-jona, a ne specifično svojstvo nekog dopanta [157,301,303-306].

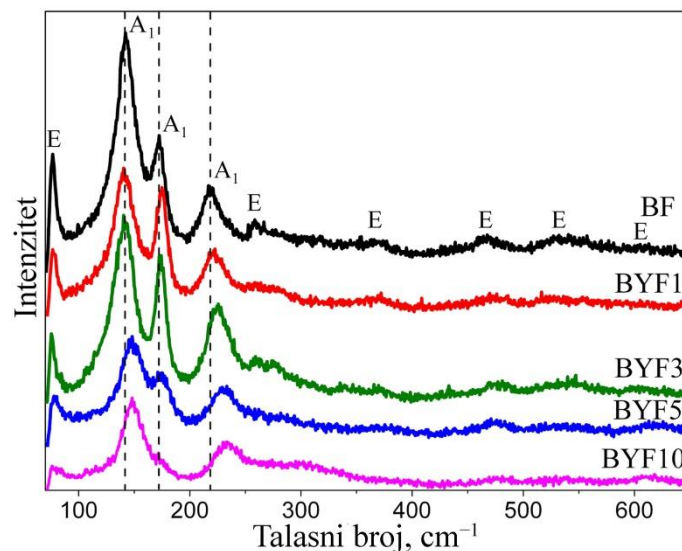


Slika 4.28. a) XRD difraktogram oblasti 2θ od 31,6 do 32,4 °; b) uticaj sadržaja itrijuma na veličinu kristalita i strukturne napone u dopiranoj BF keramici.



Slika 4.29. a) Ritvald utičnjavanje za uzorak keramike BYF10; b) uticaj sadržaja itrijuma u BF keramici na parametre jedinične ćelije.

U merenom opsegu Raman spektara (slika 4.30) jasno su vidljiva tri A_1 i pet E modova (ostale modove je teško rasčlaniti na sobnoj temperaturi). Modovi se pomeraju ka višim vrednostima talasnih brojeva sa povećanjem sadržaja itrijuma. Ovo je posebno primetno na A_1 modovima, koji se odnose na kovalentne Bi-O veze [307]. Ovakvo pomeranje se može objasniti smanjenom prosečnom masom jona u A-položaju. Osim toga, primetno je smanjenje intenziteta modova, što ukazuje na smanjenu stereochemijsku aktivnost jona u A-položaju usled odsustva slobodnog elektronskog para na Y^{3+} jonima. Ipak, svi modovi su prisutni što znači da i pored izvesnih strukturnih promena, romboedarska BF faza nije značajno narušena.

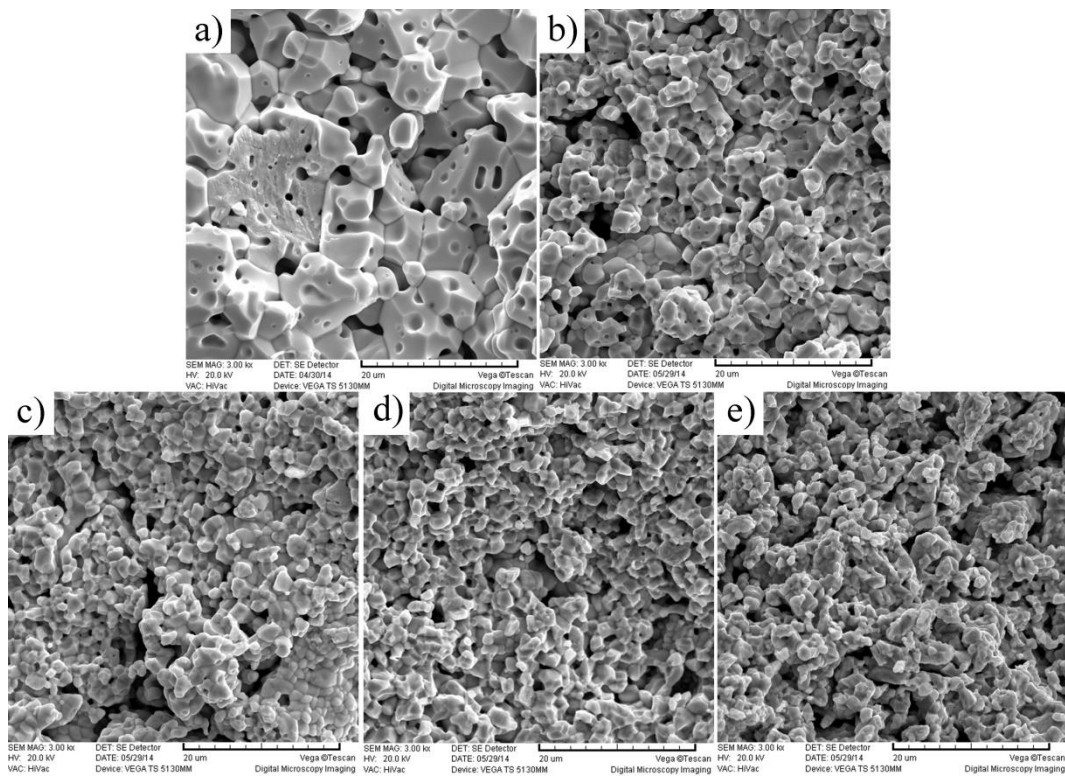


Slika 4.30. Raman spektri BF keramike dopirane itrijumom.

Mikrografije površine preloma uzoraka keramike (slika 4.31) pokazuju da je dopiranjem veličina zrna smanjena sa 4-15 na 2-4 μm . Intragranularna poroznost prisutna u nedopiranom uzorku se potpuno gubi pri koncentracijama Y^{3+} jona većim od 3 %. Već je na 1 % Y^{3+} došlo do značajne promene u veličini i morfologiji zrna, i porast koncentracije itrijuma iznad 3 % nema primetan uticaj. Densifikacija se lošije odigrava u dopiranim uzorcima što se vidi i po povećanoj intergranularnoj poroznosti kao i po gustini uzoraka keramike koja za uzorke dopirane sa 0, 1, 3, 5 i 10 mol % Y^{3+} iznosi 82, 75, 78, 80 i 72 % teorijske. Da bi se objasnio uticaj sadržaja Y^{3+} jona na mikrostrukturu mora se uzeti u obzir isparljivost jona i njen uticaj na odvijanje reakcije u čvrstoj fazi i sinterovanje. Joni Y^{3+} su manje isparljivi i uopšte manje mobilni od Bi^{3+} jona na temperaturi sinterovanja (YFeO_3 uobičajeno zahteva znatno više temperature sinterovanja od $\sim 1400^\circ\text{C}$) [308], tako da usporavaju odvijanje reakcije sprečavajući rast zrna i zaostajanje pora unutar zrna, ali i smanjujući gustinu keramike. Razmatranjem sistema u kome postoje joni manje mobilnosti i poznavanjem procesa sinterovanja u čvrstom stanju, može se zaključiti da na konveksnim granicama zrna sa kojih joni odlaze dolazi do povećanja koncentracije manje isparljivih jona jer oni u manjem procentu napuštaju površinu. Kada njihova koncentracija na površini zrna dovoljno poraste, odvijanje reakcije je usporeno jer se onemogućavaju isparavanje-kondenzacija i površinska difuzija koji čine važne mehanizme u sinterovanju [294].

Još jedan od mogućih razloga za koncentrisanje dopanata u granicama zrna može biti to što ugrađivanje jona drugačije veličine uvodi strukturalna naprezanja u

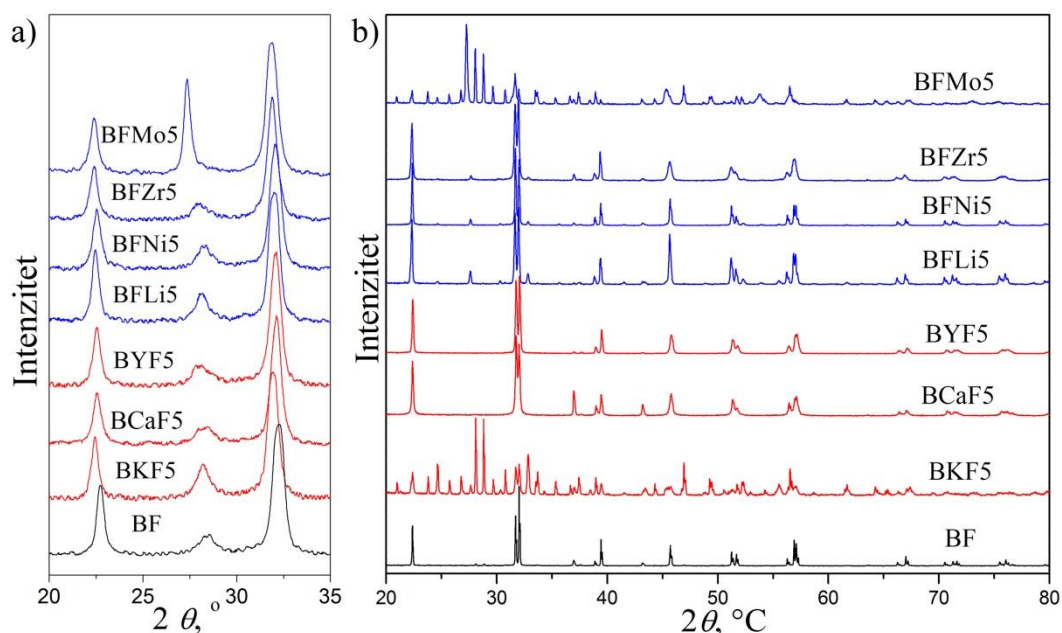
kristalnu rešetku što je energetski nepovoljno i neće se odigravati u unutrašnjosti kristala, dok je ugrađivanje na površini kristala energetski povoljnije [309].



Slika 4.31. Uticaj dopiranja itrijumom na mikrostrukturu BF keramike: a) BF urea, b) BYF1, c) BYF3, d) BYF5, e) BYF10 (bar = 20 µm).

Koncentrisanje Y^{3+} jona na granicama zrna objašnjava uticaj na promene u strukturi. S obzirom da granica zrna čini znatno manji udeo u materijalu od unutrašnjosti zrna, čak i mali procenat Y^{3+} može činiti veliki procenat A-jona na granicama zrna, a dodatno povećanje koncentracije Y^{3+} neće imati izražen uticaj. Veliki udeo neisparljivih Y^{3+} jona na granicama zrna dovodi do smanjene isparljivosti (koja se pre svega odigrava na površini zrna) pa, usled smanjene difuzije vakansija ka unutrašnjosti, i do niže koncentracije Bi^{3+} i O^{2-} vakansija u keramici, što dalje dovodi do neobične pojave povećane jedinične ćelije sa uvođenjem manjeg jona. Pored toga, sa porastom koncentracije Y^{3+} jona u dopiranim uzocima gustina keramike postepeno raste zbog smanjenog broja vakantnih mesta, dok na 10 % Y^{3+} dolazi do većeg pada u gustini kao posledica formiranja nove, ortorombične faze kojoj ovo nije optimalna temperatura sinterovanja.

Za određivanje uticaja naelektrisanja dopirajućeg jona na svojstva BF prahova i keramike je odabrana sinteza postupkom autosagorevanja sa glicinom, jer daje prah i keramiku visoke čistoće (slike 4.3 i 4.18) i relativno visoke električne otpornosti (slika 4.51), a smanjuje verovatnoću preteranog rasta čestica i zrna izbegavanjem procesa kalcinacije, što može doprineti pojavi slabog feromagnetizma. Dopanti različitog naelektrisanja nisu uneli velike razlike u fazni sastav prekursorskih prahova kao što se može videti iz difraktograma u oblasti uglova 2θ od 20 do 35° prikazanim na slici 4.32a. Jedino se sa Mo(VI) formirala faza silenitnog tipa u većem procentu, dok svi drugi prahovi sadrže manju količinu faze mulitnog tipa, kao i nedopiran prah, na osnovu čega se može zaključiti da su svi odabrani reaktanti pokazali dobru stabilnost u prekursorskim rastvorima i nisu se u značajnoj meri taložili pre procesa autosagorevanja, kao i da je veličina dopirajućih jona dovoljno bliska veličinama Bi^{3+} i Fe^{3+} jona da ih mogu menjati u kristalnoj rešetki.



Slika 4.32. XRD analiza prahova (a) i keramike (b) BF sintetisane autosagorevanjem sa glicinom dopirane jonima različitog naelektrisanja u A (crveno) i B (plavo) položajima.

Nakon sinterovanja, razlike u strukturi se povećavaju (slika 4.32b). Tokom sinterovanja u čvrstoj fazi postižu se više temperature nego tokom autosagorevanja. Prisustvo jona neodgovarajuće veličine remeti ravnotežu u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i nagrađuju se sekundarne faze, u nekim slučajevima u veoma velikoj količini, dok kod uzoraka dopiranih sa Ca^{2+} i Y^{3+} i nedopiranog uzorka dolazi do razgradnje faze mulitnog tipa

prisutne u prekursoru i kristalizacije čiste perovskitne BF faze. Zr^{4+} i Ni^{2+} joni se takođe veoma dobro ugrađuju u kristalnu rešetku i nakon sinterovanja zaostaje mala količina sekundarnih faza.

Ako se pažnja posveti veličini dopirajućeg jona (razlike u veličini jona su predstavljene u tabeli V), može se očekivati da se Li^+ i K^+ najlošije ugrađuju u kristalnu rešetku. Međutim, XRD analiza uzorka dopiranog litijumom pokazuje relativno visok sadržaj BF faze (slika 4.32b). Odstupanja veličine dopanata u B-položaju su računata u poređenju sa teorijskom veličinom Fe^{3+} jona u visokospinskom stanju. Poznato je da se u BF materijalima gvožđe nalazi delimično i u dvovalentnom obliku. U uzorcima keramike na kojima je rađena XPS analiza pokazan je udeo Fe^{2+} u ukupnom sadržaju Fe-jona od 40-50 %. XPS analiza nije rađena na keramici sintetisanoj autosagorevanjem sa glicinom, ali se sa velikom sigurnošću može reći da je i ovde značajan udeo gvožđa u redukovanom obliku. To znači da u kristalnoj rešetki BF u B-položajima nije prisutna samo jedna vrsta jona. Kako je jonski radijus Fe^{2+} veći od radijusa Fe^{3+} , prosečna veličina B-jona je nešto povećana. Šupljina u kiseoničnim oktaedrima u kojoj se nalaze Fe-joni je dovoljno velika da prihvati ovo povećanje i može se smatrati da delimična redukcija Fe^{3+} ne unosi strukturne napone. Treba imati na umu i da prema teoriji kristalnog polja i gustini energetske stanja valentnih elektrona Fe-jona u oktaedarskom kristalnom polju, joni gvožđa neće biti u potpuno visokospinskom stanju, što znači da je njihova efektivna veličina nešto manja od one koja je uzeta u obzir u proračunima. Veličinu B-jona je iz izloženog veoma teško odrediti, ali ako se usvoji gruba pretpostavka da je približno trećina Fe jona u 2+ oksidacionom stanju i zanemare niskospinka stanja, dobija se drugačiji stepen odstupanja radijusa dopanata (u tabeli V prikazan u zagradama). U ovom slučaju, Mo(VI) po veličini manje odgovara od jona Li^+ , i to bi objasnilo veliki sadržaj faza silenitnog i mulitnog tipa u Mo(VI)-dopiranom sinterovanom uzorku. Slična je situacija i sa K^+ jonom usled velikog odstupanja njegove veličine u odnosu na Bi^{3+} , i prisutna je velika količina faze mulitnog tipa i nešto $\alpha-Fe_2O_3$. I u uzorcima dopiranim litijumom i niklom je prisutna manja količina Bi_2O_3 , kao posledica manjka Fe^{3+} jona u reakcionom sistemu.

Može se zaključiti da je rastvorljivost Mo(VI) i K^+ u BF znatno manja od 5 %, i oni nisu pogodni za dopiranje BF materijala. Y^{3+} , Ca^{2+} su se u molskom udelu od 5 % dobro ugradili u kristalnu rešetku i nisu uticali na formiranje sekundarnih faza.

Ugrađivanje Zr^{4+} je takođe dosta dobro, ali moguće je uočiti da je kao i kod ostalih B-dopanata prisutna mala količina faze silenitnog tipa usled smanjene koncentracije Fe-jona.

Tabela V Gustine dopiranih uzoraka BF keramike sinterovane na 780, 800 i 820 °C i razlike u veličini u odnosu na jon koji zamenjuju

Uzorak	Gustina, % teorijske			Odstupanje u veličini dodatog A/B jona, %	Temperatura topljenja (T_t) oksida dopirajućeg jona, °C
	780 °C	800 °C	820 °C		
BFMo5	66	73	71	9 (15) ¹⁴	795
BFZr5	60	74	79	12 (4)	2715
BFNi5	78	79	73	7 (0)	1955
BFLi5	53	45	-	18 (10)	1438
BYF5	63	72	74	~13	2425
BCaF5	62	74	74	1	2572
BKF5	60	65	-	21	740
BF	72	80	66	/	/ ¹⁵

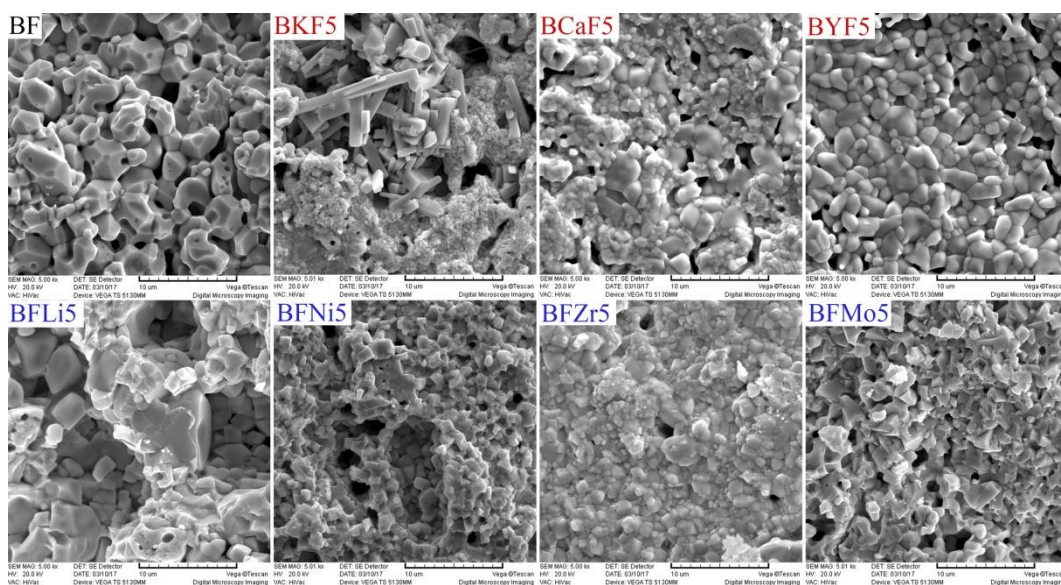
Iz gustina keramike sinterovane na različitim temperaturama prikazanih u tabeli V je jasno da litijum i kalijum kao isparljiviji od jona koje menjaju uslovljavaju lošu densifikaciju keramike (uzorci sinterovani na 820 °C imaju pore vidljive golim okom a gustine su manje nego nakon presovanja). Uzorcima dopiranim sa Y^{3+} , Ca^{2+} i Zr^{4+} je potrebna nešto viša temperatura što bi se i moglo očekivati zbog smanjene mobilnosti ovih jona u odnosu na jone koje menjaju. Svi dopirani uzorci imaju nešto manje maksimalne gustine nego nedopiran BF.

Mikrostruktura dopiranih keramičkih materijala je prikazana na slici 4.33. Analiza uzorka dopiranog kalijumom je potvrdila veoma visok sadržaj izduženih kubnih zrna faze mulitnog tipa okruženih jako sitnim zrnima sa nejasno definisanim granicama koja su verovatno mešavina BF i hematita. Uzorak dopiran molibdenom čine sitna zrna nepravilnog poligonalnog oblika sa puno oštih ivica, ali nisu jasne razlike u veličini i morfologiji zrna različitih faza. Veoma velike pore i zrna u širokom opsegu veličina su prisutni u BFLi5. Svi dopanti osim litijuma su usloveli smanjenje veličine zrna, pa se

¹⁴ Broj u zagradi je odstupanje u veličini jona kada se radijus Fe-jona koriguje za različita valentna stanja.

¹⁵ $T_t(Bi_2O_3) = 817$ °, $T_t(\alpha-Fe_2O_3) = 1552$ °C

može zaključiti da se slično kao u sistemima dopiranim itrijumom, joni manje mobilnosti (procenjeno iz temperatura topljenja njihovih oksida prikazanih u tabeli V) koncentrišu u granicama zrna tokom sinterovanja i usporavaju densifikaciju i rast zrna. Ovo se odnosi na dopante u A-položajima, s obzirom da dopanti u B-položajima nemaju znatan uticaj na isparljivost Bi_2O_3 jer ne menjaju koncentraciju Bi^{3+} jona u granicama zrna. Ipak, kao što se može videti na slici 4.33, dopanti u B-položajima (Ni^{2+} , Zr^{4+} , Mo(VI)) su pokazali sličan ograničavajući uticaj na rast zrna, što se često pripisuje strukturnim nehomogenostima na granicama zrna [310]. Čak i pri dopiranju jonima Mo(VI) i K^+ koji su dosta pokretljivi na ovim temperaturama nema preteranog rasta zrna zbog njihovog lošeg ugrađivanja u kristalnu rešetku koje utiče na razlaganje BF faze i formiranje malih zrna faza mulitnog i silenitnog tipa.



Slika 4.33. Mikrostruktura dopiranih uzoraka BF keramike sintetisane autosagorevanjem sa glicinom (bar = 10 μm).

Mogu se istaći dva glavna uticaja dopanata na strukturu i mikrostrukтуру BF keramike. Dopirajući joni menjaju vrednosti parametara jedinične ćelije uvodeći strukturne napone koji pri dovoljnom udelu dopanta izazivaju fazni prelaz romboedarske faze ka ortorombičnoj uglavnom ne utičući na formiranje sekundarnih faza. Ako je radijus dopirajućeg jona znatno različit od radijusa Bi^{3+} i Fe^{3+} jona, njegovo ugrađivanje u kristalnu rešetku postaje nemoguće već pri koncentracijama manjim od 5 % i formiraju se sekundarne faze mulitnog ili silenitnog tipa u zavisnosti od toga da li ima više Bi^{3+} ili Fe^{3+} jona (verovatno je da dolazi i do formiranja faza koje uključuju dopant ali njihov

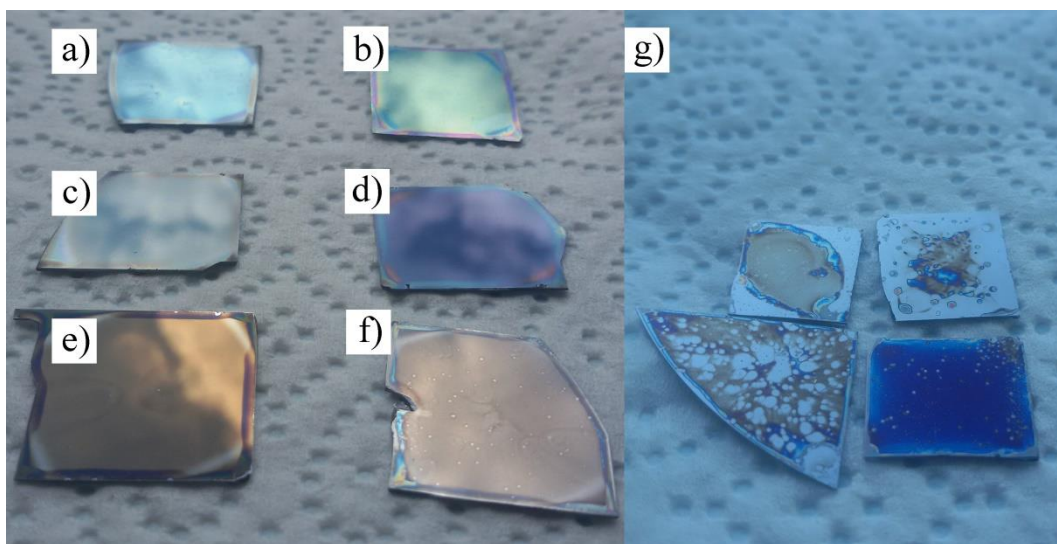
sadržaj je previše mali da bi bile detektovane). Drugi uticaj je menjanje mikrostrukture od strane dopirajućih jona koji na temperaturi sinterovanja ispoljavaju smanjenu pokretljivost ili uvode nehomogenosti koje usporavaju procese rasta zrna (ali i densifikacije). Naelektrisanje dopirajućeg jona nije ispoljilo uticaj na strukturu i mikrostrukturu BF materijala.

4.10 Strukturna i mikrostrukturna analiza BF tankih filmova

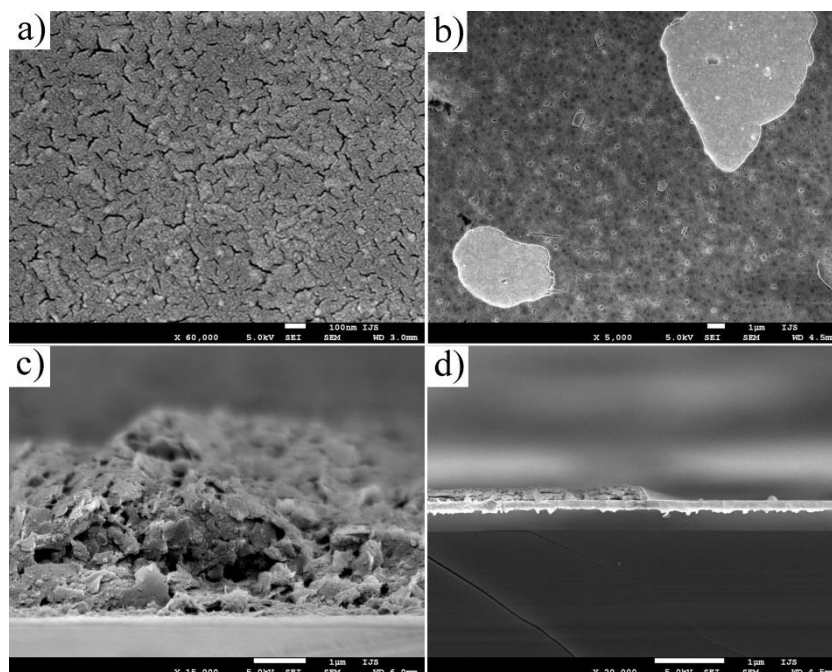
Prilikom nanošenja prekursorkih rastvora na različite supstrate, neophodno je očistiti ali i aktivirati površinu supstrata. To znači da je za rastvore u polarnim rastvaračima neohodno učiniti supstrate hidrofilnim, a za rastvore u nepolarnim rastvaračima hidrofobnim. Tip rastvarača se bira tako da rastvori pokazuju stabilnost u dužem periodu. U ovom radu je pokušano sa pravljenjem vodenih rastvora i rastvora u 2-etoksietanolu ili smeši 2-etoksietanola i sirćetne kiseline kao polarnim rastvaračima, i sa ksilenom kao nepolarnim rastvaračem. Nitrati bizmuta i gvožđa(III) su pokazali dobru rastvorljivost jedino u rastvorima koji sadrže 2-etoksietanol, tako da je 2-etoksietanol odabran kao neophodna komponenta u rastvorima. Kako su ovakvi rastvori hidrofilni, odabran je tretman uobičajen za hidrofilizaciju površine supstrata opisan u eksperimentalnom delu, kojim se uklanjaju sva organska jedinjenja, ali i vrši oksidacija površinskog sloja atoma Si.

Generalno, kvalitet filmova se u velikoj meri može oceniti golim okom. Kvašenje supstrata, odvajanje filma, tačkasti defekti ili defekti usled strujanja rastvora lako se uočavaju nakon termičkog tretmana. Površina koja nije sjajna ukazuje na postojanje veoma finih pukotina ili na nepotpunu densifikaciju filmova. Usled interferencije, sa promenom debljine filma i njegova boja se menja. Normalno je da po površini filma postoje male promene u boji, a širina ovih prelaza daje informaciju o uniformnosti debljine filma. Tako je tokom izbora optimalnog prekursorškog rastvora izgled filmova bio prvi parametar koji je praćen. Na slici 4.34. je prikazano nekoliko filmova dobijenih polazeći od različitih prekursorških rastvora, nakon termičkog tretmana. Koliko se to može videti na fotografiji, primetno je da su filmovi a), b), e) i f) sjajni, film d) je blago matirane površine, a film c) veoma matirane površine što znači da ima dosta pukotina. Na filmovima a), b) i f) se vide tačkasti defekti, dok su na filmu a) primetni veći, a na filmu f) slabiji defekti strujanja, što znači da ovi rastvori nisu

potpuno stabilni i da u njima možda ima taloga, ali postoji mogućnost i da supstrati nisu u potpunosti očišćeni pre nanošenja ili da su spoljašnje nečistoće dospele tokom nanošenja filma. Vidljiva je razlika u boji između filmova, i prelazi nijansi na ivicama filmova jer tu dolazi do promene debljine. Promene nijanse u središnjim delovima filmova potiču od oblaka koji se ogledaju u njima. Svi filmovi na slikama od a) do f) dobro prijanjaju za supstrat i u potpunosti ga prekrivaju.



Slika 4.34. Termički tretirani BF filmovi dobijeni korišćenjem različitih prekursorskih rastvora.



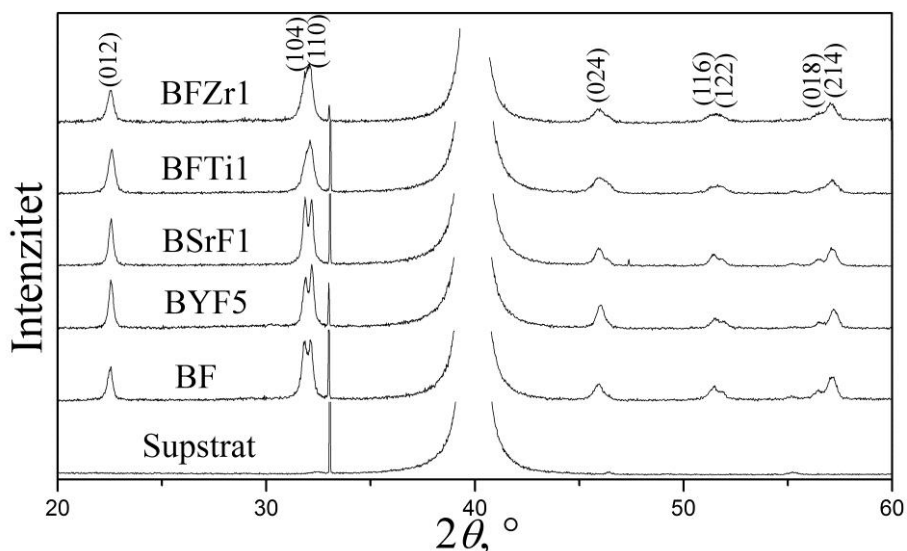
Slika 4.35. SEM mikrografije nekih BF filmova: uobičajeni defekti.

Na slici 4.34.g su predstavljeni uobičajeni problemi sa lošim pokrivanjem supstrata usled visokog ili niskog površinskog napona, neodgovarajuće viskoznosti i loše pripremljenih supstrata. Tokom optimizacije sastava prekursorskih rastvora je praćenjem svih ovih promena moguće izbeći komplikovanije metode karakterizacije. Slika 4.35. prikazuje neke od uobičajenih defekata i problema sa tankim filmovima posmatranih elektronskim mikroskopom: pukotine (a), odlepljivanje delova površine pri pogledu odozgo (b) i na poprečnom preseku (d), loša densifikacija filma (c).

Praćenjem izgleda filmova, po principu prikazanom na slikama 4.34 i 4.35, i variranjem odnosa komponenata prekursorskih rastvora, tretmana površine supstrata, uslova nanošenja (brzina i vreme rotacije *spin coater*-a) i sušenja filmova, odabrani su optimalni uslovi koji su dalje korišćeni za dobijanje dopiranih filmova (definisani u poglavlju 3.1). Kako se prilikom pravljenja prekursorskih rastvora pokazalo da su rastvori sa više od 1 mol % Zr^{4+} , Sr^{2+} i Ti^{4+} jona nestabilni i da dolazi do izdvajanja taloga, dopiranje je u ovim slučajevima izvršeno samo u ovom procentu. Kako su rastvori sa $Y(NO_3)_3$ bili znatno stabilniji, dopiranje je rađeno sa 5 mol % Y^{3+} jona, što je maksimalan udeo koji u keramici nije doveo do formiranja ortorombične faze, a doprineo je najvećoj električnoj polarizaciji.

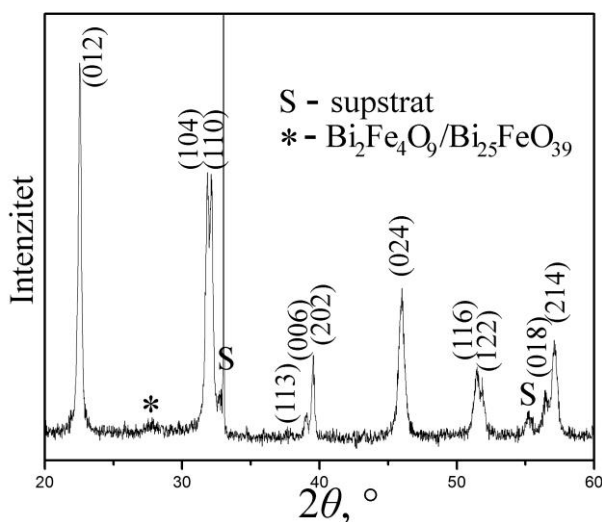
Kako bi rast zrna bio što manji, a imajući u vidu olakšano odvijanje reakcije u čvrstoj fazi u dvodimenzionalnim strukturama, odabran je termički tretman na najnižoj temperaturi koja je dovela do kristalizacije BF faze u prahovima (550 °C) u trajanju od 20 minuta. Difraktogrami dopiranih i nedopiranog filma (slika 4.36) pokazuju da su se odabranim termičkim tretmanom uspešno dobili visoko kristalinični filmovi jednofazne romboedarske strukture. Kada se oduzmu pikovi koji potiču od supstrata (blago se razlikuju u intenzitetu zbog različite debljine filma koji ih prekriva), može se videti da je odnos intenziteta svih pikova koji odgovaraju BF fazi identičan kao i u prahu ili polikristalnoj keramici, što znači da nije došlo do usmeravanja kristalizacije od strane Pt/TiO₂/SiO₂/Si supstrata (monokristali i epitaksijalni tanki filmovi daju difraktogram sa izraženim pikom samo jedne grupe strukturnih ravni), kao što je to čest slučaj na supstratima koji imaju perovskitnu strukturu. Kod uzoraka dopiranih jonima Ti^{4+} i Zr^{4+} je došlo do delimičnog spajanja pikova koji odgovaraju ravnima (104) i (110), što može da ukaže na prelaz romboedarske strukture ka ortorombičnoj, ali verovatnije potiče od smanjenja veličine kristalita budući da su i ostali pikovi ovih uzoraka prošireni. Svi

dopanti su se u molskom udelu od 0,01 odnosno 0,05 u slučaju Y^{3+} jona u potpunosti ugradili u strukturu i nije registrovano formiranje sekundarnih faza.



Slika 4.36. Difraktogrami BF filmova nanosenih na Pt/TiO₂/SiO₂/Si supstrat: nedopiran film i filmovi dopirani sa 1 mol % Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sr²⁺ i 5 mol % Y³⁺.

U slučaju silicijumskog supstrata (slika 4.37), može se reći da je u manjoj meri prisutna orijentisana kristalizacija filmova na šta ukazuje nešto povišen intenzitet pikova koji odgovaraju srodnim grupama ravni (012) i (024). Si supstrat nema mnogo pikova u ispitivanom opsegu uglova pa je moguće registrovati sve pikove koji odgovaraju romboedarskoj BF fazi. Faze mulitnog i silenitnog tipa su formirane u veoma maloj količini ali njihova kristaliničnost je slaba.

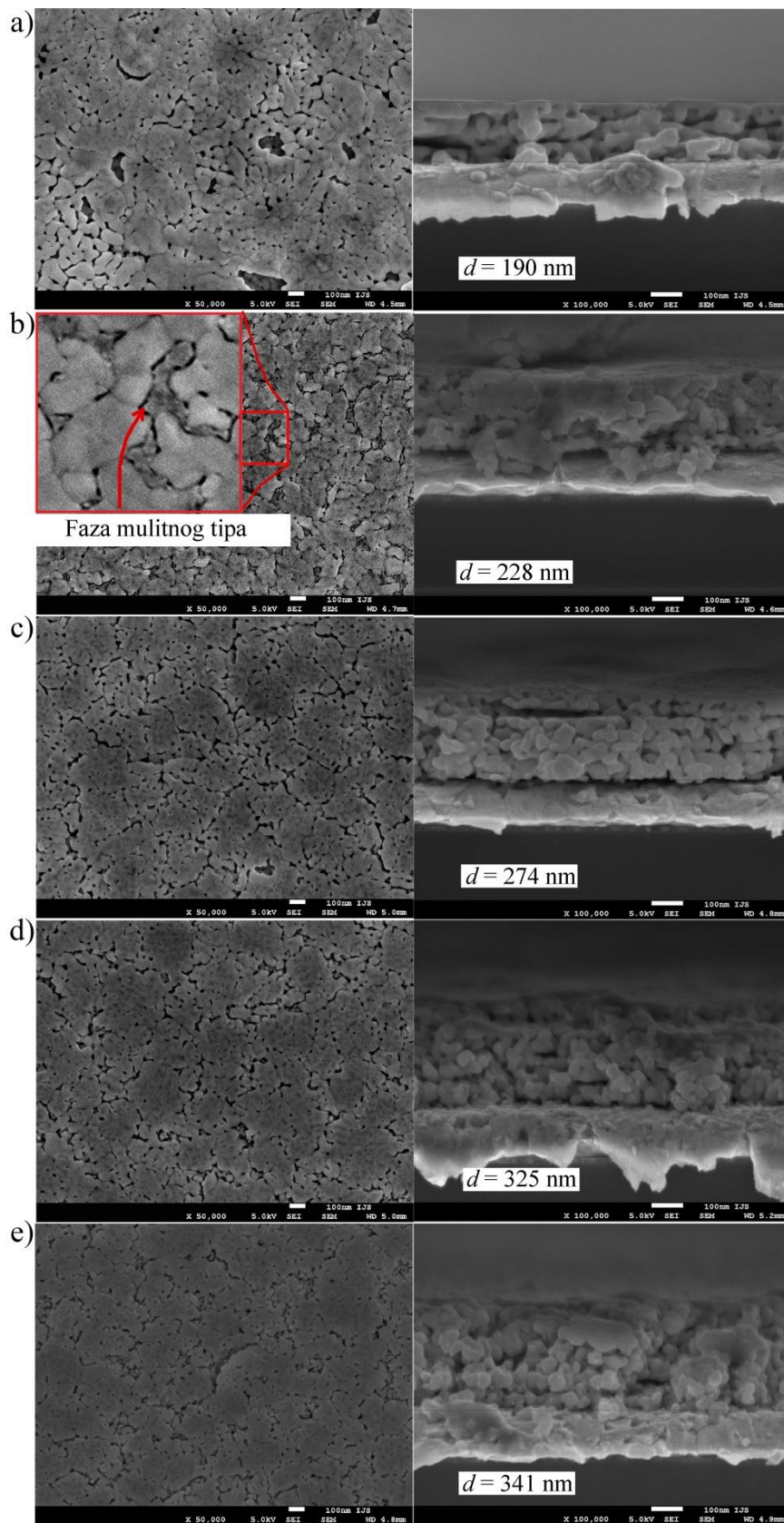


Slika 4.37. Difraktogram BF filma na Si supstratu.

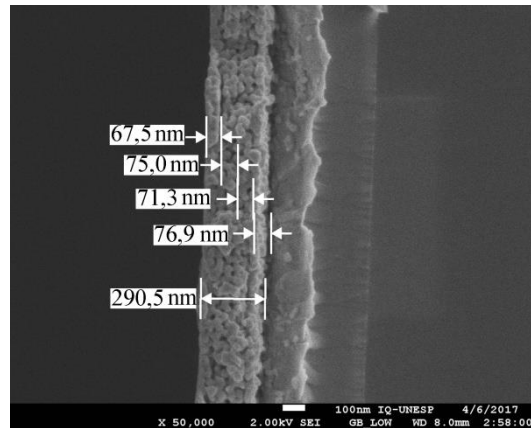
Mikrostrukture tankih filmova su posmatrane na površini i poprečnom preseku (slika 4.38). Densifikacija filmova se nije odigrala u potpunosti i na njihovoj površini se vidi da pakovanje zrna nije gusto. Zrna površinskog sloja nisu jasno definisana, već formiraju ploče sačinjene od više delimično sraslih zrna razdvojene površinskim porama. Na poprečnom preseku je takođe uočljiva određena poroznost, ali u manjoj meri nego na površini. Termički tretman svakog sloja (iako na niskoj temperaturi) bi mogao da objasni bolju kristalizaciju u donjim slojevima. Nedopiran film je primetno porozniji od svih dopiranih uzoraka. Gledano na poprečnom preseku, zrna su veoma ujednačene veličine celom debljinom filma. Kod uzoraka u kojima je supstituisan Fe^{3+} jon (BFZr1 i BFTi1) su zrna nešto manja i iznose 20-60 nm, dok su kod uzoraka dopiranih jonima Y^{3+} i Sr^{2+} 30-80 nm, a 60-100 nm kod nedopiranog uzorka. Kao i kod keramike, smanjena veličina zrna dopiranih uzoraka se može objasniti manjom koncentracijom kiseoničnih vakansija [311], koje povećavaju mobilnost jona i pospešuju sinterovanje u čvrstoj fazi. Efekat smanjenja zrna je naročito izražen kod uzoraka dopiranih jonima većeg naelektrisanja, koji u strukturu uvode višak O^{2-} jona, ali prisutan je i kod drugih dopanata usled njihove smanjene isparljivosti u odnosu na Bi^{3+} . Na površini filma koja je podložna formiranju vakansija dolazi do nešto bržeg rasta pa i delimičnog srastanja površinskih zrna uz formiranje krupnih pora, što je uticalo da u ravni površine filma prisutna budu zrna velika nekoliko stotina nanometara, iako ne jasno formirana.

Iako je XRD analiza ukazivala na odsustvo sekundarnih faza, na mikrografijama površine je vidljivo da kod uzorka dopiranog itrijumom postoji izvesna količina faze mulitnog tipa, a u veoma maloj količini i kod uzoraka dopiranih titanom i cirkonijumom. To znači da je granica rastvorljivosti itrijuma u BF manja od 5 %, dok je u drugim slučajevima sadržaj sekundarnih faza previše nizak da bi se izvodili zaključci.

Filmovi su uniformne debljine koja se za različite filmove kreće u opsegu od 190 do 340 nm sa jasno definisanim slojem platine debljine 100 nm na površini supstrata. Kod nekih od filmova, kao što je to slučaj sa BFZr1 i BFTi1 se čak mogu uočiti i pojedinačni slojevi u kojima su filmovi nanošeni. Na slici 4.39. se vide 4 sloja filma debela oko 70 nm, sloj platine debeo oko 150 nm i sloj SiO_2 debljine oko 300 nm što odgovara specifikaciji proizvođača, dok se sloj TiO_2 od 20 nm između ova dva sloja ne može uočiti.

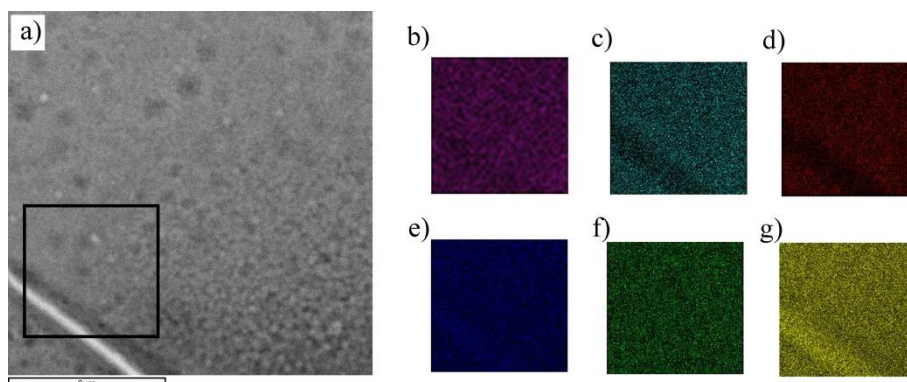


Slika 4.38. Mikrostrukture površine i poprečnog preseka tankih filmova: a) BF, b) BYF5, c) BSRf1, d) BFZr1, e) BFTi1 (bar = 100 nm)



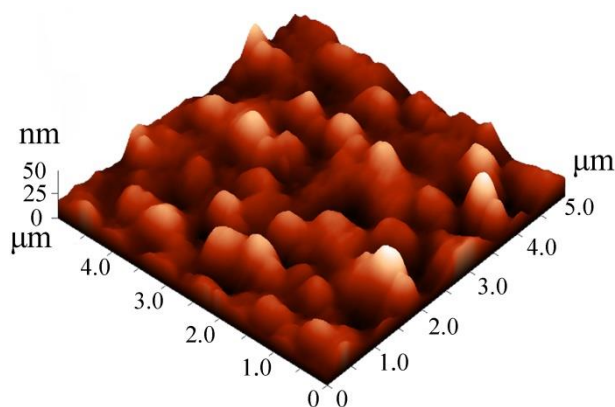
Slika 4.39. Presek filma BFTi1 posmatran na SEM-u (bar = 100 nm).

Deo površine filma na kom postoji pukotina je odabran kao pogodan za utvrđivanje elementarnog sastava (koji ukazuje i na fazni sastav). Mapiranje pomoću EDS detektora i prikazivanje svakog elementa različitom bojom (slika 4.40) ukazuje na potpuno ravnomerno prisustvo atoma Bi, Fe i O na celoj površini filma, a vidljivo je smanjenje njihovog prisustva na mestu pukotine. Sadržaj elemenata prisutnih u supstratu je očekivano potpuno uniforman uz nešto veću koncentraciju na pukotini usled zaklonjenosti Pt, Si i Ti atoma filmom na mestima gde nema pukotine (jedino je prisustvo Ti potpuno uniformno, ali budući da se on nalazi u unutrašnjosti supstrata i da je prisutan u veoma tankom sloju, postojanje filma nema bitan učinak na njegovu detekciju). Ovim je potvrđeno da su dobijeni filmovi veoma ujednačenog sastava, ali se ipak ne može u potpunosti isključiti postojanje malih zrna sekundarnih faza ravnomerno raspoređenih po celom filmu.



Slika 4.40. a) SEM mikrografija površine tankog filma nedopiranog BF sa uokvirenim područjem ($\sim 6 \times 6 \mu\text{m}$) mapiranog pomoću EDS detektora i rezultati prisustva pojedinih elemenata: b) Bi, c) Fe, d) O, e) Pt, f) Ti, g) Si.

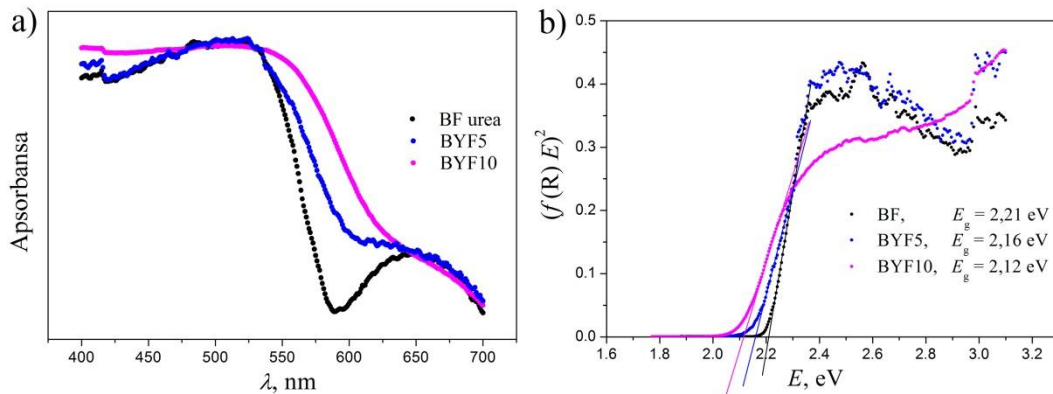
Površina filмова je posmatrana u tri dimenzije na mikroskopu atomskih sila. Pri posmatranju područja veličine $5 \times 5 \mu\text{m}$ (slika 4.41, film BFZr1 kao reprezentativan primer), maksimalno vertikalno odstupanje dostiže 50 nm, što odgovara debljini pojedinačnog sloja i govori o relativno lošoj kompaktnosti površinskog sloja filma. Moguće je uočiti obrise izloženih delova zrna koji ukazuju da su zrna u ravni filma srasla u pločaste formacije veličine do 500 nm, dok se na osnovu mikrostrukture površine (slika 4.38) može zaključiti da u osi normalnoj na ravan filma veličina zrna ne prevazilazi debljinu pojedinačnih slojeva i iznosi 50 do 70 nm.



Slika 4.41. AFM topografija filma BFZr1.

4.11 Optička svojstva BF prahova

Ispitivan je uticaj metode sinteze, vrste i koncentracije dopanta na optička svojstva BF prahova. UV-Vis spektroskopijom na primeru prahova sintetsanih pomoću uree i dopiranih itrijumom (slika 4.42a) je pokazano da modifikacija sastava uslovljava male promene u apsorpciji zračenja. Apsorpcija je najveća u oblasti talasnih dužina do 530 nm, a zatim postepeno opada. Apsolutne vrednosti se ne mogu porediti jer se merenja vrše na sloju praha nejednake debljine, ali vidljivo je proširenje opsega zračenja koje biva apsorbovano ka većim talasnim dužinama (nižim energijama) – crveni pomeraj. Prevođenjem ovih spektara u Taucove dijagrame dobijaju se vrednosti zabranjene zone ispitivanih prahova (slika 4.42b i tabela VI).



Slika 4.42. Apsorbansa (a) i Taucovi dijagrami (b) BF prahova dopiranih itrijumom.

Rezultati prikazani u tabeli VI pokazuju da optička svojstva BF prahova ne zavise bitno od metode sinteze kao ni od vrste i koncentracije dopanta. Metoda autosagorevanja sa glicinom daje prahove nešto uže zabranjene zone što može biti posledica defekata formiranih u burnoj reakciji od kojih neki mogu formirati dodatne nivoe u zabranjenoj zoni.

Tabela VI Uticaj metode sinteze i dopanata na širinu zabranjene zone BF prahova

Uzorak i metoda sinteze	E_g , eV	Modifikovani uzorak	E_g , eV
BF urea	2,21	BYF5	2,16
		BYF10	2,12
BF oksalna	2,22		
BF glicin	2,07	BKF5	2,07
		BCaF5	2,09
		BYF5	2,08
		BFLi5	2,15
		BFNi5	2,10
		BFZr5	2,12
		BFMo5	2,36

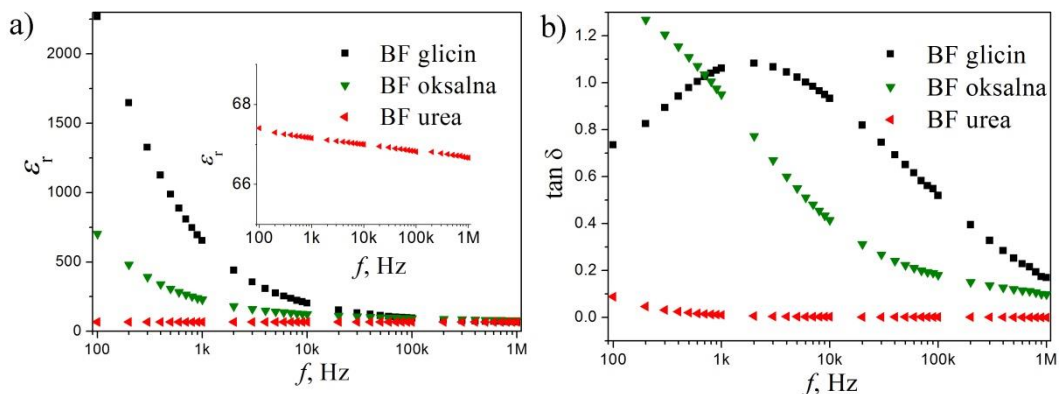
Smanjenje energetskog procepa BF dopiranjem itrijumom pri sintezi sa ureom je posledica formiranja manjih količina ortorombične faze. Literaturni podaci govore da promene dužine i ugla Fe-O-Fe veza menjaju širinu zabranjene zone, na taj način da A-dopant manji od Bi^{3+} smanjuje vrednost E_g [312]. Prelazom strukture u ortorombičnu takođe dolazi do smanjenja dužine Fe-O veze, što dovodi do smanjenja vrednosti E_g

[313]. Svi dopanti su u sintezi pomoću glicina blago povećali E_g što može biti posledica smanjenja veličine čestica, smanjenja koncentracije kiseoničnih vakansija koje mogu formirati energetske nivoe u zabranjenoj zoni, pomeranja granica valentne ili provodne trake pod uticajem drugačije elektronske konfiguracije dopirajućih jona, ali i posledica uticaja različitih sekundarnih faza koje su prisutne u nekim prahovima. Širina zabranjene zone faze silenitnog tipa je 1,8 eV [314], faze mulitnog tipa 2,1 eV [315], MoO_3 2,89-2,93 eV [316] tako da se može očekivati da prisustvo sekundarnih faza utiče na manje promene vrednosti E_g , što objašnjava veću vrednost za uzorak BFMo5.

4.12 Električna svojstva BF materijala

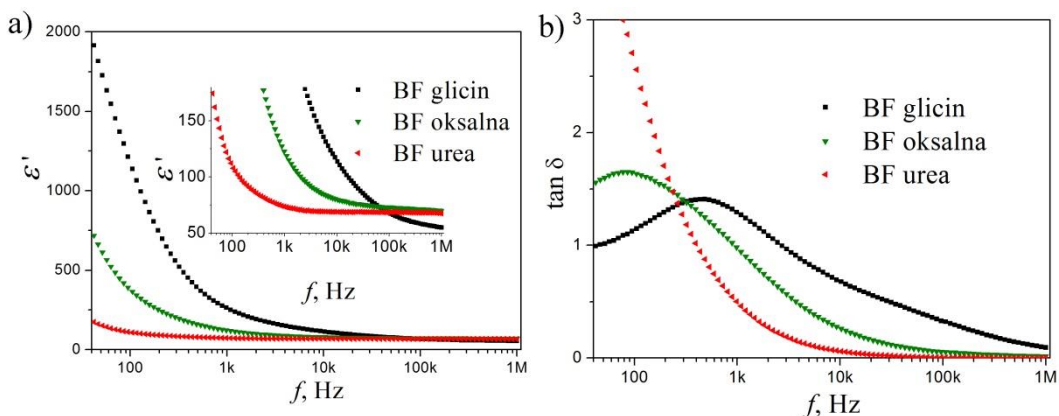
4.12.1 Dielektrična svojstva BF keramike

Različito sintetisani uzorci nedopirane BF keramike imaju značajno različite vrednosti dielektrične konstante (permitivnosti) na sobnoj temperaturi (slika 4.43a). Uzorak BF urea je temperaturno stabilan sa vrednošću ϵ_r od 67, što je blisko mnogim do sada merenim vrednostima nedopirane BF keramike [317]. Ostali uzorci pokazuju znatno veću vrednost ϵ_r (posebno na niskim frekvencijama), koja naglo opada sa porastom frekvencije usled dipolne relaksacije. S obzirom da se svi uzorci sastoje od iste kristalne faze, ovakvo povećanje permitivnosti ukazuje na veliku razliku u koncentraciji defekata, ali je i posledica različite mikrostrukture različito sintetisanih materijala. Na malim frekvencijama permitivnost može biti veoma povećana i često se meri tzv. kolosalna dielektrična konstanta, naročito na povišenim temperaturama [51,318]. Uzrok ovakvog ponašanja je Maksvel-Vagnerov (Maxwell-Wagner) efekat, koji podrazumeva akumulaciju naelektrisanja na površini kontakta dva materijala koji imaju različito vreme relaksacije nosilaca naelektrisanja [319]. U BF materijalima su često prisutne sekundarne faze, ali relaksaciono vreme se može razlikovati i između zrna i granica zrna, ili čak domena i zidova domena, pa je kolosalna dielektrična permitivnost česta kod BF keramike, nekada čak i na niskim temperaturama [51]. Iz istog razloga je prisutno i povećanje dielektričnih gubitaka. Na višim frekvencijama se ulazi u frekventno stabilnu oblast. Uzorak BF urea ima male dielektrične gubitke, dok su kod ostalih materijala oni relativno veliki. To ukazuje da je i koncentracija defekata u ovom uzorku najmanja, a nejverovatnije i električna provodljivost što će biti ispitano analizom impedans spektroskopije (poglavlje 4.12.3).



Slika 4.43. Dielektrična svojstva nedopiranih uzoraka BF keramike na sobnoj temperaturi.

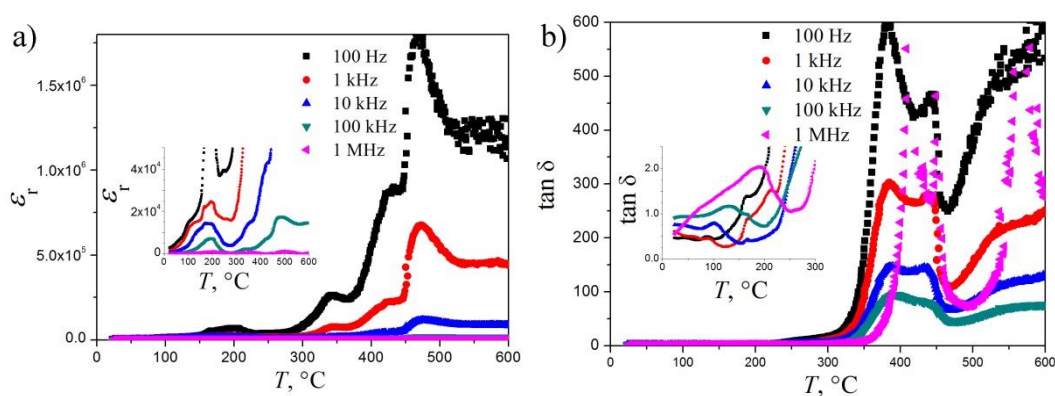
Sličan je slučaj i sa realnim delom dielektrične konstante računatim iz rezultata impedans spektroskopije na temperaturi od 100 °C (slika 4.44). Uzorci sintetisani autosagorevanjem sa glicinom pokazuju veoma velike vrednosti permitivnosti, koje upućuju na prisustvo defekata i akumulacije naelektrisanja na međupovršinama. Kod svih materijala su dielektrični gubici visoki i jedino uzorak BF urea pokazuje frekventno stabilnu permitivnost i male gubitke na visokim frekvencijama.



Slika 4.44. Realni deo dielektrične konstante (a) i dielektrični gubici (b) nedopirane BF keramike na temperaturi od 100 °C dobijeni iz rezultata impedans analize.

Zavisnosti realnog dela dielektrične konstante (ϵ') i dielektričnih gubitaka ($\tan \delta$) od temperature na različitim frekvencijama za uzorak keramike BF urea su prikazane na slici 4.45. Vrednosti dielektrične konstante su kolosalne usled Maksvel-Vagnerovog efekta na nižim frekvencijama čak i na sobnoj temperaturi. Porast dielektrične permitivnosti sa temperaturom je uobičajen jer dolazi do smanjenja dipol-dipol interakcija, što čini da se dipoli lakše orijentišu prema spoljašnjem polju [270]. Na

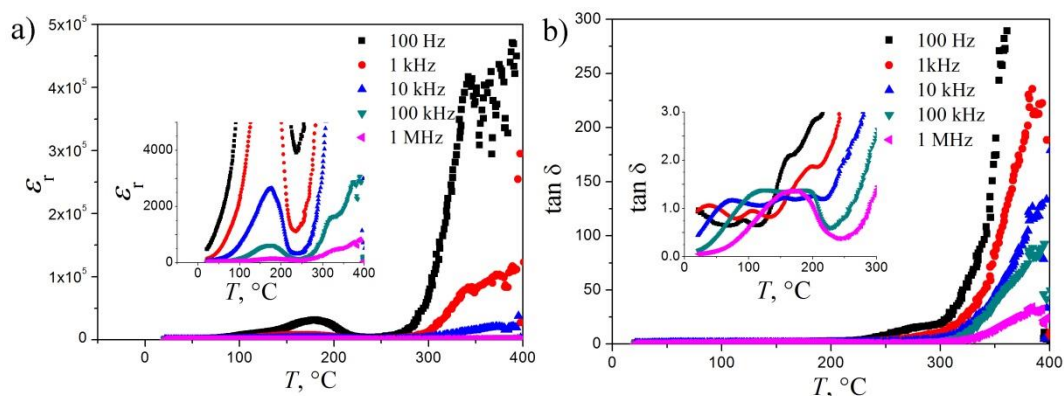
zavisnosti je moguće uočiti nekoliko ekstremnih vrednosti: izražen maksimum na 470-475 °C, ali i nekoliko lokalnih maksimuma na 180-200, 345-360 i 425 °C pri čemu je kod pikova na ~350 °C prisutno blago pomeranje ka višim temperaturama sa porastom frekvencije (dielektrična disperzija) karakteristične za prisustvo vakansija na mestima bizmuta i kiseonika [312]. Dielektrični gubici su manji od 1 na temperaturama < 200 °C, a na višim temperaturama rastu, uz javljanje dva maksimuma – na 380-390 i na 440 °C, koji ne podležu disperziji, ali i slabi, frekventno veoma promenjivi, maksimumi na 100-200 °C. Pri tome, na višim temperaturama je prisutno komplementarno ponašanje permitivnosti i gubitaka – položaji lokalnih maksimuma permitivnosti odgovaraju položajima lokalnih minimuma gubitaka i obrnuto. Pojava ovakvih anomalija ekstremnih vrednosti se obično vezuje sa Maksvel-Vagnerovim fenomenima, rasipanju termički pobuđenih nosilaca naelektrisanja [320], lokalizovane skokove elektrona između pozicija u kiseoničnim vakansijama i jonima gvožđa različitog naelektrisanja [121] ili promenama u mehanizmu provođenja [321], Teorijski je predviđena i mogućnost uticaja nestanka uređenih magnetnih momenata na uređenje električnih dipola u multiferoičnim materijalima [318]. Kako antiferomagnetna Nilova temperatura BF iznosi 370 °C, to bi prelaz u paramagnetno uređenje mogao uzrokovati promenu u dielektričnim svojstvima koja je i u permitivnosti i u gubicima vidljiva na bliskoj temperaturi. Velika provodljivost ostalih uzoraka nedopirane BF keramike nije dozvolila smisljena dielektrična merenja na povišenim temperaturama (ϵ_r i $\tan \delta$ su veoma veliki i prisutni su prekidi kontinualnosti).



Slika 4.45. Zavisnost dielektrične konstante (a) i dielektričnih gubitaka (b) od temperature uzorka keramike BF urea na različitim frekvencijama. Na insetima su uvećane oblasti do 300 °C.

Do izvesne razlike u vrednostima tangensa gubitaka uzorka BF urea na slikama 4.44 i 4.45 dolazi usled različitih metoda merenja (impedans analiza i dielektrična karakterizacija). Pored toga, dielektrična merenja direktno daju vrednost kompleksne dielektrične konstante, ϵ_r , dok se iz impedans merenja može doći do podataka o njenom realnom i imaginarnom delu (ϵ' i ϵ'').

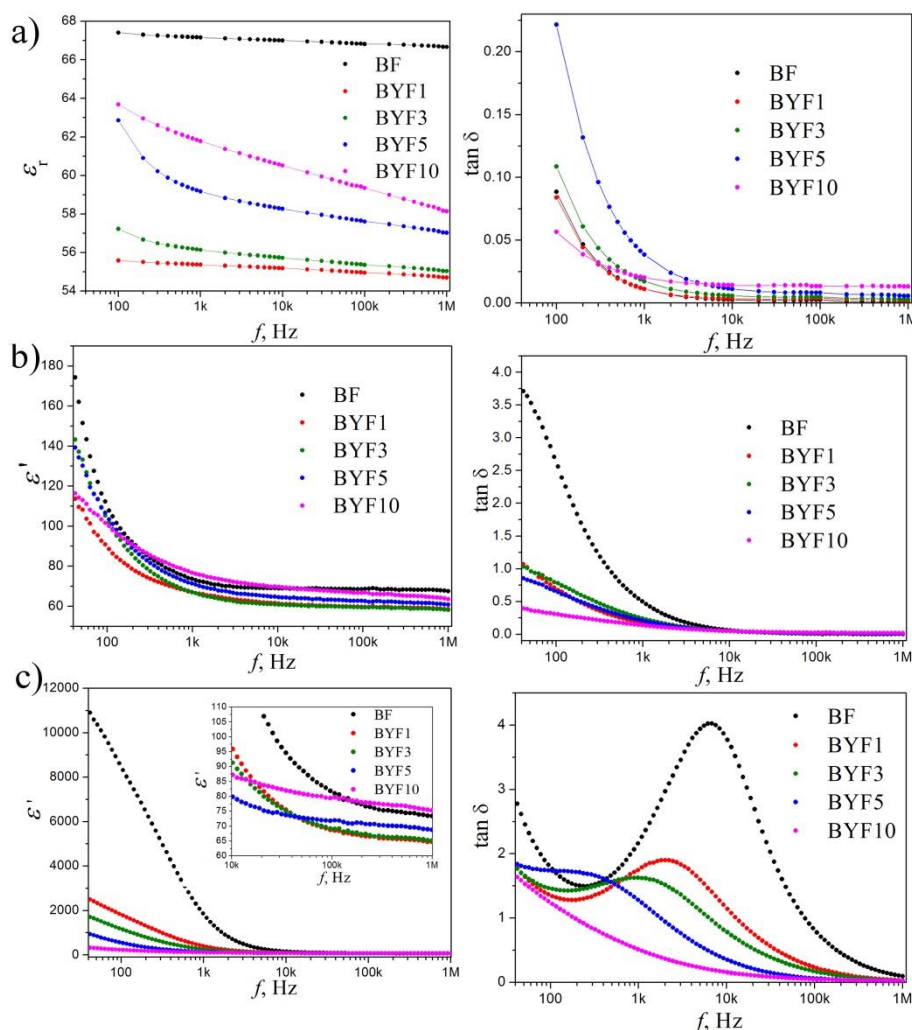
Temperaturna dielektrična merenja za uzorak dopiran sa 5 % itrijuma (sintetisan na isti način) prikazana su na slici 4.46. Merenja su prikazana do 400 °C jer je iznad ove temperature došlo do naglih promena u merenim veličinama verovatno usled proboja elektrode u uzorak kao posledica povećane poroznosti. Mogu se videti slični položaji lokalnih maksimuma, pomereni ka ~20 °C nižoj temperaturi u odnosu na nedopiran uzorak. Vrednost dielektrične konstante je znatno smanjena odakle se može zaključiti da je i formiranje površinskih naelektrisanja umanjeno, ali je i dalje prisutno. Dielektrični gubici su oko 1 do 150 °C, kada naglo rastu slično kao u nedopiranom uzorku. Primetne su diskontinualnosti tangensa gubitaka na 355 i 370-380 °C, kao i lokalni maksimumi gubitaka između 100 i 200 °C, što je dokaz da su prisutne nehomogenosti u strukturi uz malo prisustvo sekundarnih faza (ovde već i ortorombične faze BF). Verovatno je da je poremećaj na 355 ili 370 °C uzrokovan prelazom antiferomagnetno-paramagnetno, mada se zbog bliske Nilove temperature ne može tvrditi koji. S obzirom na promene permitivnosti u odnosu na nedopiran uzorak, verovatno je da je Nilova temperatura dopiranog uzorka snižena na 355 °C.



Slika 4.46. Zavisnost dielektrične konstante (a) i dielektričnih gubitaka (b) od temperature kod uzorka keramike BYF5 na različitim frekvencijama.

Zavisnost dielektričnih svojstava itrijumom dopiranih uzoraka BF keramike u frekventnom domenu na različitim temperaturama (merenje na sobnoj temperaturi je

dobijeno direktno dielektričnim merenjem, a rezultati na povišenim temperaturama su dobijeni iz impedans analize) je prikazana na slici 4.47. Iako nedopiran uzorak pokazuje bolju stabilnost dielektrične konstante u frekventnom domenu i niže gubitke na sobnoj temperaturi, porastom temperature ovo se menja i dopirani uzorci ispoljavaju znatno stabilnija dielektrična svojstva i smanjene gubitke. Ipak, u svim uzorcima sa porastom temperature dolazi do termičke aktivacije nosilaca naelektrisanja, pa dielektrična konstanta i gubici dostižu veoma visoke vrednosti na niskim frekvencijama usled akumulacije veće količine naelektrisanja na međupovršinama [322]. Nije primetan uticaj faznog prelaza romboedarsko-ortorombično na povećanje dielektrične permitivnosti kao što bi se moglo očekivati u blizini morfotropne granice faza, ali ovaj efekat je uglavnom slabo izražen kod neorijentisanih polikristalnih materijala.

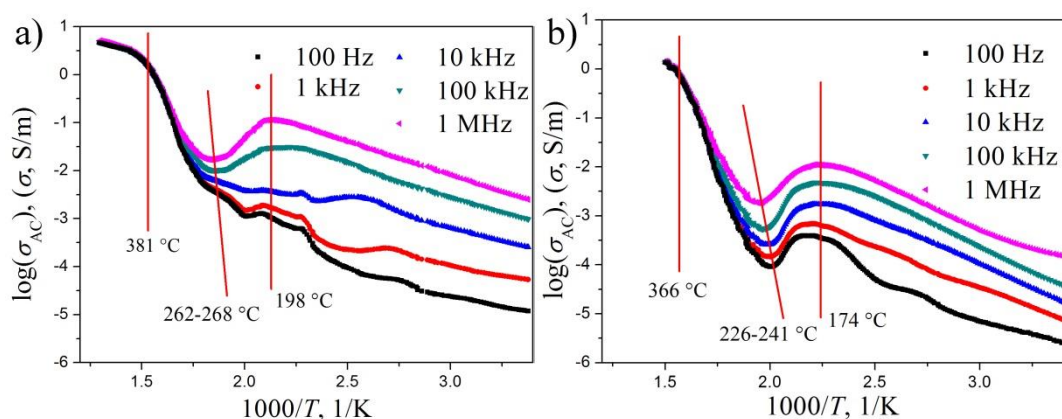


Slika 4.47. Dielektrična merenja za uzorke keramike dopirane itrijumom na: a) sobnoj temperaturi, b) 100 °C, c) 200 °C.

Mogući nosioci naelektrisanja u BF materijalima su vakansije, elektroni, elektronske šupljine i joni formirani prema reakcijama 2.4, 2.5 i 2.7-2.9, ali ne može se u potpunosti eliminisati ni uticaj stranih jona ili doprinos sekundarnih faza. Iz navedenih reakcija se vidi da budući da su elektroni učesnici svih procesa formiranja nosilaca naelektrisanja, teško je predvideti njihov sadržaj i pri određenim stepenima odvijanja reakcija moguće je da njihova koncentracija bude veoma mala čak i kada dolazi do formiranja vakansija. Odvijanje reakcija 2.7 i 2.9, pomera ravnotežu reakcije 2.4 na desnu stranu, ali i pored toga smanjuje koncentraciju elektrona i povećava koncentraciju vakansija i elektronskih šupljina. Dodatno usložnjavanje unosi to što defekti mogu na različite načine uticati na provodljivost – vakansije kiseonika mogu doprineti difuziji jona i jonskoj provodljivosti, ali mogu i prihvatiti elektrone, pri čemu imaju ulogu elektronskih šupljina; Fe^{4+} i Fe^{3+} joni takođe mogu primiti elektron, pri čemu prelaze u Fe^{3+} i Fe^{2+} jone, ali se ovo istovremeno može posmatrati kao kretanje Fe^{4+} ili Fe^{2+} jona kroz strukturu, iako u suštini dolazi do kretanja elektrona između susednih jona [63].

Ako se nacrtaju zavisnosti naizmenične (AC) provodljivosti od temperature prema jednačini 3.4, dobijaju se dijagrami na slici 4.48. Uočljivo je smanjenje električne provodljivosti sa porastom temperature u temperaturnoj oblasti od 198 do 268 °C za nedopiran i 174-241 °C za itrijumom dopiran uzorak BF keramike (slika 4.48) prisutno je, što je uobičajeno za poluprovodnike u nesvojstvenoj oblasti [2]. Usled interakcije nosilaca naelektrisanja sa rastućim vibracijama rešetke (fononima), pokretljivost nosilaca naelektrisanja blago opada sa temperaturom. Ako defekti koji postoje u strukturi ili su formirani usled dopiranja doprinose oslobađanju nosilaca naelektrisanja, koncentracija ovakvih nosilaca naelektrisanja će biti značajno veća od one koja se teorijski očekuje za taj materijal, i dok na početku eksponencijalno raste sa temperaturom, u određenoj temperaturnoj oblasti (oblast iscrpljenja) postaje nezavisna od temperature. Na osnovu jednačine 2.3 koja definiše električnu provodljivost, jasno je da je zahvaljujući smanjenju mobilnosti u toj oblasti tipično opadanje ili stagnacija električne provodljivosti sa temperaturom. Daljim zagrevanjem se na određenoj temperaturi saopšti dovoljno termičke energije da valentni elektroni pređu u provodnu traku i tada formirani parovi elektron-šupljina nadmašuju nesvojstvene nosioce i ulazi se u svojstvenu oblast poluprovodnika gde električna provodljivost ponovo eksponencijalno raste sa temperaturom. Odavde se može zaključiti da u BF postoji

dodatni izvor elektrona (šupljina). Kako nije prisutan dopant koji bi mogao biti donor ili akceptor elektrona, ulogu ovog izvora mora igrati neki defekt. Kiseonične vakansije i joni gvožđa različitog naelektrisanja mogu igrati ulogu akceptorskih i donorskih centara, i na ovaj način uticati na povišenu provodljivost na nižim temperaturama. Pri tome u nedopiranom uzorku nema pada provodljivosti sa temperaturom na nižim frekvencijama, čemu bi mogli doprineti drugačiji nosioci naelektrisanja (joni). Snižena temperatura prelaza u Zbog smanjene širine zabranjene zone u BF keramici dopiranoj itrijumom (tabela VI) očekuje se nešto niža temperatura prelaza u svojevstvenu oblast u odnosu na nedopiran uzorak, ali ne ovako velika promena, koja na 100 Hz iznosi 36 °C, a na 1 MHz 27 °C. Snižena koncentracija nesvojstvenih nosilaca naelektrisanja (kiseoničnih vakansija i jona gvožđa sa naelektrisanjem +2 ili +4 kao donorsko-akceptorskih centara) u uzorcima dopiranim itrijumom bi mogla objasniti ovakvu promenu. I povećanje koncentracije svojstvenih nosilaca u dopiranim uzorcima bi takođe moglo biti razlog niže temperature prelaza, ali smanjena provodljivost isključuje tu mogućnost). Odsustvo pada provodljivosti sa temperaturom u nedopiranom BF na niskim frekvencijama govori u korist pretpostavke o povećanoj koncentraciji kiseoničnih vakansija i doprinosa jonske provodljivosti dovoljno velikog da prikrije nesvojstvenu oblast.



Slika 4.48. Zavisnost AC specifične provodljivosti od temperature (crvene linije obeležavaju temperature na kojima dolazi do promene nagiba) za uzorke keramike BF urea (a) i BYF5 (b).

Na slici 4.48 je jasno uočljiva promena nagiba na temperaturi nešto nižoj od 400 °C. Ovakve promene se pripisuju različitim uzrocima, najčešće prisustvu više faza ili faznom prelazu [323]. Prelaz romboedarskog BF ka ortorombičnom (kasnije i

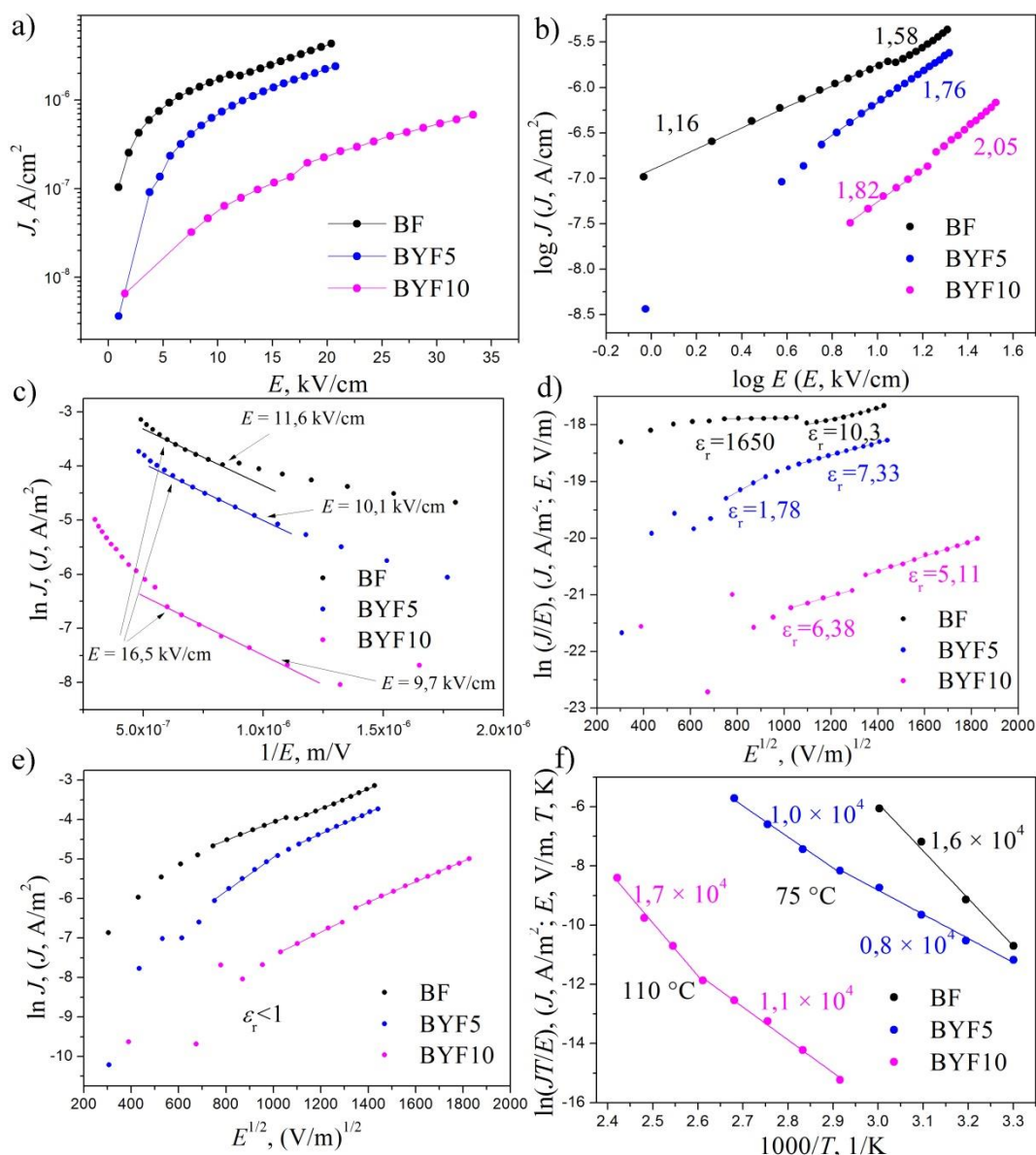
tetragonalnom) se prema dijagramu faza dešava tek na temperaturi topljenja, ali u uzorcima su u veoma maloj količini prisutne sekundarne faze multnog i silenitnog tipa dok je u uzorku BYF5 moguće prisustvo male količine ortorombične faze formirane kao posledica dopiranja. Još jedno objašnjenje bi mogla dati promena magnetnog uređenja. Magnetni prelaz usled sprege magnetnih i električnih uređenja utiče na vrednosti dielektričnih veličina i provodljivosti, a kako se promena nagiba na slici 4.48 dešava veoma blizu Nilove temperature za BF, velika je verovatnoća da je izazvana upravo magnetnim prelazom. Odatle se može zaključiti da je dopiranje itrijumom (5 mol %) unoseći naprezanja u strukturu snizilo Nilovu temperaturu sa ~ 380 °C na ~ 366 °C.

4.12.2 Strujno-naponska karakterizacija

Merenje jačine struje u zavisnosti od napona za uzorke dopirane itrijumom sintetisane pomoću uree je pokazalo kontinualno sniženje gustine curećih struja (J) sa povećanom koncentracijom itrijuma (slika 4.49a). Kada se i jačina polja izrazi logaritamski, u skladu sa jednačinama 2.10 i 2.11, dobijaju se linearne zavisnosti (slika 4.49b), a različiti nagibi ukazuju na razlike u mehanizmima provođenja. Nagib blizak jedinici je karakterističan za omsku provodljivost, gde su J i E proporcionalni. Gustina struje u nedopiranom uzorku se na poljima manjim od 11 kV/cm menja na način očekivan za omsku provodljivost (nagib 1,16), što je potvrda da je koncentracija unutrašnjih, termički pobuđenih, nosilaca naelektrisanja relativno visoka čak i na sobnoj temperaturi. Kod dopiranih uzoraka nema oblasti u kojoj je nagib manji od 1,5, što odgovara sniženoj koncentraciji nosilaca naelektrisanja. U trenutku kada uneseni nosioci naelektrisanja nadmaše unutrašnje, može doći do prelaza omskog u SCLC mehanizam [63], kod koga je gustina struje proporcionalna kvadratu električnog polja i ovaj nagib se kreće u opsegu 1,5-3 [309]. Ovaj mehanizam bi mogao opisati ponašanje BF na poljima većim od 11 kV/cm, ili dopiranih uzoraka na nižim poljima. Odvijanje SCLC mehanizma na niskim poljima ukazuje na relativno malu koncentraciju unutrašnjih nosilaca naelektrisanja.

Kao što se vidi po linearnim oblastima sa istim nagibom na slici 4.49c, u srednjoj oblasti primenjenih polja (8-16 kV/cm za dopirane i 11-16 kV/cm za nedopiran uzorak) bi se u skladu sa jednačinama 2.14-2.16 mogli odigravati TAT, NNH i VRH mehanizmi (ne mogu se preciznije definisati bez detaljnijeg proučavanja zavisnosti gustine struje od temperature), što se slaže sa prisutnim defektima (kiseonične

vakansije, Fe^{4+} i Fe^{3+} joni), koji stvaraju energetske nivoe u zabranjenoj zoni omogućavajući kretanje aktiviranih elektrona. Koncentracija ovih defekata je u svim uzorcima dovoljno visoka da omogući provođenje skokovima elektrona i šupljina. Sužena oblast u kojoj se ovi mehanizmi mogu odigravati u nedopiranom uzorku se može objasniti najvišom koncentracijom vakansija, dovoljno visokom da omogući odigravanje i drugih mehanizama (jonska provodljivost) koji povećavaju gustinu struje.



Slika 4.49. Struje curenja u uzorcima BF keramike dopirane itrijumom (a) i rezultati fitovanja J - E zavisnosti prema teorijskim modelima za: b) omsku i SCLC provodljivost, c) TAT, NNH ili VRH mehanizme, d) P-F mehanizam, e) Šotkijevu emisiju, i f) jonsku provodljivost.

Korišćenjem jednačina 2.12, 2.13, 2.17 i 2.18 mogu se nacrtati i zavisnosti za ostale potencijalne mehanizme provođenja. Ako se BF posmatra kao nemagnetni materijal, moguće je izračunati vrednost dielektrične konstante, ϵ_r , kao kvadrat indeksa refrakcije. Budući da literaturni podaci indeksa refrakcije BF ukazuju na njegovu vrednost od približno 2,62, očekuje se da dielektrična konstanta na optičkoj frekvenciji (10^{12} Hz) iznosi približno 6,86 [51]. Prema jednačini 2.12 i 2.17 se iz nagiba linearnih delova zavisnosti na slici 4.49d,e uz korišćenje vrednosti za naelektrisanje elektrona ($1,602 \times 10^{-19}$ C) kao elementarnog nosioca naelektrisanja, i prethodno definisane konstante, na temperaturi merenja od 293 K, mogu izračunati vrednosti ϵ_r koristeći jednačine 4.1 i 4.2, i njihova bliskost vrednosti od 6,86 ukazuje na verovatnoću prisutnosti odabranog mehanizma.

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{n a g i b^2 k_B^2 T^2 \pi \epsilon_0} \quad (4.1)$$

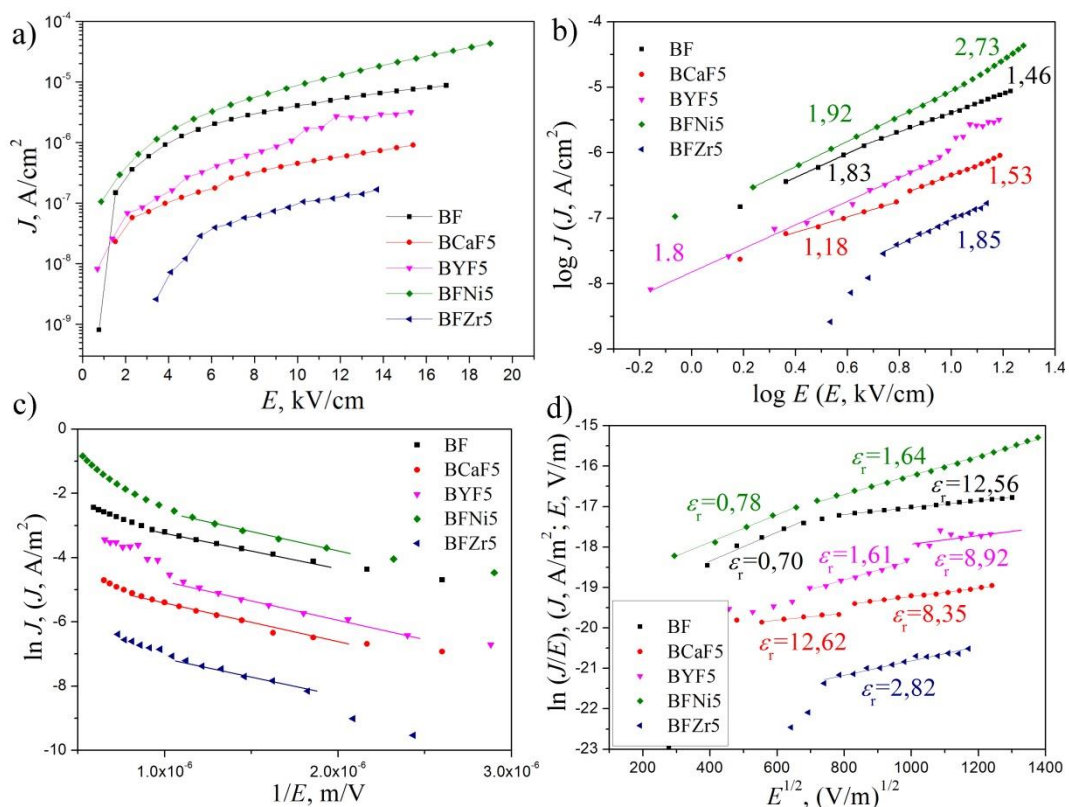
$$\epsilon_r = \frac{q^3}{n a g i b^2 k_B^2 T^2 4 \pi \epsilon_0} \quad (4.2)$$

Moguće je uočiti (slika 4.49d) da P-F mehanizam najverovatnije nije prisutan u nedopiranom uzorku na ispitivanim poljima i sobnoj temperaturi, ili je prisutan na poljima većim od 12 kV/cm, dok bi se za uzorak BYF5 mogao odigravati na poljima većim od 10,7 kV/cm, a za uzorak BYF10 iznad 10,3 kV/cm (jer vrednosti ϵ_r u ovim oblastima za BF, BYF5 i BYF10 iznose 10,3; 7,33 i 6,38/5,11, redom. P-F mehanizam objašnjava smanjenu gustinu struje, budući da dozvoljava doprinos samo unutrašnjih nosilaca naelektrisanja, dok SCLC dopušta i doprinos nosilaca ubačenih poljem [69]. Iako je broj hvatajućih centara smanjen u dopiranim uzorcima, ovo bi se moglo objasniti olakšanom jonizacijom ovih centara u dopiranim uzorcima čija je zabranjena zona nešto uža. Šotkijeva emisija nije prisutna s obzirom da je ϵ_r računato prema ovom mehanizmu za sve uzorke $<1,0$ (slika 4.49e), što se i može očekivati za merenje na sobnoj temperaturi, dok fitovanje F-N mehanizmom ne ispoljava linearne zavisnosti (slika nije prikazana ovde) što isključuje njegovo odvijanje, kao što se i očekuje za debeo uzorak na relativno niskim poljima.

Merenje zavisnosti gustine struje od napona nije bilo moguće sprovesti u dovoljno širokom temperaturnom opsegu niti istom opsegu za različite uzorke da bi se pouzdano moglo potvrditi prisustvo temperaturno zavisnih mehanizama, ali moguće je

izvući zaključke iz dijagrama na slici 4.49f, gde su predstavljeni rezultati merenja gustine struje od temperature na polju od 20 kV/cm. Uočljive su oblasti linearnih zavisnosti sa gotovo identičnim nagibima. Nedopiran uzorak ispoljava samo jedan tip zavisnosti. Kako je koncentracija vakansija u ovom uzorku najveća, to bi moglo značiti da na 20 kV/cm već od sobne temperature dolazi do jonske provodljivosti. Kod dopiranih uzoraka je moguće registrovati promenu nagiba na oko 75 °C, a zatim i na 110 °C, nakon čega dolazi do sličnog ponašanja kao kod nedopiranog uzorka. To znači da u uzorku BYF10 tek na temperaturama višim od 100 °C dolazi do dovoljno povećanog broja vakansija i mobilnosti jona da bi moglo da dođe do jonske provodljivosti, a čak i tada je koncentracija vakansija manja nego u nedopiranom uzorku na sobnoj temperaturi.

Uzorci keramike sintetisani pomoću glicina (slika 4.50a) pokazuju blago povišenu gustinu curećih struja u odnosu na uzorke dobijene pomoću uree. Dopiranje niklom je povisilo gustinu struje kroz uzorak, dok su svi drugi dopanti smanjili cureće struje za do dva reda veličine. Nedopiran uzorak na nižim poljima pokazuje nagib $\log J - \log E$ zavisnosti od 1,83 (slika 4.50b), što bi moglo odgovarati SCLC mehanizmu. Slične nagibe ispoljavaju i uzorci BFNi5, BYF5 i BFZr5 u određenim oblastima. Ako se, međutim, zavisnosti prikažu prema TAT, NNH i VRH, mehanizmima (slika 4.50c, prema jedn. 2.14-2.16), može se zaključiti da je veća mogućnost da su hvatajući centri (kiseonične vakansije, Fe^{3+} i Fe^{4+} joni) omogućili kretanje elektrona i šupljina i da je to glavni mehanizam provođenja na poljima do 10 kV/cm. Uzorak dopiran niklom već na poljima >15 kV/cm postaje toliko provodan da ispoljava promenu u gustini struje koja bi mogla odgovarati F-N tunelovanju, mada nije uobičajeno da do njega dođe na ovako niskim poljima, pa je verovatnije da do izražaja dolazi jonska provodljivost. I kod BF i BFZr5 su na najvećim ispitivanim poljima prisutna odstupanja od ispitanih mehanizama koja bi mogla odgovarati jonskoj provodljivosti jer je koncentracija kiseoničnih vakansija u ovim uzorcima. Snižena koncentracija vakansija u A-dopiranim uzorcima utiče na smanjenu jonsku provodljivost omogućavajući da P-F mehanizam (slika 4.50d, prema jedn. 2.12) postane dominantan na poljima većim od 10 kV/cm.

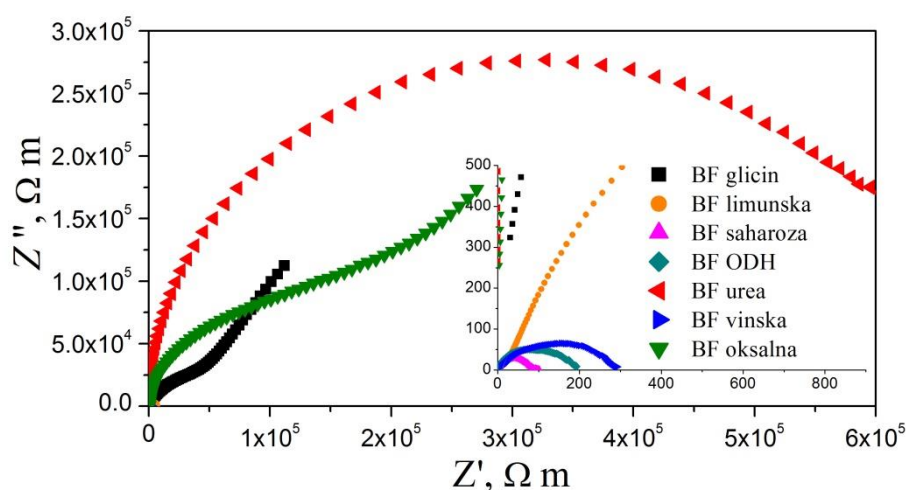


Slika. 4.50. Struje curenja u uzorcima BF keramike dopirane jonima različitog naelektrisanja (a) i rezultati fitovanja J - E zavisnosti prema teorijskim modelima za: b) omsku i SCLC provodljivost, c) TAT, NNH i VRH mehanizme i d) P-F mehanizam.

4.12.3 Impedans analiza BF keramike

Slika 4.51 prikazuje zavisnost imaginarnog dela kompleksne impedanse, Z'' , od realnog dela kompleksne impedanse, Z' , za BF keramiku na temperaturi od 100 °C. Električna otpornost nekih uzoraka je isuviše mala da bi bilo moguće izvesti merenje na višim temperaturama, pa je ova temperatura odabrana za prikazivanje iako se uticaj granica zrna nije ispoljio za sve uzorke. Uzorci BF urea, BF glicin i BF oksalna su ispoljili najveću specifičnu električnu otpornost, reda veličine $10^5 \Omega\text{m}$, što je i dalje nedovoljno visoko da bi se u potpunosti ispoljila dielektrična i feroelektrična svojstva (specifična otpornost monokristalnog BF na sobnoj temperaturi iznosi i preko $10^8 \Omega\text{m}$ [43]). Kako je uzorak BF urea na ovako niskoj temperaturi u merenom opsegu frekvencija ispoljio samo uticaj zrna, to se uz dodavanje procenjene otpornosti za granice zrna (na osnovu odnosa električnih otpornosti zrna i granica zrna na višim temperaturama) može očekivati da je ukupna električna otpornost ovog uzorka veća za jedan do dva reda veličine. Ostali uzorci su znatno manje otpornosti – za jedan do četiri reda veličine. Iako

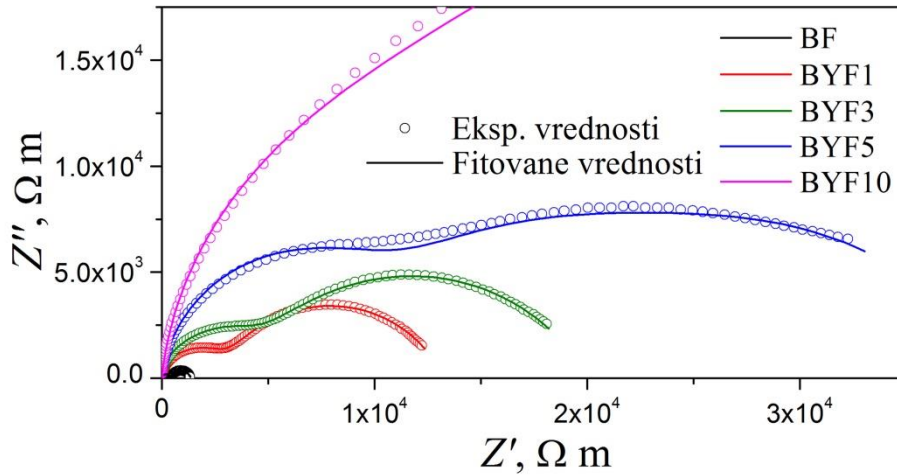
je XPS analiza pokazala manji udeo dvovalentnog gvožđa u materijalu dobijenom pomoću vinske kiseline nego u onom dobijenom pomoću uree, električna otpornost BF keramike dobijene pomoću vinske kiseline određena merenjem impedanse je četiri reda veličine manja, a doprinos zrna ukupnoj otpornosti je veći. Ovo ukazuje da postojanje Fe^{2+} jona kao elektron donora nije glavni uzrok pojave visokih curećih struja koje se mogu javiti u BF materijalima. Ipak, čak su i nedopirani materijali sa najvišom otpornošću dosta provodni, i u njima bi ovo mogao biti važan mehanizam provođenja koji je u pojedinim uzorcima višestruko nadmašen nekim drugim uticajem (defekti, sekundarne faze).



Slika 4.51. Nikvistovi dijagrami za uzorke BF keramike dobijene različitim metodama na temperaturi od 100 °C.

Na slici 4.52 su prikazani dijagrami kompleksne impedanse itrijumom dopirane BF keramike merene na temperaturi od 250 °C. Fitovanjem izmerenih zavisnosti ekvivalentnim kolom prikazanim na slici 3.3b se došlo do podataka o doprinosu električnoj otpornosti od strane zrna i granica zrna, koji su prikazani u tabeli VII. Električna otpornost dopiranih uzoraka je jedan do dva reda veličine veća od otpornosti nedopirane BF keramike. Doprinos granica zrna električnoj otpornosti je nešto veći od doprinosa zrna. Velika promena otpornosti čak i pri samo 1 % Y^{3+} potvrđuje pretpostavku na koju je uputila mikrostruktura. Joni itrijuma se tokom reakcije u čvrstom stanju koncentrišu u granicama zrna. Veoma mali opšti udeo postaje veliki udeo na površini zrna. Broj dalje formiranih vakantnih mesta ($V_{O^{2-}}$, $V_{Bi^{3+}}$) je zato umanjen i električna otpornost uzorka je povećana. Dodatni doprinos povećanju električne otpornosti dopiranjem itrijumom dolazi od povećanog udela granica zrna

(koje imaju veće specifične otpornosti od zrna) u uzorku sa manjim zrnima. Ovo povećanje električne otpornosti je posebno zanimljivo iz razloga što se dopiranjem itrijumom smanjuje širina zabranjene zone BF (slika 4.42b), što znači da iako smanjuje suštinsku električnu otpornost bizmut-ferita, itrijum utiče na smanjenje koncentracije defekata formiranih tokom procesiranja koji su glavni uzrok niske otpornosti.



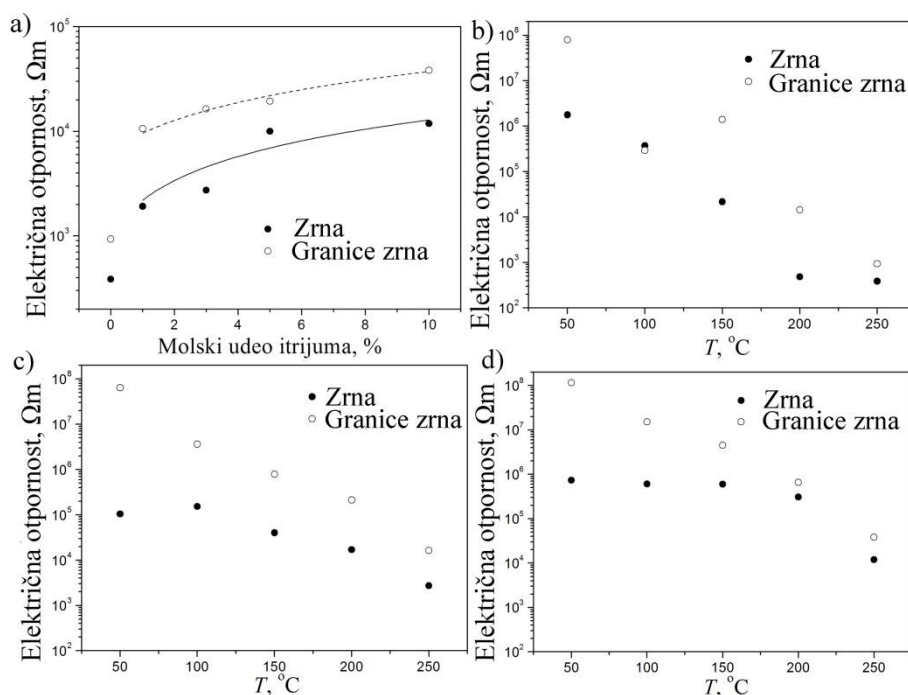
Slika 4.52. Nikvistovi dijagrami nedopiranih i itrijumom dopiranih uzoraka BF keramike na 250 °C.

Tabela VII Specifične električne otpornosti i kapacitivnosti zrna (R_z i C_z) i granica zrna (R_{gz} i C_{gz}) na temperaturi od 250 °C i određene vrednosti energija aktivacije za provodljivost u zrnima, granicama zrna, relaksaciju i direktnu (DC)¹⁶ provodljivost uzoraka nedopiranog BF i BF keramike dopirane itrijumom

Uzorak	$R_z, \Omega m;$ $C_z, nF/m$	$R_{gz}, \Omega m;$ $C_{gz}, nF/m$	$E_{a,z}, eV$	$E_{a,gz}, eV$	$E_{a,r}, eV$	$E_{a,DC}, eV$
BF urea	$3,9 \times 10^2; 0,85$	$9,3 \times 10^2; 187$	0,79	1,10	0,81	0,73
BYF1	$1,9 \times 10^3; 1,12$	$1,1 \times 10^4; 44,3$	0,61	0,83	0,77	0,64
BYF3	$2,7 \times 10^3; 1,29$	$1,6 \times 10^4; 32,1$	0,50	0,73	0,63	0,56
BYF5	$1,0 \times 10^4; 1,57$	$1,9 \times 10^4; 26,0$	0,48	0,66	0,54	0,49
BYF10	$1,2 \times 10^4; 2,41$	$3,8 \times 10^4; 5,6$	0,30	0,90	0,61	0,45

¹⁶ DC provodljivost na odgovarajućim temperaturama je računata ekstrapolacijom zavisnosti AC provodljivosti (izračunatih prema jednačini 3.4) od frekvence, prikazanih na slici 4.56, ka nultoj frekvenciji.

Ako se fitovane vrednosti za otpornost zrna i granica zrna prikažu grafički u zavisnosti od sastava (slika 4.53a), može se primetiti da otpornosti zrna i granica zrna ispoljavaju skokovit porast već pri najmanjem udelu dodatog itrijuma, a dalje rastu gotovo linearno sa sadržajem Y^{3+} (linije na slici predstavljaju linearno fitovanje otpornosti određenih impedans analizom). Već i najmanji udeo dopanata pravi veliku promenu električne otpornosti smanjujući koncentraciju kiseoničnih vakansija, i to naročito u granicama zrna gde je broj vakansija inače povećan, dok pri većem udelu itrijuma otpornost nastavlja da raste gotovo linearno sa sastavom i podjednako brzinom u zrnima i granicama zrna. Pored ovoga, nije moguće isključiti ni druge efekte dopiranja na povećanje električne otpornosti o kojima su izvestili drugi autori, kao što je savijanje Fe-O-Fe veze usled uticaja promene veličine A-jona [37], ali ni uticaj povećane poroznosti dopirane keramike.

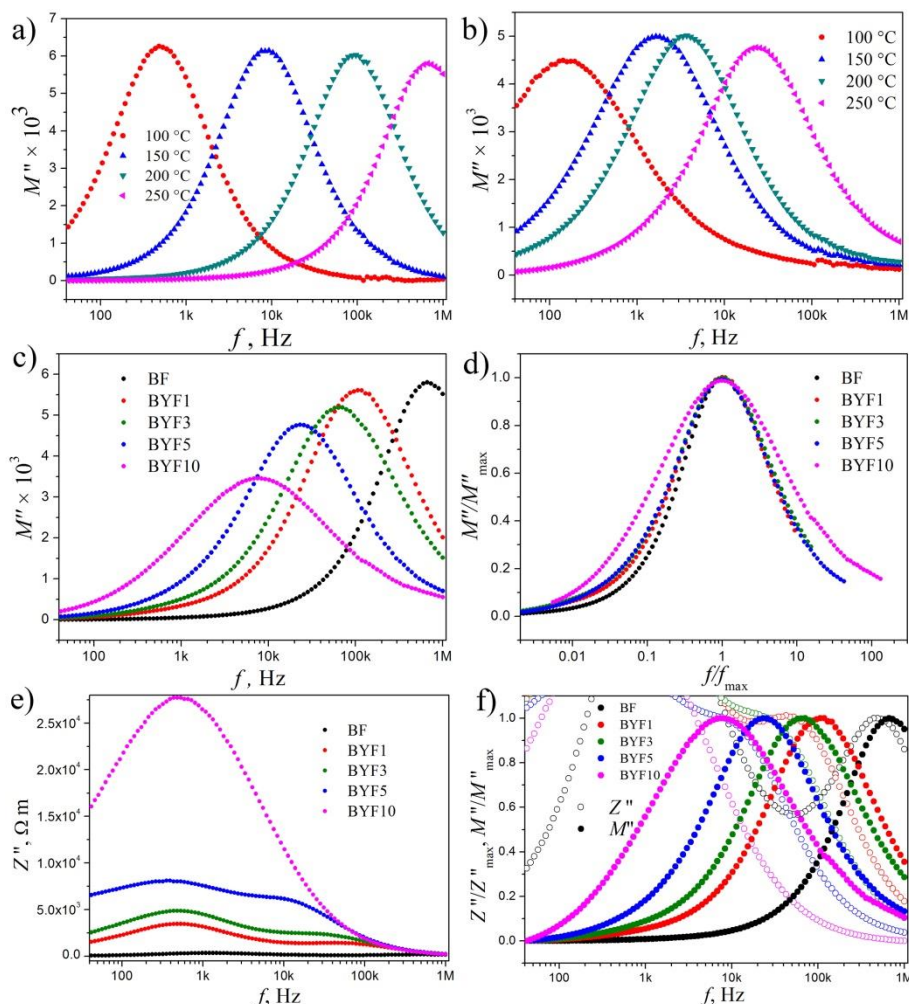


Slika 4.53. Zavisnost električne otpornosti zrna i granice zrna od: a) sadržaja itrijuma u BF keramici na 250 °C, b), c) i d) temperature za uzorke keramike BF, BYF3 i BYF10, redom.

Dodatne informacije o mehanizmu provođenja je moguće dobiti iz zavisnosti kompleksnog modula od frekvencije (slika 4.54). U spektrima modula dominira uticaj komponente sa manjom kapacitivnošću (kapacitivnost procenjena fitovanjem impedans spektara je pokazala 1 do 2 reda veličine veću kapacitivnost u granicama zrna, pri čemu

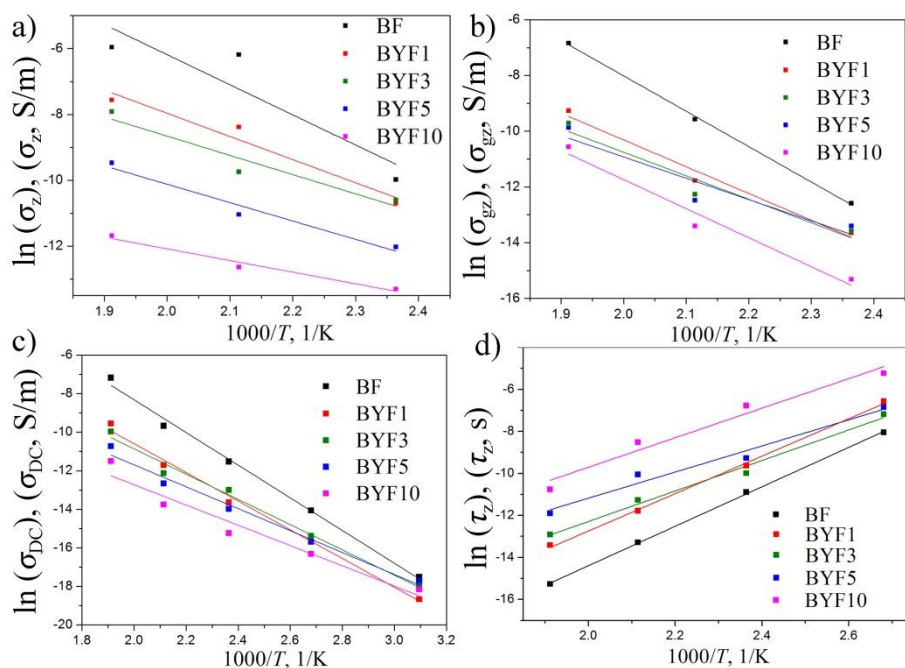
sa porastom sadržaja itrijuma ova razlika postaje sve manja), pa može biti korisno koristiti ih uz impedans spektre u kojima dominira komponenta sa većom otpornošću (obično su to granice zrna, mada su zbog ne tako velike razlike u otpornosti zrna i granica zrna u BF keramici obe komponente uočljive na impedans spektrima) kako bi se jasnije definisali pojedinačni uticaji komponenata sistema. Svi uzorci ispoljavaju temperaturno zavisnu relaksaciju sa pomerajem pika ka višim frekvencijama sa porastom temperature. Položaj pika predstavlja frekvenciju iznad koje nisu mogući dugi skokovi nosilaca naelektrisanja, odnosno frekvenciju iznad koje se ne odvija jonska provodljivost (pod dugim skokovima se misli na skok jona između dve susedne pozicije u kristalnoj strukturi, dok se pod kratkim skokovima podrazumevaju lokalni pomeraji jona u okviru svoje potencijalne jame) [324]. Može se zaključiti da je provodljivost u zrnima BF keramike termički aktivirana, ali kako pomeranost pikova postaje sve slabije izražena sa porastom koncentracije itrijuma (slika 4.54a,b), to dopiranje utiče na povećanu temperaturnu stabilnost električnih svojstava i sniženu energiju aktivacije relaksacionog procesa, pri čemu se sužava frekvanatna oblast u kojoj se odigrava jonska provodljivost. Širenje pika $M''-f$ sa porastom koncentracije itrijuma ukazuje da je relaksacija raspoređena u širem opsegu frekvencija [320], dok blago smanjenje intenziteta ukazuje na veću kapacitivnost dopiranih uzoraka (slike 4.54c i d) [391].

Poređenjem položaja pikova imaginarnog modula i imaginarnog impedansa (važno je obratiti pažnju da u $Z''-f$ zavisnosti dominira uticaj granica zrna, pa je neophodno posmatrati slabije izražen pik) na slici 4.54f, pokazalo se da se oni ne poklapaju i da odstupanje blago raste sa sadržajem itrijuma. Kako je pik $Z''-f$ zavisnosti koji odgovara zrnima sve manje izražen sa porastom koncentracije itrijuma (slika 4.54e), nije moguće utvrditi koliko se mimoilaze pikovi za uzorak BYF10. Ovakvo odstupanje vodi ka zaključku da su uzorci električno nehomogeni, što se uglavnom povezuje sa kretanjem kiseoničnih vakansija i električnim nehomogenostima (M-W fenomeni) [325-327], a što je naročito izraženo u dopiranim sistemima. Nestajanje pika koji odgovara zrnima na $Z''-f$ dijagramu govori u korist većeg uticaja dopanta na porast električne otpornosti granica zrna u odnosu na otpornost zrna. Zahvaljujući tome što je na impedans spektrima vidljiv doprinos zrna i granica zrna (slika 4.54e i f), moguće je prema jednačini 3.21 proračunati vrednosti kapacitivnosti zrna i granica zrna i pored činjenice da su na modulus spektrima izraženi samo uticaji zrna.



Slika 4.54. Zavisnost imaginarnog dela kompleksnog modula na različitim temperaturama za uzorke keramike BF (a) i BYF5 (b) i za različit sadržaj itrijuma na 250 °C (c), (normalizovane vrednosti (d)) od frekvencije. Zavisnost imaginarnog dela kompleksnog impedansa BF keramiku dopiranu itrijumom na 250 °C od frekvencije (e), i vrednosti modulusa i impedansa normalizovane po piku koji odgovara uticaju zrna (f). Izračunate vrednosti kapacitivnosti prikazane u tabeli VII pokazuju da kapacitivnost zrna očekivano postepeno raste sa sadržajem itrijuma, jer i zrna postaju manja. Kapacitivnost granica zrna je u BF keramici dva reda veličina veća opada sa sadržajem itrijuma, tako da se u uzorku BYF10 gotovo izjednačava sa kapacitivnošću zrna. Razlozi pada kapacitivnosti granica zrna mogu biti povećan udeo granica zrna u uzorku sa manjim zrnima usled čega se povećava efektivna debljina ove komponente, ili smanjen udeo jona Bi^{3+} (a naročito usled koncentrisanja dopanata u granicama zrna) čiji su slobodni elektronski parovi uzrok polarizacije pa time i veće kapacitivnosti.

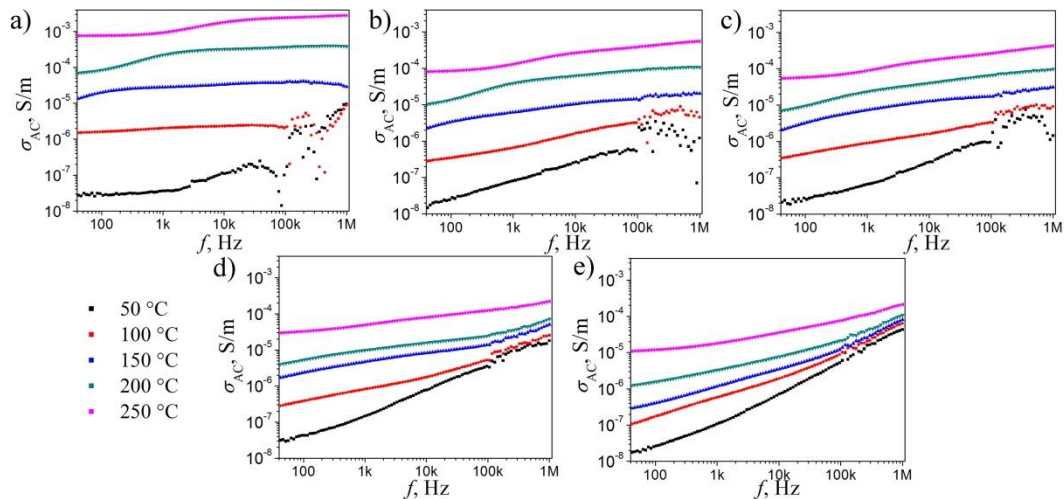
Energije aktivacije provođenja i procesa relaksacije, E_a , se ponašaju u skladu sa Arenijusovom jednačinom ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, gde je σ odgovarajuća specifična električna provodljivost, σ_0 je predeksponencijalni faktor, a k Bolcmanova konstanta), tako da je iz nagiba na zavisnosti prirodnog logaritma odgovarajuće veličine od recipročne vrednosti temperature (slika 4.55) moguće izračunati energije aktivacije za odgovarajuće procese. Dobijene vrednosti energija aktivacije su prikazane u tabeli VII. Očigledno je da Y kao dopant smanjuje energije aktivacije, čineći električna svojstva temperaturno stabilnijim. Razlika u energijama aktivacije provođenja u zrnima i granicama zrna potvrđuje da postoje razlike u nosiocima naelektrisanja odgovornim za provodljivost u njima što ukazuje ili na razliku u mehanizmu provođenja ili da se zrna i granice zrna razlikuju po sastavu i strukturi.



Slika 4.55. Određivanje energija aktivacije za: a) električnu provodljivost zrna¹⁷, b) električnu provodljivost granice zrna, c) DC provodljivost i d) relaksaciju u zrnima¹⁸ za nedopiran i itrijumom dopirane uzorke BF keramike.

¹⁷ Kako u spektrima impedansa u ispitivanom frekventnom opsegu na nižim temperaturama nisu od izražaja došli uticaji zrna i granica zrna, to za njih nije bilo moguće izračunati odgovarajuće provodljivosti.

¹⁸ τ je vremenska konstanta odgovarajućeg RC elementa i računa se kao proizvod odgovarajuće otpornosti i kapacitivnosti, odnosno recipročna vrednost ugaone frekvencije na kojoj se javlja pik na $M''-f$ dijagramu prema jednačini 3.21.



Slika 4.56. Zavisnost naizmenične (AC) električne provodljivosti od frekvencije na različitim temperaturama za uzorke keramike: a) BF, b) BYF1, c) BYF3, d) BYF5, e) BYF10.

Na osnovu proračunatih energija aktivacije (tabela VII) može se izvući sledeći zaključak. Dominantni nosioci naelektrisanja u nedopiranoj keramici su joni kiseonika koji se usled prisustva velikog broja vakansija mogu kretati pod uticajem električnog napona (u određenoj meri je moguće i kretanje jona Bi^{3+} jer su vakansije prisutne i u ovim pozicijama), što je naročito izraženo u granicama zrna gde je i broj formiranih vakansija najveći. Energije aktivacije procesa provođenja od ~ 1 eV su uobičajene za kiseonične jone kao nosioce naelektrisanja [328], dok su za elektrone i šupljine karakteristične niže energije. Vrednosti niže od 1 eV ukazuju da jonska provodljivost nije jedini mehanizam koji se odigrava u ispitivanim sistemima. Dopiranjem itrijumom broj vakansija je smanjen, dovoljno da se jonska provodljivost odigrava u manjoj meri, ali ne i da se spreči uloga kiseoničnih vakansija da prihvati elektrone, tako da značajan doprinos provodljivosti postaju skokovi elektrona/šupljina, koji imaju uticaj na celu strukturu preko polarona.¹⁹ Energija aktivacije polaronskog provođenja šupljina je nešto iznad 0,2 eV, dok je za skokove elektrona niža od 0,2 eV [328]. Sa povećanjem koncentracije itrijuma, dominantni nosioci naelektrisanja u zrnima umesto jona postepeno postaju šupljine. Sličan trend je prisutan i u granicama zrna, s tim što, zbog veće koncentracije vakansija šupljine ni za jedan udeo Y^{3+} ne postaju dominantni

¹⁹ Polaron je kvazičestica koja opisuje elektron ili šupljinu koji se kreću kroz kristal i blagu distorziju kristalne rešetke (tzv. fononski oblak) u njihovom neposrednom okruženju. Polarizacija rešetke utiče na elektron smanjujući njegovu energiju, a efektivna masa polarona kao nosioca naelektrisanja je veća od efektivne mase elektrona koji ne interaguje sa okolnim jonima [329].

nosioci. U uzorku dopiranom sa 10 mol % Y^{3+} čak dolazi do povećanja energije aktivacije provodljivosti granica zrna, što se može objasniti uticajem granica zrna novoformirane ortorombične faze.

Upravo je promena u tipu nosilaca naelektrisanja uzrok slabije zavisnosti električne otpornosti od temperature, naročito izražene u zrnima (slika 4.53b-d; važno je istaći da se vrednosti električnih otpornosti na slici 4.53 na nižim temperaturama ne mogu smatrati potpuno pouzdanim s obzirom da u merenoj oblasti frekvencija nije došao do izražaja uticaj zrna, tako da je povećana verovatnoća da program za fitovanje napravi grešku). U nedopiranom uzorku, gde je koncentracija vakansija relativno visoka, otpornost u zrnima i granicama zrna se slično ponaša u ispitivanom temperaturnom domenu jer je u obe oblasti moguća jonska provodljivost kao i kretanje elektrona na kratkim rastojanjima. Ne može se isključiti mogućnost da na još višim temperaturama od onih na kojima je vršeno merenje, električna otpornost zrna dopiranih uzoraka nadmaši otpornost granica zrna.

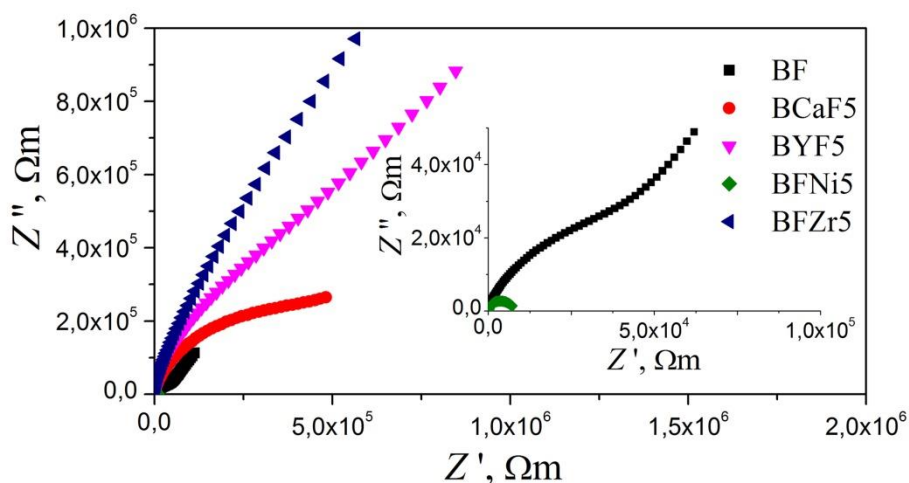
Energije aktivacije DC provodljivosti su takođe snižene u dopiranim uzorcima, ali ne u tolikoj meri jer za frekvenciju koja teži nuli jonska provodljivost dostiže svoj maksimum pa je prisutnija nego pri promenljivoj frekvenciji. Energija aktivacije procesa relaksacije se slaže sa uobičajenim zabeleženim za Maksvel-Vagnerovu relaksaciju koje iznosi od 0,49 do 1,05 eV [326,330,331], pri čemu se kontinualno snižava sa sadržajem itrijuma, a iznad 5 mol % Y^{3+} postaje nešto veća, verovatno kao posledica nastajanja novih međupovršina kristalizacijom ortorombične faze.

Važno je istaći da smanjenje energije aktivacije sa porastom koncentracije irijuma ne znači da je provodnost olakšana, već da aktivni nosioci naelektrisanja postaju lakše pobudljivi (iako je u ovom slučaju provodljivost koju oni izazivaju u stvari manja) jer se smanjuje doprinos jonske provodljivosti, dok je polaronska prisutna u svim uzorcima. Ovakav zaključak o povećanom doprinosu jonske provodljivosti u nedopiranom uzorku se slaže i sa dielektričnim merenjima na slici 4.48, gde je na osnovu odsustva nesvojstvene oblasti i pada provodljivosti sa porastom temperature pretpostavljeno da je aktivnost drugih nosilaca naelektrisanja (jona) dovoljno velika da prikrije pad provodljivosti usled smanjene mobilnosti elektrona i šupljina. Povećana uloga elektrona i šupljina kod dopiranih uzoraka bi delom mogla biti i posledica lakšeg

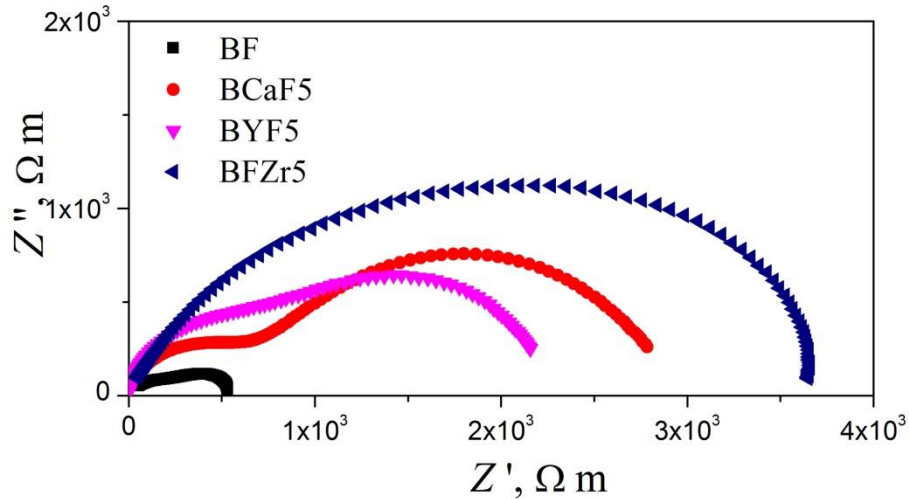
pobuđivanja usled nezatno smanjene širine zabranjene zone o kojoj svedoči optička karakterizacija u poglavlju 4.11.

Kod uzoraka keramike dopiranih jonima različitog naelektrisanja, rezultati impedans merenja nisu prikazani za uzorke BKF5, BFLi5 i BFMo5, jer je njihova gustina veoma mala (BFLi5, BKF5), ili je sadržaj sekundarnih faza u njima isuviše visok (BKF5, BFMo5) da bi se moglo govoriti o uticaju dopanta na svojstva BF.

Impedans dijagrami na slikama 4.57 i 4.58 i odgovarajuće vrednosti iz tabele VIII prikazuju uticaj A i B-dopanata na električnu otpornost zrna i granica zrna pri različitim temperaturama. Nedopiran uzorak dobijen autosagorevanjem sa glicinom ispoljava ujednačenije procese provođenja u zrnima i granicama zrna u odnosu na sintezu autosagorevanjem sa ureom (slike 4.51, 4.52 i tabela VII). Kao i kod uzoraka dopiranih itrijumom sintetisanih sa ureom, pri sintezi sa glicinom i sadržaju od 5 mol %, Y^{3+} joni povećavaju otpornost u zrnima i granicama zrna za dva reda veličine. Iako bi se očekivalo da dvovalentni kalcijum poveća koncentraciju kiseoničnih vakansija, u uzorku BCaF5 je uočeno veliko povećanje otpornosti granica zrna i nešto manje povećanje otpornosti zrna. Joni Zr^{4+} su doprineli najvećem povećanju otpornosti, i to ravnomerno za zrna i granice zrna, dok je kod uzorka BFNi5 električna otpornost smanjena za nekoliko redova veličina. Računanje kapacitivnosti prema jednačini 3.21 je pokazalo da svi dopanti smanjili kapacitivnost kako u granicama zrna tako i u zrnima.

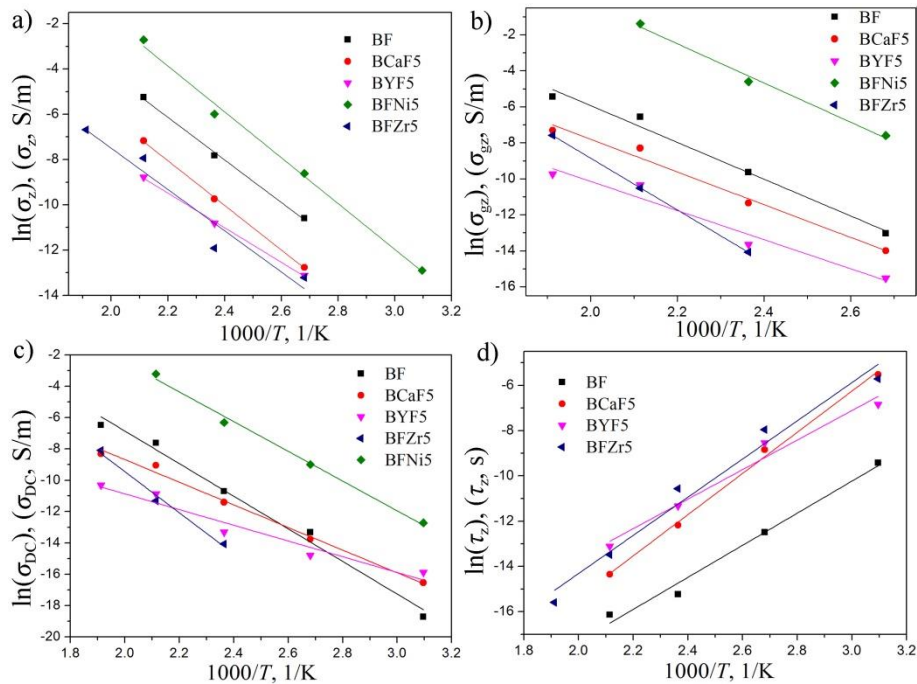


Slika 4.57. Nikvistovi dijagrami uzoraka BF keramike dopiranih jonima različitog naelektrisanja i radijusa na 100 °C.

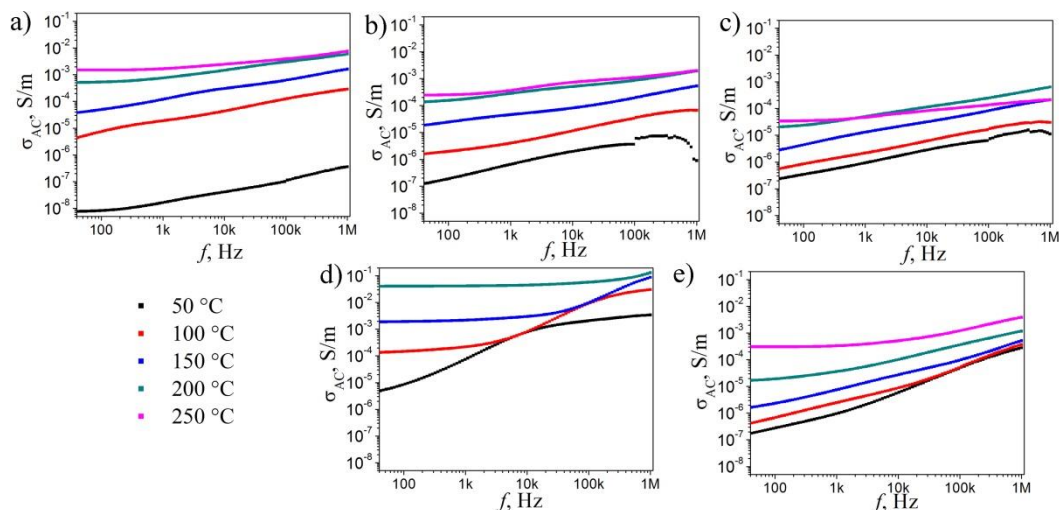


Slika 4.58. Nikvistovi dijagrami uzoraka BF keramike dopiranih jonima različitog naelektrisanja i radijusa na 250 °C.

I energije aktivacije odgovarajućih procesa provođenja (slika 4.59 i tabela VIII; DC provodljivosti su procenjene sa zavisnosti na slici 4.60) pokazuju uticaj A-dopanata sličan uticaju itrijuma (slika 4.55), i primetno drugačiji uticaj B-dopanata. Na osnovu slika 4.57-4.59 se može izvesti nekoliko zaključaka o uticaju dopiranja BF jonima različitog naelektrisanja u različitim položajima.



Slika 4.59. Određivanje energija aktivacije za: a) električnu provodljivost zrna, b) električnu provodljivost granice zrna, c) DC provodljivost i d) relaksaciju u zrnima za uzorke BF keramike dopirane jonima različitog naelektrisanja.



Slika 4.60. Zavisnost naizmenične (AC) električne provodljivosti od frekvencije na različitim temperaturama za uzorke keramike: a) BF glicin, b) BCaF5, c) BYF5, d) BFNi5, e) BFZr5.

Tabela VIII Specifične električne otpornosti i kapacitivnosti zrna i granica zrna na temperaturi od 250 °C (uzorak BFNi5 je previše provodljiv da bi se izvršilo merenje na ovoj temperaturi) i isfitovane vrednosti energija aktivacije za provodljivost u zrnima, granicama zrna, relaksaciju u zrnima i direktnu (DC)²⁰ provodljivost uzoraka BF keramike dopirane jonima različitog naelektrisanja

Uzorak	$R_z, \Omega\text{m};$ $C_z, \text{nF/m}$	$R_{gz}, \Omega\text{m};$ $C_{gz}, \text{nF/m}$	$E_{a,z}, \text{eV}$	$E_{a,gz}, \text{eV}$	$E_{a,r,z}, \text{eV}$	$E_{a,DC}, \text{eV}$
BF glicin	$2,0 \times 10^2;$ 5,8	$3,0 \times 10^2;$ 270	0,81	0,88	0,61	0,90
BCaF5	$6,0 \times 10^2;$ 3,3	$1,5 \times 10^3;$ 190	0,85	0,78	0,78	0,62
BYF5	$1,0 \times 10^4;$ 1,4	$2,2 \times 10^4;$ 10	0,66	0,70	0,56	0,43
BFNi5	-	-	0,87	0,94	-	0,82
BFZr5	$1,0 \times 10^3;$ 0,12	$2,7 \times 10^3;$ 13	0,79	1,20	0,73	1,10

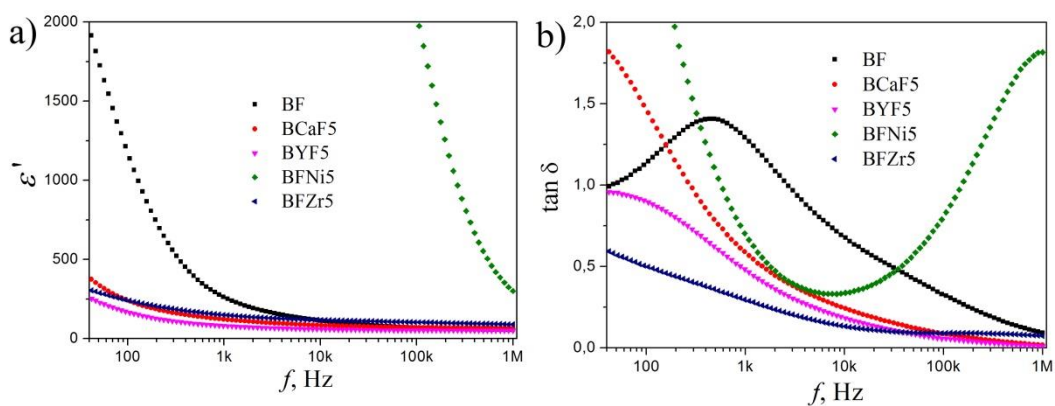
²⁰ DC provodljivost na odgovarajućim temperaturama je računata ekstrapolacijom zavisnosti AC provodljivosti (izračunatih prema jednačini 3.4) od frekvence, prikazanih na slici 4.60, ka nultoj frekvenciji.

Dopiranje itrijumom je kao i kod uzoraka sintetisanih pomoću uree uticalo na smanjen doprinos jonske provodljivosti što se može videti iz sniženih vrednosti energija aktivacije svih procesa provođenja. Joni Ca^{2+} na sličan način kao Y^{3+} smanjenom isparljivošću sprečavaju formiranje vakansija pa nema težnje ka povećanoj koncentraciji vakansija na površini zrna. Usled ovoga su smanjene energije aktivacije provodljivosti granica zrna i DC provodljivosti, ali u procesima relaksacije i provođenja u zrnima su vidljive određene razlike. Energija aktivacije provodljivosti u zrnima je u ovom slučaju blago povećana kao posledica povećanog broja vakansija zbog korišćenja dopanta manje valence, što se odrazilo i na povećanu relaksacionu energiju. Manja energija aktivacije električne provodljivosti granica zrna od one za zrna kod uzorka BCaF_5 potvrđuje dosadašnje zaključke o prirodi dominantnih nosilaca naelektrisanja u zrnima i granicama zrna. Joni Ca^{2+} zbog manjeg naelektrisanja unose kiseonične vakansije, ali zahvaljujući manjoj isparljivosti smanjuju formiranje vakansija u granicama zrna tokom sinterovanja, tako da dobijena keramika u kojoj je koncentracija vakansija u zrnima veća od koncentracije vakansija u granicama zrna. Ta razlika nije dovoljno velika da bi se mehanizam provođenja znatno razlikovao, ali šupljine daju nešto povišen doprinos provodljivosti u granicama zrna. Ipak se samo u zrnima uzorka BYF_5 polaronsko provođenje šupljina odigrava u jednakoj meri sa jonskom provodljivošću.

B-dopanti nemaju uticaj na isparljivost bizmuta budući da ga ne menjaju u strukturi. Cirkonijum doprinosi velikom povećanju specifične električne otpornosti (većem nego ispitivani A-dopanti), ali njegov uticaj nije usmeren na granice zrna. Dopanti u B-položaju nisu značajno promenili aktivacione energije provodljivosti zrna, ali je došlo do povećanja energije aktivacije u granicama zrna. Bez obzira da li je električna otpornost smanjena ili povećana, B-dopanti su doprineli povećanju energije aktivacije DC provodljivosti, odakle se zaključuje da, kako nisu mogli da spreče isparavanje bizmuta tokom sinterovanja, došlo je do formiranja vakansija što je povećalo doprinos jona kao nosilaca naelektrisanja. To je posebno izraženo kod Zr^{4+} , koji, i pored toga što svojim naelektrisanjem smanjuje koncentraciju kiseoničnih vakansija, dozvoljava nastanak vakansija isparavanjem, a istovremeno umanjuje verovatnoću da elektroni i šupljine nose naelektrisanje prekidanjem $\text{Fe-V}_\text{O}\text{-Fe}$ puteva kroz strukturu. Joni Ni^{2+} menjanjem trovalentnog gvožđa uvode nove kiseonične vakansije u strukturu a ne umanjuju formiranje vakansija na mestima Bi i O tokom

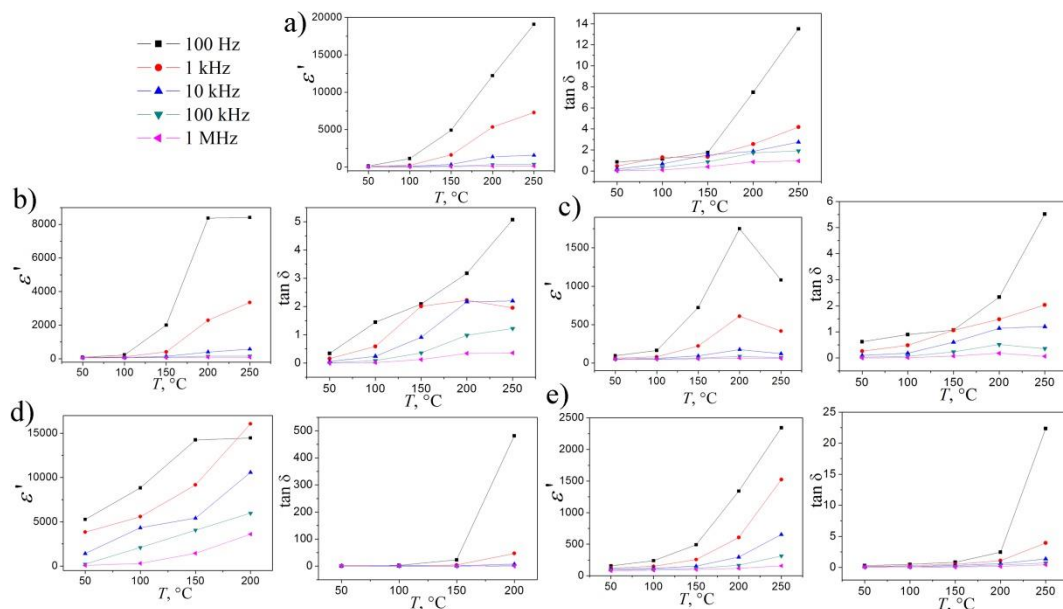
sinterovanja, tako da je električna provodljivost znatno povećana (iznad 200 °C uzorak keramike BFNi5 je isuviše provodan da bi bilo moguće izvršiti merenje), pri čemu su granice zrna posebno provodne. B-dopirani uzorci zbog ovoga pokazuju smanjenu temperaturnu stabilnost provodljivosti u odnosu na A-dopirane uzorke, naročito na niskim frekvencijama i povišenim temperaturama gde je pokretljivost jona povećana, što se može uočiti na slici 4.60. Energije aktivacije procesa relaksacije u svim uzorcima odgovaraju Maksvel-Vagnerovoj relaksaciji.

Ako se iz merenja impedanse na 100 °C izvuku podaci o dielektričnim svojstvima, dobijaju se zavisnosti na slici 4.61. Na niskim frekvencijama su svi dopirani uzorci (osim BFNi5) pokazali povećanu stabilnost dielektrične permitivnosti u odnosu na nedopiran sa vrednostima ne mnogo većim od onih na visokim frekvencijama, gde je uticaj dopanta na permitivnost mali. Nedopiran uzorak zbog podleže veoma velikom porastu permitivnosti na niskim frekvencijama. Keramika dopirana niklom ima veoma izražen uticaj povećanog broja vakansija i nagomilavanja naelektrisanja, što pri merenju čak i na visokim frekvencijama daje abnormalno visoke vrednosti dielektrične permitivnosti bez fizičkog osnova. U stabilnim oblastima permitivnosti svih uzoraka keramike su između 50 i 100. Zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije (slika 4.61b) pokazuju povećane gubitke pri niskim frekvencijama u slučaju dopiranja jonima manjeg naelektrisanja. Kako frekvencija raste, svi dopanti osim nikla značajno smanjuju dielektrične gubitke. Samo kod nedopiranog i Ni-dopiranog uzorka su u ispitivanom frekventnom domenu prisutni maksimumi karakteristični za Maksvel-Vagnerove fenomene, ali je moguće da je na niskim frekvencijama to slučaj i sa ostalim uzorcima.



Slika 4.61. Dielektrične veličine uzorka BF keramike dopiranih jonima različitog naelektrisanja i radijusa na 100 °C.

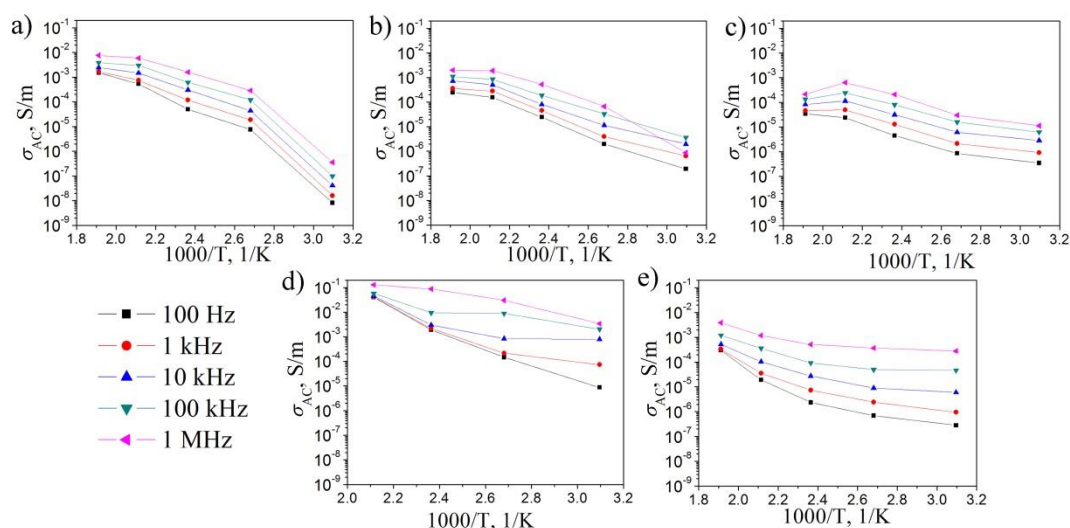
Temperaturna zavisnost dielektričnih svojstava iz impedans analize nije toliko precizna zbog smanjenog broja tačaka u kojima se vrši merenje, ali iz rezultata je moguće proceniti način na koji temperatura utiče na svojstva. Dielektrična konstanta ispoljava uobičajen porast sa temperaturom (slika 4.62) i na nižim frekvencijama dostiže vrednosti od preko 1000, što je uporedivo sa najčešće korišćenim BaTiO₃ dielektricima. Dielektrični gubici su na ovim niskim frekvencijama i visokim temperaturama veoma visoki, što verovtno znači da je permitivnost uvećana usled nagomilavanja površinskog naelektrisanja. Kao i na sobnoj temperaturi, ovaj efekat je naročito izražen kod nedopiranog uzorka i kod keramike dopirane niklom. Uzorci dopirani itrijumom i cirkonijumom ispoljavaju porast permitivnosti normalan za feroelektrične materijale. Dielektrični gubici nisu tako visoki čak ni na 200 °C osim u nedopiranim i Ni-dopiranim uzorcima. Uzorak BFZr5 jedini u širokoj oblasti ispoljava vrednosti permitivnosti i gubitaka koje imaju fizičkog smisla za BF materijale i samo se na najnižim frekvencijama i najvišoj temperaturi javlja nagli skok u gubicima koji bi mogao ukazati na pojavu jonske provodljivosti.



Slika 4.62. Temperaturna zavisnost dielektrične konstante i tangensa gubitaka za: a) BF glicin, b) BCaF5, c) BYF5, d) BFNi5 i e) BFZr5 keramiku.

Zavisnost AC provodljivosti od temperature računata iz rezultata impedans analize (slika 4.63), pokazale su sniženje provodljivosti dopiranjem sa Ca²⁺, Y³⁺ i Zr⁴⁺ za 1-2 reda veličine i približno 2 reda veličine veću provodljivost u uzorku dopiranom niklom.

I pored nedovoljno velikog broja merenja da bi se precizno mogle odrediti temperature na kojima se dešavaju odgovarajuće promene, moguće je potvrditi dosadašnje zaključcima o nosiocima naelektrisanja u BF keramici. Samo u uzorku dopiranom itrijumom je uočena oblast pada provodljivosti sa porastom temperature. To znači da je jedino u ovom uzorku jonska provodljivost snižena dovoljno (kao što su pokazale i energije aktivacije iz tabele VIII) da ne može da prikrije efekat nesvojstvene oblasti koja se ispoljava na 200-250 °C. U uzorku BCaF5, pa i u nedopiranom BF je prisutna stagnacija provodljivosti sa temperaturom iznad 200 °C, dok kod B-dopiranih uzoraka provodljivost raste sa temperaturom u celoj merenoj oblasti, što potvrđuje dominaciju jonske provodljivosti u njima.

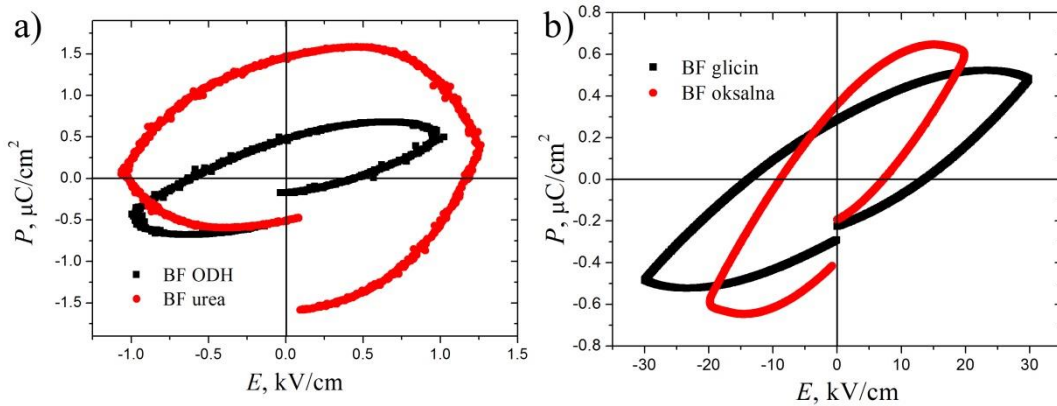


Slika 4.63. Zavisnost AC provodljivosti od temperature za: a) BF glicin, b) BCaF5, c) BYF5, d) BFNi5 i e) BFZr5 keramiku.

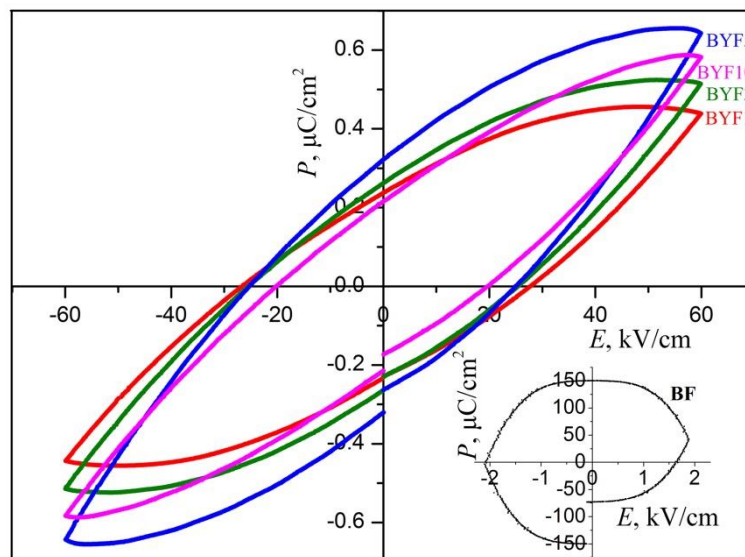
4.12.4 Feroelektrična svojstva BF keramike

Feroelektrična histerezisna petlja uzoraka nedopirane BF keramike prikazana na slici 4.64a pokazuje da su cureće struje toliko visoke da uglavnom nije moguće izazvati polarizaciju jer čak i pri veoma niskim vrednostima električnog polja dolazi do električnog proboja. Uzorci sintetisani sa glicinom i oksalnom kiselinom su pokazali nešto bolju sposobnost polarisanja na višim električnim poljima, ali njihove petlje takođe ispoljavaju veliko širenje usled curećih struja koje im daje neuobičajen oblik usled čega su očitane vrednosti remanentne i saturacione polarizacije uvećane u odnosu one koje zaista postoje u materijalu. I pored toga, polarizacija je veoma niska, znatno

niža nego što se očekuje u BF materijalima, a glavni razlog je nemogućnost postizanja i zadržavanja dovoljno viokog polja zbog preranog električnog proboja.



Slika 4.64. Feroelektrične histerezisne petlje BF keramike sintetisane različitim metodama.



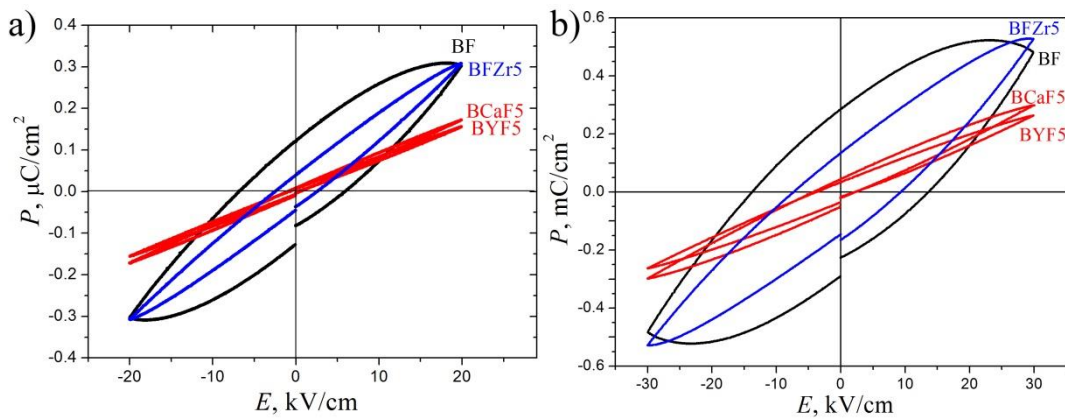
Slika 4.65. Feroelektrične histerezisne petlje uzoraka BF keramike dopiranih itrijumom (petlja nedopiranog uzorka je prikazana u donjem desnom uglu slike).

Kod uzoraka keramike dopiranih itrijumom (slika 4.65), struje curenja su dovoljno niske da se mogu doseći nešto viša električna polja, ali su ipak značajne i menjaju oblik feroelektričnih petlji tako da nisu ispoljeni karakteristični konkavni delovi. Nemogućnost postizanja jačeg električnog polja ili stanjivanja uzoraka keramike dovoljno da polje u njima dostigne višu vrednost sprečila je pokušaj da se utvrdi da li je u dopiranim uzorcima moguće doći do feroelektričnog zasićenja. Zbog ovoga se ne može govoriti o stvarnim remanentnim polarizacijama ili polarizacijama zasićenja, ali

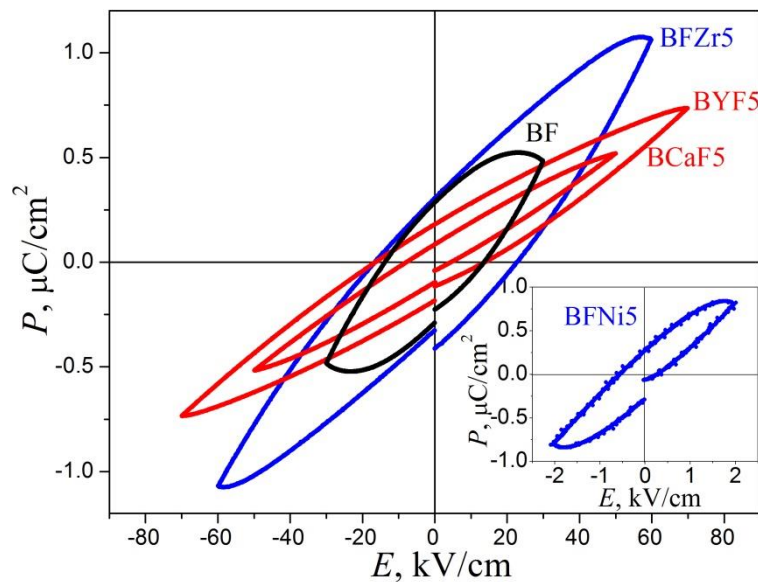
moгу se porediti vrednosti polarizacije u različitim uzorcima na odgovarajućim poljima. Na 60 kV/cm, vrednosti P_R i P_S rastu sa porastom koncentracije itrijuma do 5 mol %, dostižući $0,32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ odnosno $0,64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ uz koercitivno polje od 25 kV/cm, da bi pri najvećoj koncentraciji itrijuma ponovo opale. Ovo smanjenje polarizacije odgovara formiranju paraelektrične ortorombične faze [157], ali takođe može biti posledica smanjenja broja slobodnih $6s^2$ elektronskih parova odgovornih za feroelektričnu polarizaciju u BF materijalima ili malih zrna u ovom uzorku i povećanog udela granica zrna, u kojima su feroelektrična svojstva uobičajeno slabije izražena [309].

Feroelektrična svojstva uzoraka keramike dopiranih jonima različitog naelektrisanja i radijusa pokazala su da svi dopirani uzorci pri polju od 20 i 30 kV/cm (slika 4.66) nisu dostigli zasićenje čak ni na frekvenciji od 10 Hz, i na osnovu oblika bi se moglo očekivati da mogu da podnesu znatno veća polja. Nedopiran uzorak je pri ovom polju veoma blizu električnog proboja i njegova petlja je jako raširena čak i na povećanoj frekvenciji (tako da nije ni prikazano merenje na 10 Hz kao za ostale uzorke). Pri frekvenciji od 10 Hz, struje curenja su velike i širenje petlje je veoma izraženo pa koercitivno polje i remanentna polarizacija imaju povećane vrednosti. Povećan broj vakansija u nedopiranom uzorku objašnjava curenje struje na niskim frekvencijama. Ako se uzorci izlože uticaju još većeg polja dobijaju se petlje na slici 4.67, gde je polarizacija merena do maksimuma za svaki uzorak. Keramika dopirana Ni^{2+} jonima je već na 2 kV/cm dostigla previsoke cureće struje i presićenje (što je u skladu sa merenjima strujno-naponske karakteristike – slika 4.49). Ostali dopirani uzorci ni pri najvećem mogućem polju nisu pretrpeli električni proboj (nije bilo moguće istanjiti ih dovoljno da se ispituju i viša polja), pri čemu jedino BFZr5 pokazuje težnju ka presićenju na oko 60 kV/cm. Slabije podnošenje električnog polja od strane nedopiranog i Zr-dopiranog BF se slaže sa zaključcima dielektrične i impedans karakterizacije o većoj koncentraciji Bi i O vakansija u ovim uzorcima. Razlike između različitih uzoraka su dovoljno male da se može reći da u ovom procentu dopanti nemaju veliki uticaj na polarizaciju, već na feroelektrična svojstva utiču smanjujući gustinu curećih struja i doprinoseći manjem feroelektričnom zasićenju petlji. Dopanti u A-položaju su pokazali nešto veći uticaj na feroelektrična svojstva od Zr^{4+} kao dopanata u B-položaju, utičući na smanjeno isparavanje bizmuta pa i manju koncentraciju tačkastih defekata što se oslikava u nižim koercitivnim poljima, kao i smanjenjem koncentracije

Bi^{3+} jona sa slobodnim $6s^2$ elektronskim parom kao uzrokom polarizacije BF, usled čega je vrednost polarizacije snižena.



Slika 4.66. Feroelektrične histerezisne petlje uzoraka BF keramike dopirane jonima različitog naelektrisanja i radijusa na polju od 20 kV/cm i frekvenciji od 100 Hz (a) i na 30 kV/cm i 10 Hz (BF na 100 Hz) (b).



Slika 4.67. Feroelektrične histerezisne petlje pri maksimalnim poljima koje uzorci keramike dopirani jonima različitog naelektrisanja i radijusa mogu da podnesu pri frekvenciji od 10 Hz (BF na 100 Hz).

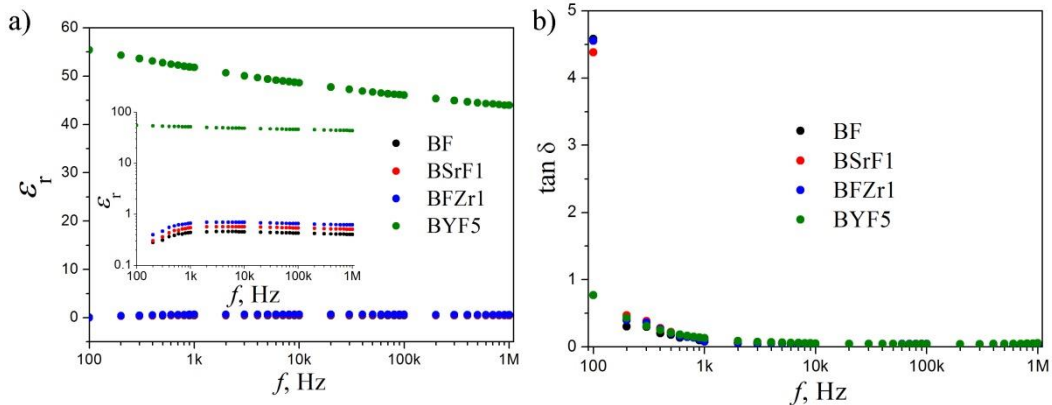
Mora se istaći da ovakvi oblici histerezisa ne odgovaraju feroelektričnom ponašanju za koje je neophodno postojanje konkavnih oblasti na petljama, tako da dobijeni rezultati ne mogu biti čvrst dokaz da su ispitivani materijali feroelektrični [332]. Struje curenja menjaju oblik histerezisa i šire ga dajući lažno povećanje remanentnog i koercitivnog polja, dok konkavne delove čine konveksnim. Zbog toga je u BF keramici čak i uz

primenu dopanata teško dobiti tipično feroelektrično ponašanje. Čak i ako se kompenzuje promena usled struja curenja, jasno je da će (kao što je vidljivo u uzorcima sa smanjenim strujama curenja) remanentno polje biti veoma malo i znatno niže od saturacionog, što je karakteristika relaksorskih feroelektrika u kojima ne postoji feroelektrično uređenje na velikim rastojanjima. Kod relaksora su prisutne male oblasti sa paralelnom orijentacijom dipola (nanodomeni), koji se orijentišu u pravcu polarizacije spoljašnjeg polja, ali po uklanjanju polja se u najvećem broju vraćaju u nasumične orijentacije. Bizmut-ferit se ne smatra relaksorskim feroelektrikom, a dielektrična merenja u ovom radu nije bilo moguće sprovesti u blizini Kiri temperature čime bi se moglo proveriti da li dielektrična permitivnost podleže relaksaciji (kod relaksorskih feroelektrika permitivnost ne ispoljava oštar pik položaja nezavisnog od frekvencije kao kod uobičajenih feroelektrika na Kiri temperaturi, već postoji širok pik na temperaturi koja odgovara prelazu uređene u neuređenu strukturu nanodomena uz prisutnu frekventnu disperziju) [333].

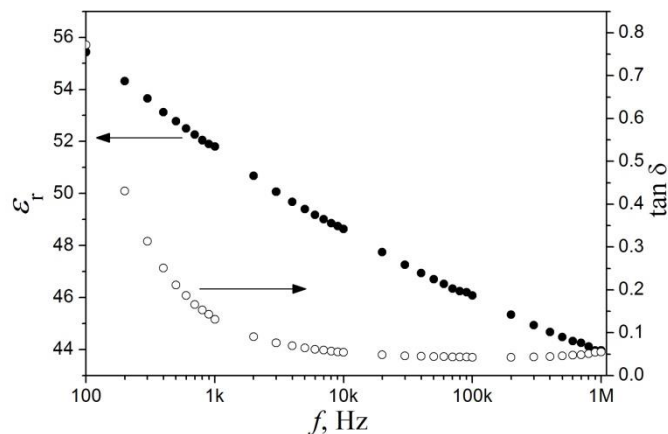
4.12.5 Električna svojstva tankih filmova BF

Dielektrična karakterizacija svih tankih filmova BF osim onih dopiranih sa 5 mol % Y nije uspešno sprovedena. Na slici 4.68. se vidi da je na nižim frekvencijama prisutan porast dielektrične konstante sa porastom frekvencije, što nije fizički osnovana pojava. To može da znači da je koncentracija defekata u filmovima previsoka, ali verovatnije da njihova porozna priroda i mala debljina utiču na prodiranje elektrode tokom naparavanja dublje u filmove onemogućavajući definisanje svojstava samih filmova. Uzorak dopiran itrijumom na mikrostrukturi pokazuje smanjenu poroznost površinskog sloja i u njemu je dobijena vrednost dielektrične konstante koja ima fizičkog smisla i stoga se može smatrati svojstvom filma (slika 4.69). Dielektrična konstanta je dobre stabilnosti, a dielektrični gubici niski u ispitivanom frekventnom domenu, ali nije zabeležena značajna promena dielektričnih veličina u odnosu na keramiku istog sastava (slika 4.47a).

Rezultati pokazuju da dopiranje u malom procentu (1 mol %) nije unelo značajne promene u mikrostrukturi (slika 4.38) i dielektričnim svojstvima filmova (slika 4.68), i da je do izvesnog poboljšanja došlo tek pri sadržaju dopirajućeg jona od 5 mol %.



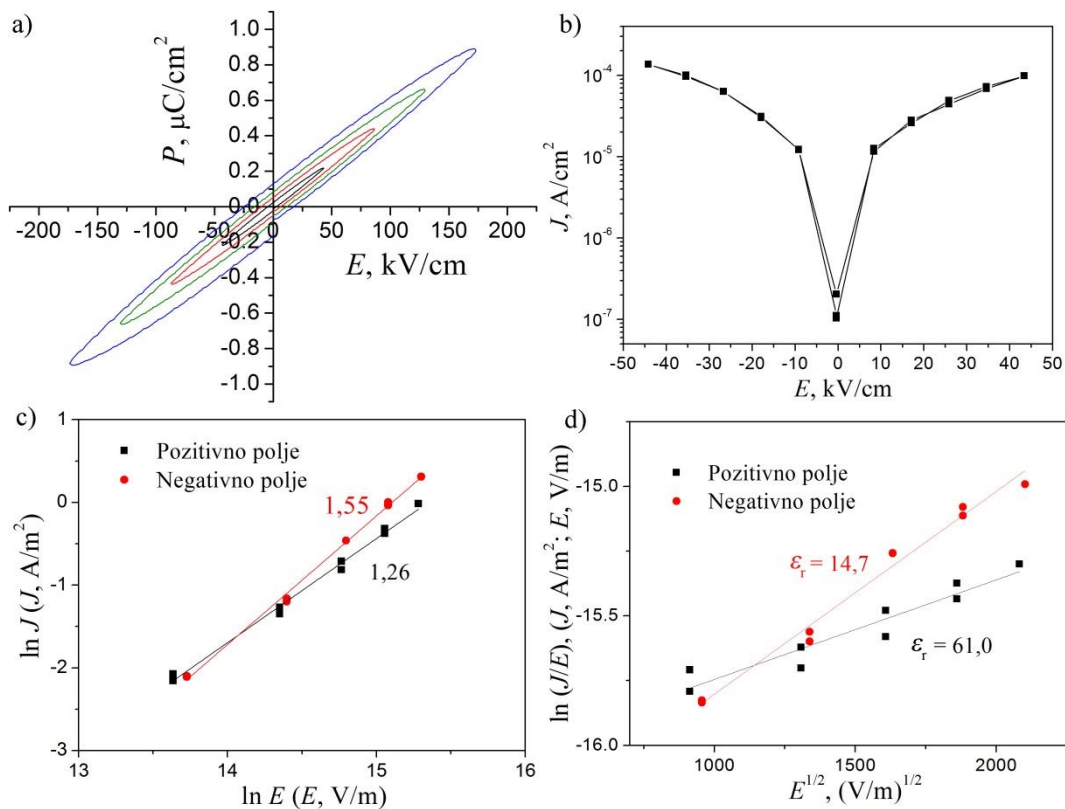
Slika 4.68. Dielektrična konstanta i dielektrični gubici tankih filmova BF na sobnoj temperaturi.



Slika 4.69. Dielektrična svojstva tankog filma BYF5.

Karakteristika BF filmova i BF materijala uopšte je velika vrednost koercitivnog električnog polja, što znači da je često teško izvesti feroelektrična merenja bez primene relativno visokog električnog polja. Postoje naznake da dopanti dodatno povećavaju koercitivno polje jer njihovo koncentrisanje na granicama zrna čini prepreku kretanju zidova feroelektričnih domena [63]. Sa druge strane, cureće struje i veliki dielektrični gubici onemogućavaju postizanje visokog polja jer izazivaju dielektrični proboj, kao što su potvrdila dielektrična merenja [263]. I pored više slojeva zrna, koja u tankim filmovima uobičajeno postižu znatno veću otpornost nego stubasta zrna koje se prostiru kroz celu debljinu filma [263], električna otpornost nije dovoljno visoka da bi bilo moguće izmeriti feroelektrična svojstva tankih filmova BF. Jedino uzorak dopiran sa 5 mol % itrijuma ispoljio dovoljno povećanu električnu otpornost da bi uopšte bilo moguće izmeriti feroelektrična svojstva. Ipak, električna provodljivost je i kod filma BYF5 isuviše velika da bi se postigla polja koja bi dovela do zasićenja feroelektrične

petlje (slika 4.70.a) odakle bi bilo moguće dobiti vrednosti polarizacije i koercitivnog polja. Uz to, nedovoljno gusto pakovana zrna na površini filma dozvoljavaju prodor gornje elektrode u dubinu filma pri napanjanju, smanjujući efektivnu debljinu filma i onemogućavajući preciznu električnu karakterizaciju samog materijala. I druga istraživanja su pokazala probleme sa visokim strujama curenja koje onemogućavaju ispoljavanje feroelektričnosti, dolazeći do zaključka da kontakt BF-metalna elektroda unosi visoku koncentraciju elektrona bilo zbog porozne površine filma na kontaktu ili zbog prirode kontakta, i velika poboljšanja se mogu postići ubacivanjem provodne oksidne elektrode između BF i metala [334].



Slika 4.70. Polarizacija (a), gustina curećih struja (b), rezultati fitovanja J - E zavisnosti prema teorijskim modelima za omsku i SCLC provodljivost (c) i P-F mehanizam (d) za tanki film BYF5.

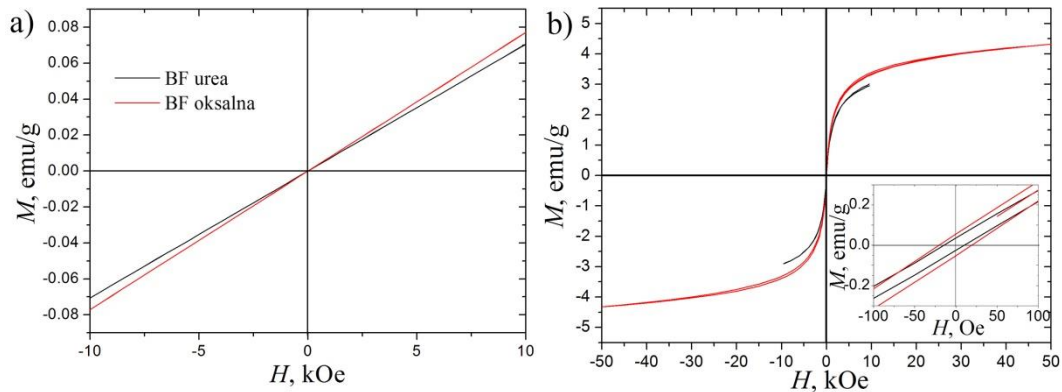
Gustina curećih struja izmerenih u uzorku dopiranom itrijumom (slika 4.70b) je za dva do tri reda veličine niža u odnosu na one uobičajeno izmerene u nedopiranim BF tankim filmovima [63,311]. Linearna $\log J$ - $\log E$ zavisnost (slika 4.70c) sa nagibom od 1,26 za pozitivno i 1,55 za negativno polje ukazuje da u opsegu polja u kojem je vršeno merenje preovladava omska provodljivost. Ipak, najviša dostignuta polja koja se dostižu pri

pozitivnom polju unose nešto veću količinu spoljašnjih elektrona koji se zadržavaju na površinama i, kao posledica toga, pri negativnom polju se gustina struje menja nešto brže na osnovu čega se može zaključiti da se zajedno sa omskim odigrava i SCLC mehanizam provođenja. Ovo govori da su na poljima dostignutim tokom merenja kiseonične vakansije (elektronske šupljine) i elektroni formirani u samom materijalu preovlađujući nosioci naelektrisanja, ali već pri poljima od oko 40 kV/cm uticaj unesenih elektrona (gde se ispoljava uticaj kontakta BF-metalna elektroda) postaje značajan. Iako je koncentracija unutrašnjih nosilaca naelektrisanja snižena u odnosu na nedopiran film, dovoljno je velika da spreči polarizaciju i ispoljavanje feroelektričnih svojstava. P-F mehanizam provođenja se verovatno odvija na nešto višim poljima s obzirom da je ϵ_r računato po nagibu za negativno polje (slika 4.70d) relativno blizu onom očekivanom za BF filmove. Potrebno je izvršiti merenje na većim poljima i na povišenim temperaturama da bi se moglo reći više o preovlađujućim mehanizmima provođenja, jer su SCLC, P-F i F-N mehanizmi uobičajeno prisutni pri visokim vrednostima polja i povišenoj temperaturi.

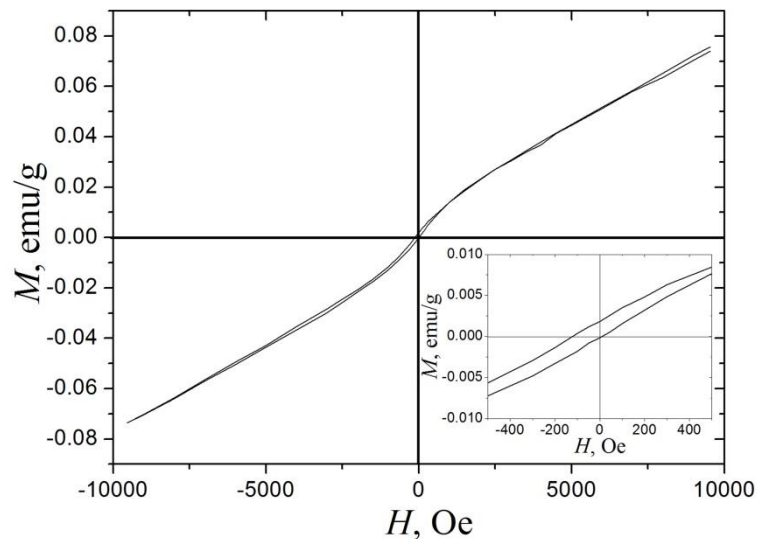
4.13 Magnetna svojstva BF materijala

Magnetna merenja nedopiranih BF keramičkih materijala su pokazala ponašanje tipično za antiferomagnetike bez pojave histerezisne petlje na magnetnim poljima jačine do 10 kOe, kao što je prikazano na slici 4.71a. Ovo se moglo očekivati jer je tokom sinterovanja došlo do rasta zrna znatno preko 62 nm, uz nestajanje najsitnijih čestica, tako da je cikloidalna spinska struktura neprekinuta i rezultujući magnetni moment jednak nuli. Slab feromagnetizam bi u sistemu sa ovakvim sastavom mogao biti prisutan pod uslovom da su kristaliti bliski veličini od 62 nm. Kako su uglavnom dobijeni amorfni prekursorski prahovi bez formirane BF faze, nije imalo smisla ni pratiti njihova magnetna svojstva. Međutim, prah BF glicin je već nakon sinteze ispoljio značajnu kristaliničnost i, kako nije vršen dalji termički tretman tokom kojeg bi došlo do rasta kristalita, imalo je smisla proveriti da li je ovo doprinelo pojavi slabog feromagnetizma. Pokazalo se da magnetizacija dostiže vrednosti i do 100 puta veće nego u keramici, i postoji histerezisna zavisnost karakteristična za feromagnetike i ferimagnetike (slika 4.71b). Vrednosti koercitivnog polja su kod ovog praha znatno manje nego što je to obično slučaj kod uzoraka BF koji ispoljavaju slab feromagnetizam, gde se ona kreće od

više stotina pa i do nekoliko hiljada ersteda, dok se do zasićenja dolazi na neuobičajeno niskom polju. Na slici 4.71b (inset) se takođe može videti da povećanje maksimalnog polja kojem se izlaže uzorak sa 10 na 50 kOe ne dovodi do značajnih promena vrednosti saturacione i remanentne magnetizacije ili koercitivnog polja, što znači da je dostignuto zasićenje, toliko neuobičajeno za BF materijale.



Slika 4.71. Feromagnetna karakterizacija uzorka nedopirane BF keramike (a) i prekursorskog praha BF glicin pri različitim vrednostima maksimalnog polja (b) na sobnoj temperaturi.

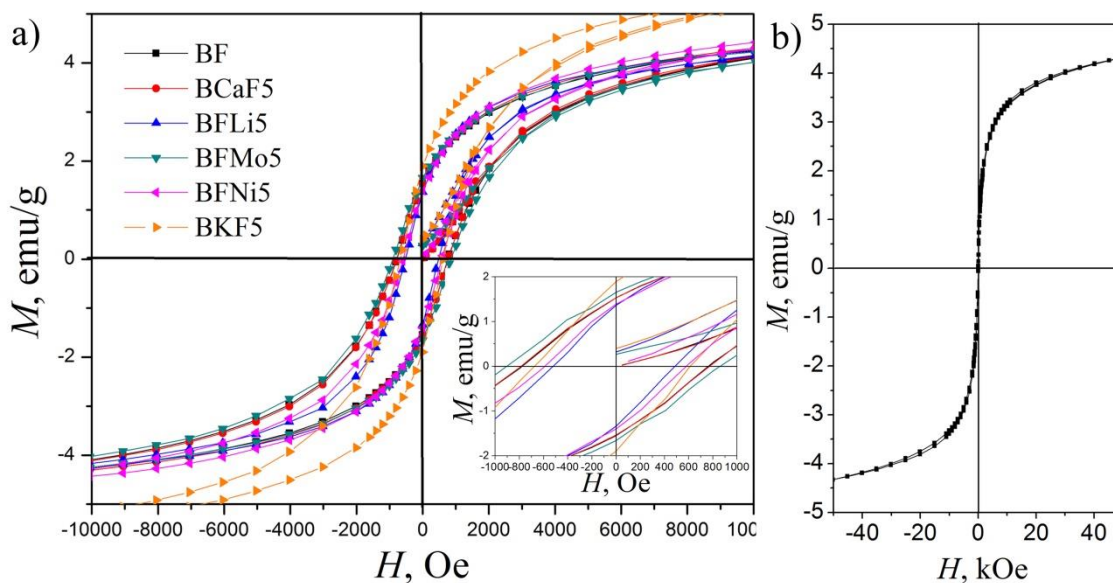


Slika 4.72. Feromagnetna karakterizacija uzorka keramike BF glicin na sobnoj temperaturi.

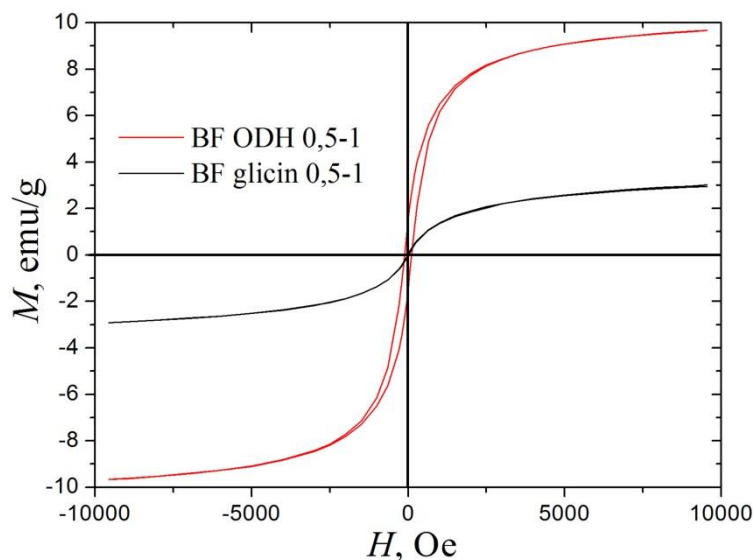
Od čega potiče magnetizacija u prekursorskim prahovima i da li dalji termički tretman utiče na nju? Magnetizacija sinterovanog uzorka BF glicin (slika 4.72) je pokazala slične vrednosti kao i ostali uzorci keramike, s tim što zavisnost nije linearna i postoji histerezis odnosno veoma malo odstupanje u vrednostima magnetizacije u rastućem i

opadajućem polju. Tačnost merenja VSM magnetometra ne dozvoljava precizno određivanje koercitivnog polja, ali njegova nesimetričnost u odnosu na nulto polje (inset na slici 4.72) može biti znak postojanja *core-shell* struktura i izmenske sprege u njima kao izvora magnetizacije [3]. Ovakve strukture se kod BF materijala obično sastoje od čestica čija je unutrašnjost antiferomagnetna dok je spoljašnji sloj slabo ferimagnetan usled postojanja prekida u spiralnoj strukturi spinova na površini. Kristali sekundarne, feromagnetne faze na površini kristala BF bi takođe mogli činiti *core-shell* strukture.

Dopiranje jonima različite veličine i naelektrisanja nije uticalo na magnetna svojstva prekursorskih prahova BF dobijenog sagorevanjem sa glicinom. Na slici 4.73 su prikazane feromagnetne histerezisne petlje nedopiranog i dopiranih prahova dobijenih ovom metodom sinteze. Čak i na sobnoj temperaturi, magnetizacija je velika ($M_S \approx 3,5$ emu/g), mada nije moguće uočiti histerezis. Na 5 K, histerezis je jasno vidljiv uz saturacionu magnetizaciju sličnu kao i na sobnoj temperaturi i remanentnu magnetizaciju malo manju od 2 emu/g. Svi uzorci imaju gotovo identične petlje, što se može smatrati dokazom da magnetizacija nije posledica uticaja dopanata na strukturu ili doprinosa magnetnih momenata unetih jona. Vrednost koercitivnog magnetnog polja se razlikuje i iznosi 895 Oe (BFMo5), 788 Oe (BF i BCaF5), 666 Oe (BKF5), 590 Oe (BFNi5) i 505 Oe (BFLi5) odakle se može zaključiti da se dopanti delimično ugrađuju u magnetnu fazu i utiču na kretanje zidova domena.



Slika 4.73. Feromagnetna histerezisna petlja prekursorskih prahova dobijenih autosagorevanjem sa glicinom na: a) 5K, b) 300 K.



Slika 4.74. Feromagnetne histerezisne petlje prekursorskih prahova BF dobijenih autosagorevanjem sa glicinom i oksalildihidrazidom merene na sobnoj temperaturi.

Ovako visoke vrednosti magnetizacije nisu uobičajene za BF materijale, pa čak ni za nanoprahove, tanke filmove ili dopirane sisteme. Najviša ikada zabeležena vrednost magnetizacije BF materijala je 150 emu/cm^3 (približno 18 emu/g ako se pretpostavi teorijska gustina) kod epitaksijalnog BF tankog filma, što je objašnjeno uticajem supstrata na kristalnu strukturu i malom debljinom filma koja odgovara periodu rotacije magnetnih momenata [120], dok u slučaju nanoprahova nije dostignuto više od 1 emu/g [34]. S obzirom na ovako visoku magnetizaciju kod prekursorskih prahova dobijenim autosagorevanjem sa glicinom (ali i činjenicu da mikrografije ovog praha (slika 4.11) ne pokazuju veliku razliku u odnosu na ostale prahove), može se zaključiti da su razlike magnetnih svojstava posledica prisustva neke magnetne faze koja pri drugim postupcima sinteze ili nije formirana ili je potpuno razgrađena tokom termičkih tretmana. Ova pretpostavka je potvrđena magnetnim merenjem prekursorskog praha BF ODH, koji i pored slabe kristalizacije BF faze ispoljava visoku magnetizaciju, čak i veću nego BF glicin (slika 4.74), koja se takođe smanjuje na uobičajeno male vrednosti nakon termičkog tretmana (tabela IX).

Zanimljivo je da su još neki autori primetili visoke vrednosti saturacione magnetizacije u nanokristalnim prahovima, i to uglavnom u sintezi metodom autosagorevanja sa glicinom [81,335,336], ali uzrok ovakvog ponašanja nije pažljivo razmotren već je objašnjavan uobičajenim unapređenjima magnetizacije BF: remećenje spiralne strukture magnetnih momenata u nanokristalima i nekompenzovanim

spinovima na površini čestica, naponima u kristalnoj rešetki, redukciji Fe^{3+} do Fe^{2+} i kiseoničnim vakansijama. Iako navedeni uticaji mogu učiniti BF slabim feromagnetom, oni teško mogu objasniti ovako velike promene svojstava BF faze, odakle se mora pretpostaviti da su prisutne neke druge fero- ili ferimagnetne faze, koje bi čak i u veoma maloj količini mogle značajno uticati na ukupnu magnetizaciju.

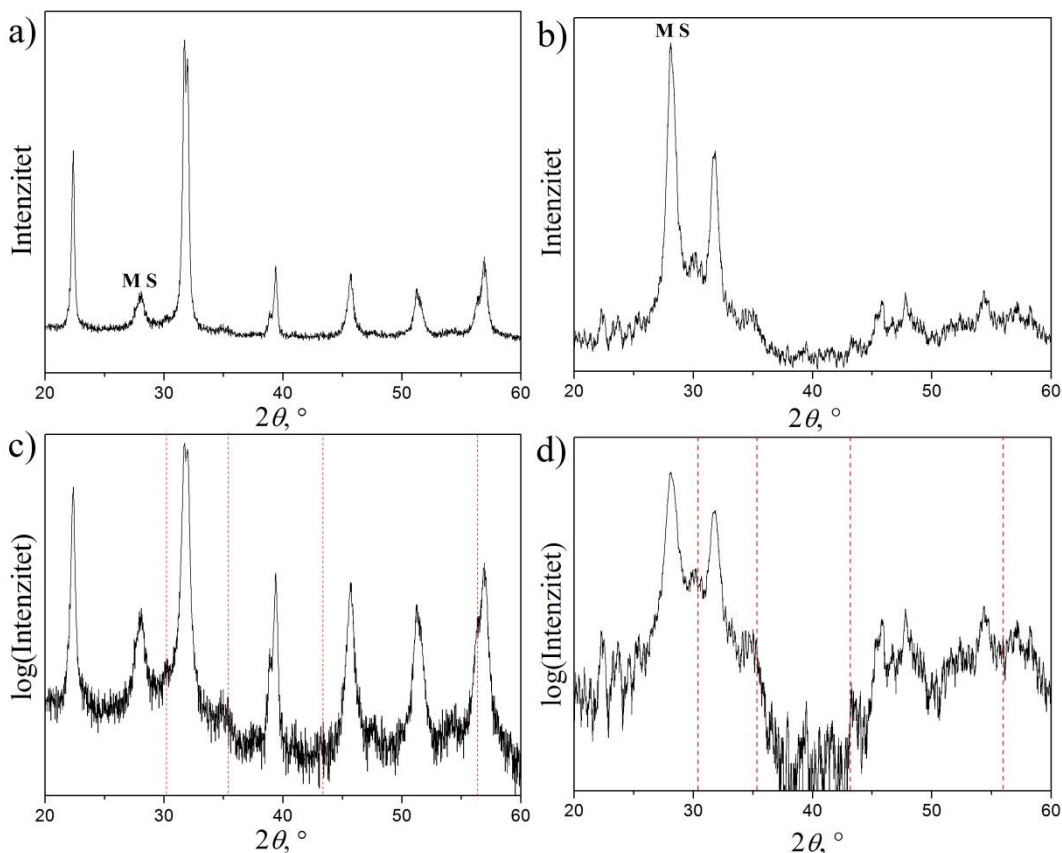
Tabela IX Vrednosti karakterističnih magnetnih veličina uzoraka BF prahova i keramike merene do polja jačine 10 kOe na sobnoj temperaturi

Uzorak	M_S , emu/g	$2 M_R$, emu/g	$2H_C$, Oe ²¹
BF glicin, prekursor	3	6×10^{-2}	24
BF glicin, keramika	1×10^{-2}	2×10^{-3}	130
BF ODH prekursor	9	3	218
BF ODH kalcinisan prah	3×10^{-2}	3×10^{-3}	70
BF urea, BF oksalna, keramika	0	0	0
BYF 1, keramika	0	0	0
BYF 3, keramika	-	1×10^{-3}	125
BYF 5, keramika	-	3×10^{-3}	324
BYF 10, keramika	-	4×10^{-2}	3340

Difrakcija X-zraka prahova BF glicin i BF ODH (slika 4.3) pokazala je značajne razlike u kristaliničnosti i sastavu, ali prisutne sekundarne faze ne bi trebalo da imaju uticaja na magnetna svojstva s obzirom da su paramagnetne na sobnoj temperaturi [337]. Ipak, mora se imati na umu da granica detekcije difrakcione analize u zavisnosti od uređaja može iznositi i do nekoliko procenata. BSE detektor na elektronskom mikroskopu pokazuje iste sekundarne faze prisutne u svim uzorcima keramike (slike 4.22, 4.23), ali ne može da detektuje eventualno male čestice u prahovima. Ovo znači da je vrlo verovatno da u prahu postoji veoma mala količina neke faze, možda u obliku nanočestica koja utiče na magnetna svojstva. Kako se vrednost magnetizacije proračunava na masu uzorka, to ova sekundarna faza mora imati veoma visoku magnetizaciju (ako bi činila 5 %, što bi bilo moguće detektovati difrakcijom, to bi značilo da je njena saturaciona magnetizacija 70 emu/g, a kako je njen sadržaj manji, to ona mora biti i veća). Malo je materijala koji ispunjavaju ovaj uslov, a u slučaju sistema

²¹ Kako kod nekih uzoraka postoji nesimetrija u odnosu na nulto polje, koercitivno polje je prikazano kao vrednost $2H_C$, koja opisuje ukupnu širinu petlje pri nultoj magnetizaciji.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kao potencijalni jaki feromagnetni u obzir se mogu uzeti Fe_3O_4 (magnetit) i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit). Saturaciona magnetizacija magnetita na sobnoj temperaturi iznosi 80-100 emu/g, a maghemita 60-80 emu/g, dok su njihove Kirijeve temperature veoma visoke (iznad 800 K) [338,339].



Slika 4.75. Difraktogrami prekursorskih prahova BF glicin (a,c) i BF ODH (b,d).

Vertikalne isprekidane linije prikazuju položaje najistaknutijih pikova magnetita, a M i S označavaju sekundarne faze mulitnog i silenitnog tipa.

Prahovi su podvrgnuti strukturnoj analizi kako bi se potvrdilo prisustvo i vrsta magnetne faze, pa je izvršena XRD analiza prahova na uređaju sa niskom granicom detekcije. Pažnja je usmerena na oblasti u kojima se javljaju najveći pikovi magnetita i magemita (difraktogramske kartice za ove kristale su prikazane na slici 4.4) kao što je prikazano na slici 4.75. Pikovi sekundarnih faza su malog intenziteta na uobičajeno prikazanom difraktogramu, ali ukoliko se intenzitet zračenja prikaže na logaritamskoj skali (slika 4.75c,d), moguće je videti veoma široke oblasti u kojima je bazna linija nešto viša na mestima pikova karakterističnih za Fe_3O_4 fazu. Ovako široki pikovi ukazuju da u prekursorskim prahovima postoje čestice magnetita veoma male veličine, koje ne bi bilo

moguće uočiti ni na mikrografijama prahova pri uvećanjima na kojima se postiže dobra rezolucija. Iz saturacione magnetizacije magnetita se može proceniti da sadržaj ove faze u prahu BF glicin iznosi 4-5 masenih %, a u prahu BF ODH oko 10 masenih %, što bi trebalo da bude znatno iznad granice detekcije rendgenske difrakcije, ali nanočestična priroda magnetita dodatno maskira ove pikove. Nanočestice magnetita su nestabilne tokom daljeg termičkog tretmana i dolazi do njihove razgradnje, što je potvrđeno velikim smanjenjem magnetizacije kalcinisanog praha i keramike u odnosu na prekursorski prah (tabela IX).

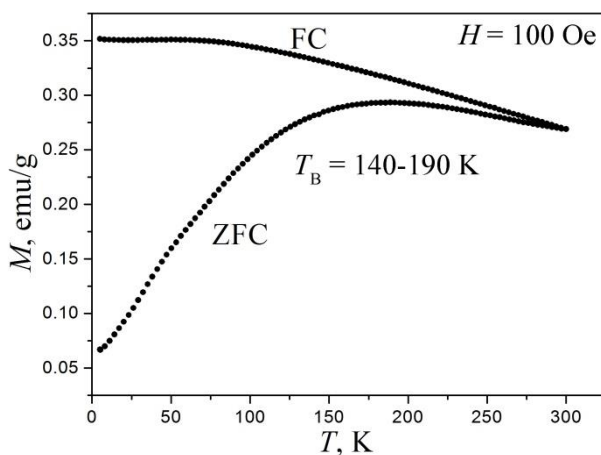
Smanjivanjem veličine čestica, magnetit postaje sve manje ferimagnetan a više superparamagnetan, sve dok teorijski ne postane idealno superparamagnetan, a koercitivno polje i remanentna magnetizacija ne nestanu. Čestice magnetita su superparamagnetne na sobnoj temperaturi samo ukoliko su manje od 6 nm, dok se na niskim temperaturama koercitivno polje u zavisnosti od morfologije čestica kreće u opsegu između 30 i 250 Oe [339,340].

Merenje magnetizacije praha BF glicin (slike 4.71 i 4.73) se slaže sa teorijom o superparamagnetnim česticama, gde na 5 K termička energija nije dovoljno visoka da izazove superparamagnetizam, dok je na sobnoj temperature ponašanje tipično superparamagnetno. Kako bi se saznalo više o njihovoj prirodi, izvršeno je ZFC-FC merenje magnetizacije. Na osnovu oblika ove dve krive može se doći do podataka o Kirijevoj/Nilovoj temperaturi, postojanju neuređenih magnetnih spinova (spinsko staklo), prisustvu superparamagnetnih čestica. Spinska stakla i superparamagnetici ispoljavaju ZFC krivu sa izraženim maksimumom. Temperatura koja odgovara ovom maksimumu se kod spinskih stakala naziva temperatura zamrzavanja, a kod superparamagnetnih čestica temperatura blokiranja (T_B) [34]. Magnetni spinovi su u spinskim staklima orijentisani kao kod paramagnetika. Hlađenjem oni gube termičku energiju i orijentišu se u energetski povoljnim pravcima (feromagnetnim, antiferomagnetnim) i magnetizacija u njima raste. Na temperaturi zamrzavanja je postignut maksimum magnetizacije i na nižim temperaturama spinovi postaju fiksirani u neuređenim, kristalografski povoljnim položajima. Slično je i kod superparamagnetizma, gde u jednom trenutku dalje snižavanje temperature blokira domene čestica i oni zadržavaju svoju orijentaciju, što se oslikava u odsustvu smanjenja magnetizacije sa daljim sniženjem temperature, jer za razliku od spinskih stakala

sačinjenih od velikih kristala nema težnje da se menja orijentacija spinova u nanokristalima.

Da bi se dobila reprezentativna ZFC kriva, neophodno je uzorak bez prisustva polja zagrejati na temperaturu iznad Nilove temperature i hlađenje početi iz oblasti neuređenih spinova [341]. Kada se posle hlađenja počne sa zagrevanjem u magnetnom polju, dalazi doe spajanja ZFC i FC kriva na Nilovoj temperaturi, jer na višim temperaturama nije moguće imati uređene spinove, bilo u polju, bilo bez prisustva magnetnog polja. Kako sa dostupnim uređajem nije bilo moguće postići temperaturu iznad sobne ($T_N \approx 370 \text{ }^\circ\text{C}$), dobijene ZFC-FC krive prikazane na slici 4.76 ne predstavljaju suštinsko svojstvo materijala i nije moguće određivanje Nilove temperature²², ali se mogu izvesti određeni zaključci o prahu.

Što je čestica manja to joj je potrebno manje energije da se promeni smer njene magnetizacije, pa i temperatura blokiranja opada. Na temperaturi blokiranja se pri zagrevanju javlja maksimum magnetizacije i njegov položaj je direktno zavisano od veličine čestica, tako da se na osnovu maksimuma na ZFC krivoj (superparamagnetna relaksacija) može odrediti veličina čestica kojih u prahu ima najviše. Ova veličina se ne mora poklapati sa fizičkom veličinom čestica jer se odnosi na monodomske oblasti kojih može biti više u okviru fizički prisutne čestice. Što je širina ovog maksimuma manja, to je veličina superparamagnetnih čestica uniformnija. Temperatura razdvajanja ZFC i FC krive odgovara maksimalnoj veličini čestice koja može biti monodomska i ova kritična veličina je karakteristika feromagnetnog materijala [342].

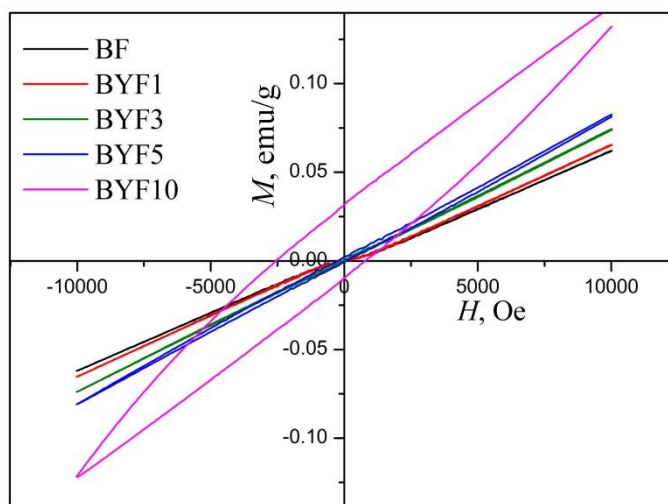


Slika 4.76. ZFC-FC krive prekursorskog praha BF glicin.

²² Budući da se radi o nanoprahovima, temperatura razdvajanja ne bi zaista bila Nilova temperatura, već tzv. temperatura ireverzibilnosti koja od nje blago odstupa usled uticaja smanjenja dimenzionalnosti.

Položaj maksimuma na ZFC krivoj na slici 4.76 varira u oblasti od 140 do 190 K za čist i dopirane prahove BF glicin potvrđujući prisustvo nanočestica ferimagnetnog magnetita relativno široke raspodele veličina u prekursorskim prahovima. Doprinos Fe_3O_4 čestica magnetizaciji veoma je veliki i potpuno prikriva magnetna svojstva samog BF, kao i bilo kakav potencijalni uticaj dopanata na magnetna svojstva. Kontinualni rast FC magnetizacije sa sniženjem temperature ispod T_B ukazuje na nepostojanje interakcija između čestica, dok pojava platoa u ovoj oblasti govori o međučestičnim interakcijama [343], koje su očigledno u manjoj meri prisutne između nanočestica magnetita, mada plato može izazvati i pad magnetizacije usled postojanja neuređenih spinova na površini čestica [343].

U Y^{3+} dopiranim uzorcima BF keramike situacija je drugačija (slika 4.77). Sa porastom koncentracije itrijuma, magnetizacija raste nešto brže sa poljem, a na 5 % Y^{3+} jona je moguće uočiti slab histerezis. Ovo pokazuje da se koncentracija itrijuma neophodna da izazove promene u spiralnoj strukturi spinova podudara sa koncentracijom koja izaziva počinjanje faznog prelaza BF iz romboedarskog u ortorombični (slika 4.27). Na 10 % Y^{3+} je tako prisutna i dalje slaba ali jasno izražena feromagnetna histerezisna petlja koja dostiže magnetizaciju od 0,13 emu/g pri polju od 10 kOe uz remanentnu magnetizaciju od približno 0,03 emu/g. Iako dopiranje dovodi do pojave histerezisa, nije bilo moguće postići vrednosti polja koje bi dovele do zasićenja, tako da se rezultati slično kao kod feroelektričnih merenja odnose samo na određene vrednosti polja, u ovom slučaju magnetnog, a ne na suštinsko svojstvo materijala.



Slika 4.77. Feromagnetne histerezisne petlje uzoraka BF keramike dopirane itrijumom.

Dobijene vrednosti feromagnetnih parametara (tabela IX) su uporedive sa vrednostima drugih dopiranih BF sistemima [345,346]. Visoka vrednost koercitivnog polja od gotovo 2 kOe govori da je u uzorku BYF10 formiran značajan broj defekata (uključaka ortorombične faze) koji otežavaju pomeranje zidova domena, dok blaga razlika u vrednosti koercitivnog polja za suprotne smerove polja ukazuje na pristvo *core-shell* struktura sa antiferomagnetnim jezgrom i slabo feromagnetnim omotačem usled nekompenzovanih spinova na površini kristalita. Vrednosti magnetizacije i koercitivnog polja jasno pokazuju da ovde nema govora o prisustvu druge feromagnetne faze. Petlja ima tipičan oblik antiferomagnetnog BF u kojem je slab feromagnetizam izazvan strukturnim naponima nastalim uvođenjem jona drugačijeg naelektrisanja u kristalnu rešetku.

4.14. Procena mogućnosti primene ispitivanih BF materijala

Spektar primene materijala na bazi bizmut-ferita je veoma širok kao što je opisano u poglavlju 2.4. Ipak, mnoga svojstva koja su neophodna za primenu se ne mogu ostvariti u svim tipovima materijala. Sekundarne faze, defekti, kristalna struktura, magnetna struktura, mikrostruktura, morfologija, gustina, specifična površina i drugi parametri deluju na svojstva od značaja u tolikoj meri da je moguće imati BF materijal koji ispunjava mali broj svojstava koji se teorijski u njemu očekuju. Ovde će se pre svega obratiti pažnja na mogućnost primene sintetisanih BF materijala kao dielektrika, feroelektrika i multiferoika, ali i neke od primena koje se zasnivaju na optičkim svojstvima.

Prilikom upotrebe, veoma je važno da dielektrični materijali nemaju velike promene svojstava sa frekvencijom i temperaturom. Keramika i tanki filmovi na bazi BF nisu pokazali dovoljno visoku vrednost dielektrične permitivnosti i dovoljno nisku vrednost dielektričnih gubitaka da bi bili ravnopravni sa dielektricima koji se trenutno najviše koriste, ali modifikacijom sastava ova svojstva jesu u određenoj meri unapređena i na povišenim temperaturama, gde se svojstva drugih dielektrika ne održavaju (kod barijum-titanata, na primer, permitivnost naglo opada iznad 120 °C), mogli bi naći primenu zahvaljujući veoma visokoj Kirijevoj temperaturi BF materijala. Dopiranje itrijumom dovodi do blagog povećanja dielektrične permitivnosti, ali do velikog povećanja njene temperaturne i frekventne stabilnosti, tako da čak i na 200 °C

nema velike promene u dielektričnim parametrima u širokom frekventnom opsegu. Dopiranje Zr^{4+} jonima na sličan način utiče na dielektrična svojstva u temperaturnom opsegu od 50 do 150 °C, a istovremeno uvođenje oba ova jona (Y^{3+} i Zr^{4+}) u strukturu moglo bi dovesti do još boljeg unapređenja. Modifikacijom dimenzionalnosti nije postignut pozitivan uticaj na dielektrična svojstva jer su sintetisani tanki filmovi sadržali previše defekata i bili nedovoljno gusti, pa je neophodna dalja optimizacija njihove inteze.

Nedovoljno visoka električna otpornost je glavni problem u iskorišćavanju dobijenih BF materijala kao dielektrika, a slično je stanje i sa feroelektričnim svojstvima. Uzorci nisu pokazali tipična feroelektrična svojstva mada njihova polarizacija ispoljava histerezis. Ipak, dopiranje je dovelo do znatno boljeg podnošenja visokih električnih polja čak i pri niskim frekvencijama i približavanje ka feroelektričnom zasićenju, što bi moglo da znači da se daljim modifikacijama u procesiranju i sastavu mogu dobiti feroelektrični materijali aktivni na visokim temperaturama.

Uticaj prelaza antiferomagnetno-paramagnetno na temperaturi od oko 370 °C na promenu električnih svojstava i mehanizam provođenja otvara mogućnost za primenu BF materijala kao magnetorezistora.

Interakcija svih ispitivanih materijala sa elektromagnetnim zračenjem je velika u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti. Dopiranjem se apsorpcija pomera ka vidljivoj zoni omogućavajući jači uticaj svetlosti slabije energije na procese, što povećava mogućnost primene u fotokatalizi, solarnim ćelijama ili nekom drugom tipu korišćenja solarne energije. Širina zabranjene zone može u određenoj meri biti povećana ili smanjena pod uticajem postupka sinteze ili modifikacije sastava, tako da je u određenoj oblasti vrednosti energetske procepa moguće modelovanje poluprovodnika sa odabranom širinom zabranjene zone. Svi prahovi su intenzivne crveno-braon boje i mogu se koristiti kao pigmenti niske toksičnosti.

ZAKLJUČAK

Bizmut-ferit (BF) je materijal koji istovremeno poseduje feroelektrična i antiferomagnetna svojstva, zbog čega spada u jednofazne multiferoike. Specifična svojstva zadržava do relativno visokih temperatura, što ga čini jednim od samo nekoliko sobnotemperaturnih multiferoika. Kako nanokristalni BF, zahvaljujući cikloidalnoj strukturi magnetnih momenata, poseduje i slaba feromagnetna svojstva, potencijal za raznovrsne primene učinio je ovaj materijal jednim od najviše ispitivanih keramičkih materijala u drugoj polovini 20. veka, a ovo interesovanje je još više poraslo početkom 21. veka. Pored svega ovoga, različiti problemi koji se javljaju tokom sinteze, procesiranja i implementacije BF keramike (formiranje sekundarnih faza, velika isparljivost bizmuta, velika poroznost, nedovoljno visoka električna otpornost, slabo izražena feromagnetna svojstva) sprečavaju njenu primenu i aktivno se ispituju postupci koji bi mogli pomoći u njihovom prevazilaženju. Tako se dosta radi na nekonvencionalnim postupcima sinteze i procesiranja keramike sa ciljem odvijanja procesa na što nižim temperaturama i u što kraćem periodu kako bi se izbegla oblast u kojoj su stabilne sekundarne faze i kako bi se sprečio preteran rast zrna. Različiti postupci modifikacije strukture, sastava i dimenzionalnosti predmet su velikog broja istraživanja iz istih razloga.

U ovom radu su u cilju prevazilaženja svih pomenutih problema ispitivani postupci sinteze hemijskim metodama iz tečne faze, pri čemu je istovremeno modifikovan sastav i struktura dopiranjem jonima različite veičine i/ili naelektrisanja, kao i sinteza dvodimenzionalnih struktura.

I metoda autosagorevanja i niskotemperaturna metoda su se pokazale uspešnim u sintezi jednofaznih BF prahova. Mnoge reakcije i procesi do kojih dolazi u toku autosagorevanja su previše kompleksne da bi se raspoloživim metodama karakterizacije ispratili njihovi mehanizmi u tako kratkom periodu tokom koga se odvijaju ili naknadno izvukli nepobitni zaključci iz razlika u svojstvima prahova sintetisanih sa različitim odnosima gorivo/oksidant (G/O). Pretpostavka je da se svaki manjak oksidanta nadoknađuje uzimanjem kiseonika iz okruženja, dok u slučaju manjka goriva neporeagovali nitrati ostaju u sistemu. Da li ti nitrati imaju uticaja na kristalizaciju

proizvoda, odnosno mikrostrukturu formiranog pepela? Da li ostaci goriva u sistemu koji nije dovoljnom brzinom bio opskrbljen kiseonikom utiču na svojstva proizvoda? Metode karakterizacije praha pokazuju da se na oba pitanja može odgovoriti potvrdno. Iako je velika prednost metode autosagorevanja visoka homogenost rastvora kao reakcionog sistema, napredovanjem sinteze i u trenutku paljenja, kao i u toku sagorevanja, nije bilo moguće obezbediti potpunu homogenost, pa je nastajanje mikroheterogenih područja neizbežno. Uparavanjem, koncentracija rastvora raste i dolazi do formiranja gela zahvaljujući organskim stabilizujućim jedinjenjima. Ipak, formiranje manjih kristala u gelu ne može biti isključeno. Daljim zagrevanjem gela u pojedinim oblastima dolazi do potpunog odlaska vode, iako je voda prisutna u ostatku reakcione smeše. Ovi delovi mogu početi da sagorevaju, ali ovakva reakcija nije održiva i ubrzo se prekida. Zato je važno da temperatura zagrevanja bude što niža što omogućava da celokupan rastvor, a zatim gel izgubi vodu u svojoj celokupnoj zapremini istovremeno. Čak i ako se sve to ispuni, dostupnost kiseonika iz atmosfere nije ista u celom sistemu, tako da će u delovima unutar gela jedino oksidaciono sredstvo biti nitratni joni, dok će u površinskim oblastima to delimično biti kiseonik. Bilo da je sinteza rađena u sistemu sa viškom goriva ili sa viškom oksidacionog sredstva, određena količina nepotpuno sagorelih organskih jedinjenja i nepotpuno razgrađenih nitratnih jona ostaje i utiče na konačni proizvod na način koji postojećim i dostupnim metodama karakterizacije nije moguće pratiti. Stoga se o mehanizmima autosagorevanja najviše može zaključiti praćenjem svojstava dobijenih materijala. Važno je istaći da se načini delovanja odnosa G/O ne mogu smatrati univerzalnim s obzirom da kod nekih goriva (glicin) strukturne razlike u prekursoru postaju veće tokom daljeg procesiranja, menjajući svojstva materijala, dok kod drugih goriva (oksalidihidrazid) promena G/O odnosa može dati značajnu razliku u strukturi prekursorskog praha, ali ima veoma mali uticaj na svojstva materijala dobijenih njihovim procesiranjem. Odatle se može zaključiti da vrsta goriva i odnos G/O utiče na dobijenu strukturu na nanonivou, menjajući koncentraciju i tip defekata, što se kasnije može ali i ne mora odraziti na promene u strukturi romboedarske faze, sadržaju sekundarnih faza, pa otuda i električnim, optičkim i magnetnim svojstvima.

Kod niskotemperaturne hemijske metode je uticaj vrste organskih jedinjenja i njihovog sadržaja u reakcinoj smeši manji nego kod autosagorevanja jer ona tokom

sinteze ne podležu hemijskim reakcijama. U dobijanju prekursora se odigrava samo sušenje, pri čemu se dobija veoma amorfan proizvod visoke homogenosti. Zatim se zagrevanjem postepeno uklanjaju organske komponente i reakcijom u čvrstoj fazi dolazi do kristalizacije BF faze. Reakcija je manje burna i smanjen je broj formiranih defekata, kao i redukcija Fe^{3+} jona. Ipak, električna otpornost nije povećana u odnosu na materijale dobijene autosagorevanjem, što govori da prisustvo Fe^{2+} jona nije glavni uzrok povećane električne provodljivosti.

Iako su gotovo u svim postupcima dobijeni prahovi sa primarnim česticama veoma malih veličina, tokom sinterovanja je došlo do značajnog rasta zrna i formirani su keramički materijali sa zrnima veličine i do $10\ \mu\text{m}$ i gustine do 90 % teorijske. Intergranularne pore veličine do $1\ \mu\text{m}$ su zaostale u materijalima sprečavajući dalju densifikaciju.

Različiti postupci modifikacije su značajno promenili strukturu, mikrostrukturu i svojstva ispitivanih materijala. Svojom veličinom koja se razlikuje od veličine jona koje menjaju, dopanti su uneli strukturna naprezanja i u određenom procentu je započet prelaz romboedarske strukture ka ortorombičnoj. Dopirajući joni takođe utiču na procese sinterovanja u čvrstoj fazi svojom smanjenom mobilnošću ili formiranjem nehomogenosti. Dolazi do njihovog koncentrisanja u granicama zrna pri čemu je rast zrna usporen i dobija se keramika sa manjim zrnima, ali i smanjenom gustinom, što dovodi i do velikih promena svojstava, pre svega električnih. Izborom odgovarajućeg dopanta manje isparljivosti od bizmuta u A-položaju može se uticati na povećanje električne otpornosti (čak i ako dolazi do smanjenja širine energetske procepa), dok supstitucija Fe^{3+} jona jonom većeg naelektrisanja daje sličan učinak uz određene razlike u načinu uticaja na otpornost. A-dopanti (menjaju Bi^{3+}) imaju veći uticaj na povećanje otpornosti u granicama zrna, dok B-dopanti (menjaju Fe^{3+}) mogu doprineti ravnomernom povećanju otpornost zrna i granica zrna ukoliko su većeg naelektrisanja od +3. Osim što smanjuje električnu provodljivost, dopiranje može promeniti mehanizam provođenja menjajući prirodu nosilaca naelektrisanja. Jonska provodljivost je veoma izražena u nedopiranoj keramici i keramici dopiranoj u B-položajima sa 5 mol % Ni^{2+} , a, iako znatno snižena, dominira i u uzorku dopiranom cirkonijumom. Kod A-dopiranih uzoraka se ovaj mehanizam odvija u znatno manjoj meri jer dolazi do smanjenja formiranja vakansija usled isparavanja tako da koncentracija vakansija

postaje preniska da bi bilo moguće značajno kretanje jona, ali ne dovoljno niska da se spreče skokovi polarona između vakantnih mesta, što vodi ka provodljivosti manje zavisnoj od temperature i frekvencije.

Dopiranje itrijumom smanjuje koncentraciju nosilaca naelektrisanja koji mogu biti pobuđeni termički, pa je promena dielektričnih svojstava do 200 °C mala čak i na najnižim frekvencijama. I drugi dopanti utiču na odsustvo abnormalno visokih vrednosti dielektrične konstante i gubitaka na niskim frekvencijama usled gomilanja površinskog naelektrisanja. Birajući što niže gubitke i što višu permitivnost, ali i njihovu frekventnu i temperaturnu stabilnost, optimalna radna temperatura BF dielektrika je 50-150 °C, pri čemu najbolja svojstva ispoljavaju uzorci dopirani Y^{3+} i Zr^{4+} jonima. Istovremeno dopiranje u ova dva položaja bi moglo uneti dodatne doprinose električnoj otpornosti, pa samim tim i dielektričnim svojstvima budući da na različite načine umanjuju koncentraciju vakansija u keramičkim materijalima.

Rezultati merenja zavisnosti gustine struje od napona ukazuju da je kod nedopiranog BF na poljima do 12 kV/cm dominantna jonska provodljivost (čak i na sobnoj temperaturi) uz istovremeno prisustvo provodljivosti uzrokovane skokovima polarona, dok je na višim poljima saopšteno dovoljno energije da elektroni P-F mehanizmom pređu u provodnu zonu. Kod itrijumom dopiranih uzoraka jonska provodljivost postaje izražena tek iznad 100 °C, dok se na sobnoj temperaturi provođenje odigrava skokovima polarona između hvatajućih centara, a na poljima jačim od 10 kV/cm se može odigravati P-F mehanizam provođenja. I Ca^{2+} kao A-dopant ima sličan uticaj, dok kod B-dopanata nema prelaska na P-F mehanizam, verovatno kao posledica većeg doprinosa jonske provodljivosti i većeg broja hvatajućih centara koji omogućavaju skokove polarona, naročito u uzorku dopiranom niklom.

Dopiranje je pomerilo apsorpciju elektromagnetnog zračenja od strane BF prahova ka oblasti većih talasnih dužina i dovelo do jedva primetnog smanjenja širine zabranjene zone.

Nedopirani BF materijali su ispoljili veoma visoku električnu provodljivost tako da ih nije bilo moguće polarisati. Modifikacija sastava je u velikoj meri unapredila podnošenje visokih polja od strane BF keramike. Može se zaključiti da dopirajući joni u veoma maloj meri deluju na feroelektrična svojstva svojom veličinom i naelektrisanjem, i gotovo sav doprinos se odnosi na povećanje električne otpornosti, smanjenje

koncentracije defekata i blago smanjenje polarizacije u slučaju A-dopiranih uzoraka, što je verovatno posledica toga što dopanti ne poseduju slobodne s elektrone koji svojom orijentacijom na jonima bizmuta omogućavaju polarizaciju. Ipak, dostupna polja nisu dovela do formiranja uobičajenih feroelektričnih petlji sa zasićenom polarizacijom tako da feroelektrična svojstva ispitivanih materijala nisu došla do izražaja.

Nedopirani uzorci su uglavnom ispoljili uobičajena antiferomagnetna svojstva bez prisustva histerezisa magnetizacije. Prekursorski prahovi dobijeni autosagorevanjem sa glicinom i ODH usled male količine prisutne magnetitne faze ispoljavaju slabo feromagnetna svojstva, ali nakon sinterovanja magnetizacija se gubi. Dopiranje itrijumom je uspelo da unese dovoljno promena u strukturu magnetnih spinova da izazove veoma slab feromagnetni odziv sa malom magnetizacijom ali visokom vrednošću koercitivnog polja.

Hemijskom depozicijom iz rastvora su uspešno sintetisani tanki filmovi bez prisustva sekundarnih faza uniformne površine i debljine. Koncentracija defekata u nedopiranim tankim filmovima je ipak bila previše velika da bi oni mogli da se polarišu. Dopiranje itrijumom je doprinelo električnoj otpornosti dovoljno da filmovi podnose polja od 175 kV/cm, ali to nije bilo dovoljno da dođe do zasićenja feroelektrične petlje zbog velikog koercitivnog polja karakterističnog za BF materijale. Drugi ispitivani dopanti se nisu mogli ugraditi u strukturu u dovoljnoj meri da promene svojstva filmova.

Nedopirani BF materijali ispoljavaju tipična antiferomagnetna svojstva, a njihova električna provodljivost je isuviše velika da bi moglo da dođe do ispoljavanja feroelektričnosti što znatno ograničava njihovu primenu kao multiferoika. Modifikacije sastava su unele promene u dobrom smeru, ali to i dalje nije dovoljno da se može razmatrati primena BF kao multiferoika. Primene zasnovane na optičkim svojstvima (fotokataliza, solarne ćelije, pigmenti) imaju znatno bolju perspektivu budući da je apsorpcija u vidljivoj oblasti velika i da je dopiranjem moguće pomeriti je ka još višim talasnim dužinama.

LITERATURA

1. Werner Martienssen, Hans Warlimont, Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, 2005, pp. 903-936, ISBN 978-3-540-30437-1.
2. Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Wiley, 1985, pp. 376-423, ISBN 978-0-471-90874-6.
3. Nicola A. Spaldin, Magnetic Materials, Fundamentals and applications, Cambridge university press, 2011, pp. 14-127, ISBN 978-0-521-88669-7.
4. B.M. Moskowitz, Hitchiker's Guide to Magnetism, http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_a/hg2m_a.html.
5. J. Guyonnet, Ferroelectric Domain Walls, Springer Theses (2014) pp. 7-24, DOI: 10.1007/978-3-319-05750-7_2.
6. <http://www.allegromicro.com/en/Design-Center/Technical-Documents/Hall-Effect-Sensor-IC-Publications/Permanent-Magnet-Publications-Dexter-Magnetic-Technologies/The-Science-of-Magnets.aspx>.
7. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1873>.
8. B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, 1971 (3rd volume of a series of monographs Non-metallic solids ed. by J.P. Roberts and P. Popper).
9. Sayyed Adam Qaisar, Fatigue and High Temperature Behaviour of the La-doped Bismuth-Ferrite Lead-Titanate System, PhD Thesis, Institute for Materials Research, School of Process, Environmental and Materials Engineering, The University of Leeds, 2013.
10. S. Katzir, The beginnings of piezoelectricity, a study in mundane physics, Springer 2006, 15-64.
11. Timothy James Stevenson, Magnetic and electric properties of bismuth ferrite lead titanate ceramics, PhD Thesis, Institute for Materials Research, School of Process, Environmental and Materials Engineering, The University of Leeds, 2010.
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity#/media/File:Dielectric_responses.svg.
13. Y.A. Genenko, J. Glaum, M.J. Hoffmann, K. Albe, Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics, *Mater. Sci. Eng. B* **192** (2015) 52–82.
14. D. Lee, R.K. Behera, P. Wu, H. Xu, Y.L. Li, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, L.Q. Chen, V. Gopalan, Mixed Bloch-Néel-Ising character of 180° ferroelectric domain walls, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 060102 (R).
15. Y.-H. Chu, Q. Zhan, L.W. Martin, M.P. Cruz, P.-L. Yang, G.W. Pabst, F. Zavaliche, S.-Y. Yang, J.-X. Zhang, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, I.-N. Lin, T.-B. Wu, R. Ramesh, Nanoscale Domain Control in Multiferroic BiFeO₃ Thin Films, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2307–2311.
16. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* **442** (2006) 759–765.

17. H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics* **162** (1994) 317-338.
18. J.M. Caicedo, J.A. Zapata, M.E. Gómez, P. Prieto, Magnetolectric coefficient in BiFeO₃ compounds, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07E306.
19. 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.
20. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, The evolution of multiferroics, *Nat. Rev. Mater.* **1** (2016) 16046.
21. Nicola A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6694-6709.
22. Haimei Zheng, Growth And Characterization Of Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Thin Film Nanostructures, PhD Thesis, University Of Maryland, College Park, 2004.
23. Yi Du, Multiferroic transition metal oxides: structural, magnetic, ferroelectric and thermal properties, PhD Thesis, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, NSW, Australia, 2011.
24. Y.E. Roginskaya, Y.Y. Tomashpolskii, Y.N. Venetsev, V.M. Petrov, G.S. Zhdanov, The nature of the dielectric and magnetic properties of BiFeO₃, *Sov. Phys. JETP* **23** (1966) 47-51.
25. C. Michel, J.-M. Moresu, G.D. Achenbechi, R. Gerson, W.J. James, The atomic structure of BiFeO₃, *Solid State Commun.* **7** (1969) 701—704.
26. Y.E. Roginskaya, Y.N. Venetsev, G.S. Zhdanov, Coexistence of antiferromagnetic and special dielectric properties in the BiFeO₃-LaFeO₃ system, *Sov. Phys. JETP* **17** (1963) 954-956.
27. J.D. Bucci, B.K. Robertson, W.J. James, The Precision Determination of the Lattice Parameters and the Coefficients of Thermal Expansion of BiFeO₃, *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 187-191.
28. G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, Ferroelectromagnets, *Sov. Phys. Usp.* **25** (1982) 475-493.
29. C. Tabares-Munoz, J.-P. Rivera, A. Bezinges, A. Monnier, H. Schmid, Measurement of the Quadratic Magnetolectric Effect on Single Crystalline BiFeO₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 1051-1053.
30. J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1073—1074.
31. K.Y. Yun, D. Ricinchi, T. Kanashima, M. Noda, M. Okuyama, Giant Ferroelectric Polarization Beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO₃ Thin Film, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L647–L648.
32. 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.

33. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 022907.
34. T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles, *Nano Lett.* **7** (2007) 766–772.
35. P. Lawita, P. Siriprapa, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, Effects of Nd and Co co-doping on phase, microstructure and ferromagnetic properties of bismuth ferrite ceramics, *Ceram. Int.* **39** (2013) S253–S256.
36. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751–767.
37. C.-H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajand, J. Seidel, Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 15953–15962.
38. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski, Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13** (1980) 1931-1940.
39. F. Kubel, H. Schmid, Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 698-702.
40. H. Du, X. Lin, Z. Xu, D. Chu, Electric double-layer transistors: a review of recent progress, *J. Mater. Sci.* **50** (2015) 5641–5673.
41. Hiroshi Naganuma, Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BiFeO₃ Films, Chapter 16 in: Mickael Lallart (ed.), *Ferroelectrics – Physical Effects*, InTech, 2011.
42. I. Aguilera, C. Friedrich, S. Blugel, Electronic phase transitions of bismuth under strain from relativistic self-consistent GW calculations, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 125129.
43. R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott, β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 014110.
44. J.F. Scott, Magnetic phases of bismuth ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1689-1691.
45. T.T. Carvalho, P.B. Tavares, Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3984–3986.
46. 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.
47. M. Humayun, A. Zada, Z. Li, M. Xie, X. Zhang, Y. Qu, F. Raziq, L. Jing, Enhanced visible-light activities of porous BiFeO₃ by coupling with nanocrystalline TiO₂ and mechanism, *Appl. Catal. B-Environ.* **180** (2016) 219–226.

48. T. Higuchi, Y.-S. Liu, P. Yao, P.-A. Glans, J. Guo, C. Chang, Z. Wu, W. Sakamoto, N. Itoh, T. Shimura, T. Yogo, T. Hattori, Electronic structure of multiferroic BiFeO₃ by resonant soft x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 085106.
49. G.S. Lotey, N.K. Verma, Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles – A novel material for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Lett.* **574** (2013) 71–77.
50. D. Sando, A. Barthelemy, M. Bibes, BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future, *J. Phys.: Condens. Matter* **26** (2014) 473201.
51. G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2463-2485.
52. M.M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, Structure property relations in BiFeO₃/BaTiO₃ solid solutions, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 855-862.
53. J.P. Velev, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal, Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces, *Phil. Trans. R. Soc. A* **369** (2011) 3069–3097.
54. S. Farokhipoor, B. Noheda, Conduction through 71° DomainWalls in BiFeO₃ Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 127601.
55. G.L. Yuan, S.W. Or, H.L.W. Chan, Z.G. Liu, Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ thin film, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 024106.
56. Q. Zhang, D. Sando, V. Nagarajan, Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 4092.
57. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A.M. Bataille, A. Gukasov, Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 227602.
58. I.E. Dzyaloshinskii, Thermodynamic Theory of “Weak” Ferromagnetism in Antiferromagnetic Substances, *Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 1259-1272.
59. T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, *Phys. Rev.* **120** (1960) 91-98.
60. W. Luo, D. Wang, F. Wang, T. Liu, J. Cai, L. Zhang, Y. Liu, Room-temperature simultaneously enhanced magnetization and electric polarization in BiFeO₃ ceramic synthesized by magnetic annealing, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 202507.
61. M. Thrall, R. Freer, C. Martin, F. Azough, B. Patterson, R.J. Cernik, An in situ study of the formation of multiferroic bismuth ferrite using high resolution synchrotron X-ray powder diffraction, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 2567–2572.
62. X.H. Xiao, J. Zhu, Y.R. Li, W.B. Luo, B.F. Yu, L.X. Fan, F. Ren, C. Liu, C.Z. Jiang, Greatly reduced leakage current in BiFeO₃ thin film by oxygen ion implantation, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 5775–5777.
63. X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 062903.
64. F.-C. Chiu, A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Advances in Materials Science and Engineering* **2014** (2014) 578168.

65. T. Rojac, A. Bencan, G. Drazic, N. Sakamoto, H. Ursic, B. Jancar, G. Tavcar, M. Makarovic, J. Walker, B. Malic, D. Damjanovic, Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO₃ controlled by accumulation of charged defects, *Nat. Mater.* **16** (2017) 322–327.
66. O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoui, M. Maglione, Space-charge relaxation in perovskites, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 7868-7873.
67. N. Maso, H. Beltran, M. Prades, E. Cordocillo, A.R. West, Field-enhanced bulk conductivity and resistive-switching in Ca-doped BiFeO₃ ceramics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 19408-19416.
68. F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys.* **3** (1956) 307-435.
69. W. Sun, Z. Zhou, J. Luo, K. Wang, J.-F. Li, Leakage current characteristics and Sm/Ti doping effect in BiFeO₃ thin films on silicon wafers, *J. Appl. Phys.* **121** (2017) 064101.
70. E.W. Lim, R. Ismail, Conduction Mechanism of Vallence Change Resistive Switching Memory: A Survey, *Electronics* **4** (2015) 586-613.
71. J. Wei, Y. Liu, X. Bai, C. Li, Y. Liu, Z. Xu, P. Gemeiner, R. Haumont, I.C. Infante, B. Dkhil, Crystal structure, leakage conduction mechanism evolution and enhanced multiferroic properties in Y-doped BiFeO₃ ceramics, *Ceram. Int.* **42** (2016) 13395–13403.
72. Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu, Z.G. Liu, Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1731–1733.
73. J.B. Neaton, C. Ederer, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 014113.
74. Y. Wang, A giant polarization value in bismuth ferrite thin films, *J. Alloy Compd.* **509** (2011) L362–L364.
75. F. Charra, S. Gota-Goldmann, Special Structures, Mesoscopic and Nanostructured Materials, In: W. Martienssen and H. Warlimont, Editors, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, 2005, pp. 1032-1071, ISBN 3-540-44376-2.
76. R. Kassing and W. Kulisch, Nanoscaled Materials: A Brief Introduction, In: R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch and C. Popov, Editors, Functional Properties of Nanostructured Materials, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, Vol 223, pages 3-26, Springer 2006.
77. L.E. Smart, E.A. Moore, Solid state chemistry, An Introduction, Third edition, Taylor & Francis, 2005, pp. 412-492, ISBN 0-203-49635-3.
78. Commission Recommendation on the definition of nanomaterial, *Official Journal of the European Union* **L275/38** (2011).

79. J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Prog. Mater. Sci.* **57** (2012) 724–803.
80. S. Divinski, H. Rösner, G. Wilde, Chapter 1 - Functional Nanostructured Materials – Microstructure, Thermodynamic Stability and Atomic Mobility, In: Gerhard Wilde, Editor, *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2009, Volume 1, Pages 1-50, ISSN 1876-2778, ISBN 9780080449654.
81. S.D. Waghmare, V.V. Jadhav, S.K. Gore, S.-J. Yoon, S.B. Ambade, B.J. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, Efficient gas sensitivity in mixed bismuth ferrite micro (cubes), and nano (plates) structures, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 4169–4173.
82. S. Mohan, B. Subramanian, G. Sarveswaran, A prototypical development of plasmonic multiferroic bismuth ferrite particulate and fiber nanostructures and their remarkable photocatalytic activity under sunlight, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 6835.
83. Bradley D. Fahlman, *Materials chemistry*, Springer, 2007, pp. 275-291, ISBN 978-1-4020-6119-6.
84. S. Vijayanand, H.S. Potdar, P.A. Joy, Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 182507.
85. Z. Anwar, M.A. Khan, A. Mahmood, M. Asghar, I. Shakir, M. Shahid, I. Bibi, M.F. Warsi, Tb_xBi_{1-x}FeO₃ nanoparticulate multiferroics fabricated by micro-emulsion technique: Structural elucidation and magnetic behavior evaluation, *J. Magn. Magn. Mater.* **355** (2014) 169–172.
86. G.S. Lotey, N.K. Verma, Magnetolectric coupling in multiferroic Tb-doped BiFeO₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* **111** (2013) 55–58.
87. G.S. Lotey, N.K. Verma, Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles with reduced particle size, *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 742.
88. M. Arora, S. Chauhan, P.C. Sati, M. Kumar, Effect of Non-magnetic Ions Substitution on structural, Magnetic and Optical properties of BiFeO₃ Nanoparticles, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 1867–1871.
89. M. Arora, P.C. Sati, S. Chauhan, S. Chhoker, A.K. Panwar, M. Kumar, Structural, optical and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by soft chemical route, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** (2013) 443–448.
90. B. Bhushan, A. Basumallick, S.K. Bandyopadhyay, N.Y. Vasanthacharya, D. Das, Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 065004.
91. S. Chauhan, M. Arora, P.C. Sati, S. Chhoker, S.C. Katyal, M. Kumar, Structural, vibrational, optical, magnetic and dielectric properties of Bi_{1-x}Ba_xFeO₃ nanoparticles, *Ceram. Int.* **39** (2013) 6399–6405.

92. F. Gao, Y. Yuan, K.F. Wang, X.Y. Chen, F. Chen, and J.-M. Liu, Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃ nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006) 102506.
93. S. Mohan, B. Subramanian, I. Bhaumik, P.K. Gupta, S.N. Jaisankar, Nanostructured Bi_(1-x)Gd_(x)FeO₃ – a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity, *RSC Adv.* **4** (2014) 16871.
94. 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. Nanomater.* **2011** (2011) 797639.
95. U. Khan, N. Adeela, K. Javed, S. Riaz, H. Ali, M. Iqbal, X.F. Han, S. Naseem, Influence of cobalt doping on structural and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* **17** (2015) 429.
96. G.S. Lotey, N.K. Verma, Multiferroism in rare earth metals-doped BiFeO₃ Nanowires, *Superlattice. Microst.* **60** (2013) 60–66.
97. W. Wanga, N. Li, Y. Chi, Y. Li, W. Yan, X. Li, C. Shao, Electrospinning of magnetical bismuth ferrite nanofibers with photocatalytic activity, *Ceram. Int.* **39** (2013) 3511–3518.
98. F. Yan, T.J. Zhu, M.O. Lai, L. Lu, Role of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ substitution in multiferroic properties of polycrystalline BiFeO₃ thin films, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 114116.
99. P. Kharel, S. Talebi, B. Ramachandran, A. Dixit, V.M. Naik, M.B. Sahana, C. Sudakar, R. Naik, M.S.R. Rao, G. Lawes, Structural, magnetic, and electrical studies on polycrystalline transition-metal-doped BiFeO₃ thin films, *J. Phys.-Condens. Mat.* **21** (2009) 036001.
100. J. Thery, C. Dubourdieu, T. Baron, C. TERNON, H. Roussel, F. Pierre, MOCVD of BiFeO₃ Thin Films on SrTiO₃, *Chem. Vapor Depos.* **13** (2007) 232–238.
101. Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, Low temperature polymer assisted hydrothermal synthesis of bismuth ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.*, **34** (2008) 1569–1571.
102. G.S. Lotey, N.K. Verma, Synthesis and characterization of BiFeO₃ nanowires and their applications in dye-sensitized solar cells, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **21** (2014) 206–211.
103. X. Lu, J. Xie, Y. Song, J. Lin, Surfactant-assisted hydrothermal preparation of submicrometer-sized two-dimensional BiFeO₃ plates and their photocatalytic activity, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 6824–6827.
104. M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S.N. Jaisankar, Annealing temperature mediated physical properties of bismuth ferrite (BiFeO₃) nanostructures synthesized by a novel wet chemical method, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2878–2885.
105. F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T.T. Xu, J. He, C. Yue, J. Zhu, Peculiar magnetism of BiFeO₃ nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure, *Sci. Rep.-UK*, **3** (2013) 2907.

106. F. Gao, X. Chen, K. Yin, S. Dong, Z. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z. Zou, J.-M. Liu, Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles, *Adv. Mater.* **19** (2007) 2889–2892.
107. Z. Li, Y. Shen, C. Yang, Y. Lei, Y. Guan, Y. Lin, D. Liu, C.-W. Nan, Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO₃–grapheme nanohybrids, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 823.
108. J. Luo, P.A. Maggard, Hydrothermal Synthesis and photocatalytic Activities of SrTiO₃-Coated Fe₂O₃ and BiFeO₃, *Adv. Mater.* **18** (2006) 514–517.
109. A.K. Vishwakarma, P. Tripathi, A. Srivastava, A.S.K. Sinha, O.N. Srivastava, Band gap engineering of Gd and Co doped BiFeO₃ and their application in hydrogen production through photoelectrochemical route, *Int. J. Hydrogen Energ.* **42** (2017) 22677–22686.
110. I. MacLaren, L.Q. Wang, B. Schaffer, Q.M. Ramasse, A.J. Craven, S.M. Selbach, N.A. Spaldin, S. Miao, K. Kalantari, I.M. Reaney, Novel Nanorod Precipitate Formation in Neodymium and Titanium Codoped Bismuth Ferrite, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 683–689.
111. X. Zhang, B. Wang, X. Wang, X. Xiao, Z. Dai, W. Wu, J. Zheng, F. Ren, C. Jiang, Preparation of M@BiFeO₃ Nanocomposites (M = Ag, Au) Bowl Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity, *J. Am. Ceram. Soc.* **98** (2015) 2255–2263.
112. C.-C. Leu, T.-J. Lin, S.-Y. Chen, C.-T. Hu, Effects of Bismuth Oxide Buffer Layer on BiFeO₃ Thin Film, *J. Am. Ceram. Soc.* **98** (2015) 724–731.
113. J.M. Luo, R.Q. Chen, S.P. Lin, The physical nature of bipolar resistive switching in Pt/BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃/Pt memory devices, *Phys. Status Solidi A* **211** (2014) 191–194.
114. J.M. Luo, S.P. Lin, Y. Zheng, B. Wang, Nonpolar resistive switching in Mn-doped BiFeO₃ thin films by chemical solution deposition, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 062902.
115. A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *Mater. Today* **11** (2008) 28–36.
116. J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin, D. Viehland, Dramatically enhanced polarization in (001), (101) and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5261.
117. W. Sun, J.-F. Li, F. Zhu, Q. Yu, L.-Q. Cheng, Z. Zhou, Thickness-dependent phase boundary in Sm-doped BiFeO₃ piezoelectric thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 19759–19765.
118. B.C. Jeon, D. Lee, M.H. Lee, S.M. Yang, S.C. Chae, T.K. Song, S.D. Bu, J.-S. Chung, J.-G. Yoon, T.W. Noh, Flexoelectric Effect in the Reversal of Self-Polarization and Associated Changes in the Electronic Functional Properties of BiFeO₃ Thin Films, *Adv. Mater.* **25** (2013) 5643–5649.

119. F. Huang, X. Lu, W. Lin, Y. Kan, J. Zhang, Q. Chen, Z. Wang, L. Li and J. Zhu, Thickness-dependent structural and magnetic properties of BiFeO₃ films prepared by metal organic decomposition method, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 222901.
120. 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 BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures, *Science* **299** (2003) 1719-1722.
121. C. Behera, R.N.P. Choudhary, P.R. Das, Structural, dielectric, impedance and magneto-electric properties of mechanically synthesized (Bi_{0.5}Ba_{0.25}Sr_{0.25})(Fe_{0.5}Ti_{0.5})O₃ nanoelectronic system, *Mater. Res. Express* **3** (2016) 035005.
122. M.M. Shirolkar, C. Hao, X. Dong, T. Guo, L. Zhang, M. Li, H. Wang, Tunable multiferroic and bistable/complementary resistive switching properties of dilutely Li-doped BiFeO₃ nanoparticles: an effect of aliovalent substitution, *Nanoscale* **6** (2014) 4735.
123. Ja. Dhahri, M. Boudard, S. Zemni, H. Roussel, M. Oumezzine, Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 802–811.
124. K. Sardar, J. Hong, G. Catalan, P.K. Biswas, M.R. Lees, R.I. Walton, J.F. Scott, S.A.T. Redfern, Structural, spectroscopic, magnetic and electrical characterization of Ca-doped polycrystalline bismuth ferrite, Bi_{1-x}Ca_xFeO_{3-x/2} (x < 0.1), *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 045905.
125. A. Moure, J. Tartaj, C. Moure, Processing and characterization of Sr doped BiFeO₃ multiferroic materials by high energetic milling, *J. Alloy Compd.* **509** (2011) 7042–7046.
126. R. Patel, P.S. Sawadh, Multifunctional characteristics of barium doped BiFeO₃, *Int. J. Adv. Sci. Tech. Res.* **6** (2014) 207-212.
127. S.R. Shannigrahi, A. Huang, N. Chandrasekhar, D. Tripathy, A.O. Adeyeye, Sc modified multiferroic BiFeO₃ thin films prepared through a sol-gel process, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 022901.
128. F.B. Lin, X. Hao, X.Z. Xian, Structure and multiferroic properties of Y-doped BiFeO₃ ceramics, *Mater. Sci.* **55** (2010) 452–456.
129. A.Z. Simoes, F.G. Garcia, C.S. Riccardi, Rietveld analysis and electrical properties of lanthanum doped BiFeO₃ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* **116** (2009) 305–309.
130. S.K. Pradhan, B.K. Roul, Electrical behavior of high resistivity Ce-doped BiFeO₃ multiferroic, *Physica B* **407** (2012) 2527–2532.
131. D. Varshney, P. Sharma, S. Satapathy, P.K. Gupta, Structural, magnetic and dielectric properties of Pr-modified BiFeO₃ Multiferroic, *J. Alloy Compd.* **584** (2014) 232–239.
132. I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R.I. Smith, I.M. Reaney, Displacive Phase Transitions and Magnetic Structures in Nd-Substituted BiFeO₃, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2166–2175.

133. J. Walker, H. Simons, D.O. Alikin, A.P. Turygin, V.Y. Shur, A.L. Kholkin, H. Ursic, A. Bencan, B. Malic, V. Nagarajan, T. Rojac, Dual strain mechanisms in a lead free morphotropic phase boundary ferroelectric, *Sci. Rep. –UK* **6** (2016) 19630.
134. X. Zhang, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, Z. Wang, Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃, *J. Alloy Compd.* **507** (2010) 157–161.
135. V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, Crystal structure and multiferroic properties of Gd-substituted BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 262905.
136. 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 BiFeO₃ ceramics, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 3345–3360.
137. N. Jeon, D. Rout, I.W. Kim, S.-J.L. Kang, Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO₃ bulk ceramics by Ho doping, *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 072901.
138. A. Mukherjee, M. Banerjee, S. Basu, M.D. Mukadam, S.M. Yusuf, M. Pal, Enhanced magnetodielectric and multiferroic properties of Er-doped bismuth ferrite nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* **162** (2015) 140–148.
139. E. Gil-González, A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, M.A. Hayward, L.A. Pérez-Maqueda, Preparation of ytterbium substituted BiFeO₃ multiferroics by mechanical activation, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** (2017) 945–954.
140. C. Nayek, Ch. Thirnal, A. Pal, P. Murugavel, Study of enhanced magnetism in Lu doped multiferroic bismuth ferrite, *Mater. Sci. Eng. B –Adv.* **199** (2015) 121–124.
141. M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, F.J. Mompean, M. Garcia-Hernandez, M.A. Garcia, M. Villegas, A.C. Caballero, Intrinsic Compositional Inhomogeneities in Bulk Ti-Doped BiFeO₃: Microstructure Development and Multiferroic Properties, *Chem. Mater.* **25** (2013) 1533–1541.
142. J. Xie, Y. Liu, C. Feng, X. Pan, Preparation and characterization of Zr⁴⁺-doped BiFeO₃ ceramics, *Mater. Lett.* **96** (2013) 143–145.
143. R. Dahiya, A. Agarwal, S. Sanghi, A. Hooda, P. Godara, Structural, magnetic and dielectric properties of Sr and V doped BiFeO₃ multiferroics, *J. Magn. Magn. Mater.* **385** (2015) 175–181.
144. A.Z. Simões, F.G. Garcia, C.S. Riccardi, Piezoresponse behavior of niobium doped bismuth ferrite thin films grown by chemical method, *J. Alloy Compd.* **493** (2010) 158–162.
145. R.K. Katiyar, Y. Sharma, D. Barrionuevo, S. Kooriyattil, S.P. Pavunny, J.S. Young, G. Morell, B.R. Weiner, R.S. Katiyar, J.F. Scott, Ferroelectric photovoltaic properties in doubly substituted (Bi_{0.9}La_{0.1})(Fe_{0.97}Ta_{0.03})O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 082903.

146. A. Kumar, K.L. Yadav, Magnetic, magnetocapacitance and dielectric properties of Cr doped bismuth ferrite nanoceramics, *Mater. Sci. Eng. B* **176** (2011) 227–230.
147. M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A.C. Caballero, M. Villegas, Sintering and microstructural characterization of W⁶⁺, Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺ iron-substituted BiFeO₃, *J. Alloy Compd.* **509** (2011) 7290–7296.
148. L. Chen, L. Zheng, Y. He, J. Zhang, Z. Maoa, X. Chen, The local distortion and electronic behavior in Mn doped BiFeO₃, *J. Alloy Compd.* **633** (2015) 216–219.
149. Y. Sui, C. Xin, X. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, X. Wang, Z. Liu, B. Li, X. Liu, Enhancement of multiferroic in BiFeO₃ by Co doping, *J. Alloy Compd.* **645** (2015) 78–84.
150. A. Kumar, K.L. Yadav, A systematic study on magnetic, dielectric and magnetocapacitance properties of Ni doped bismuth ferrite, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 1189–1194.
151. Y.L. Han, W.F. Liu, P. Wu, X.L. Xu, M.C. Guo, G.H. Rao, S.Y. Wang, Effect of aliovalent Pd substitution on multiferroic properties in BiFeO₃ nanoparticles, *J. Alloy Compd.* **661** (2016) 115–121.
152. A.S. Priya, I.B.S. Banu, S. Anwar, Influence of Dy and Cu doping on the room temperature multiferroic properties of BiFeO₃, *J. Magn. Magn. Mater.* **401** (2016) 333–338.
153. D. Zhang, P. Shin, X. Wu, W. Ren, Structural and electrical properties of sol–gel-derived Al-doped bismuth ferrite thin films, *Ceram. Int.* **39** (2013) S461–S464.
154. J.-R. Cheng, N. Li, L.E. Cross, Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO₃–PbTiO₃ crystalline solutions, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 5153–5157.
155. R. Mazumder, A. Sen, Effect of Pb-doping on dielectric properties of BiFeO₃ ceramics, *J. Alloy Compd.* **475** (2009) 577–580.
156. Y.-H. Wang, X. Qi, The Effects of Nickel Substitution on Bismuth Ferrite, *Procedia Eng.* **36** (2012) 455–461.
157. Y.-J. Wu, X.-K. Chen, J. Zhang, X.-J. Chen, Structural transition and enhanced magnetization in Bi_{1-x}Y_xFeO₃, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 1348–1352.
158. M.B. Bellakki, V. Manivannan, Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic BiFeO₃, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **53** (2010) 184–192.
159. A. Chaudhuri, K. Mandal, Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1057–1061.
160. V.V. Lazenka, G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoed, A.F. Ravinski, V.V. Moshchalkov, Structural transformation and magnetoelectric behaviour in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ multiferroics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** (2012) 125002.
161. N.V. Minh, N.G. Quan, Structural, optical and electromagnetic properties of Bi_{1-x}Ho_xFeO₃ multiferroic materials, *J. Alloy Compd.* **509** (2011) 2663–2666.

162. E. Mostafavi, A. Ataie, M. Ahmadzadeh, M. Palizdar, T.P. Comyn, A.J. Bell, Synthesis of nano-structured $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ceramics with enhanced magnetic and electrical properties, *Mater. Chem. Phys.* **162** (2015) 106-112.
163. J.R. Sahu, C.N.R. Rao, Beneficial modification of the properties of multiferroic BiFeO_3 by cation substitution, *Solid State Sci.* **9** (2007) 950-954.
164. B. Dhanalakshmi, K. Pratap, B.Parvatheeswara Rao a, P.S.V. Subba Rao, Effects of Mn doping on structural, dielectric and multiferroic properties of BiFeO_3 nanoceramics, *J. Alloy Compd.* **676** (2016) 193-201.
165. F. Yan, G. Xing, R. Wang, L. Li, Tailoring surface phase transition and magnetic behaviors in BiFeO_3 via doping engineering, *Sci. Rep. –UK* **5** (2015) 9128.
166. Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, M.X. Xu, The magnetic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 112510.
167. Y.-J. Wu, X.-K. Chen, J. Zhang, X.-J. Chen, Magnetic enhancement across a ferroelectric–paraelectric phase boundary in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, *Phys. B Condens. Matter* **411** (2013) 106–109.
168. Shengzhen Cai, Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2013.
169. G. Catalan, K. Sardar, N.S. Church, J.F. Scott, R.J. Harrison, S.A.T. Redfern, Effect of chemical substitution on the Néel temperature of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 212415.
170. C.-J. Cheng, D. Kan, V. Anbusathaiah, I. Takeuchi, V. Nagarajan, Microstructure-electromechanical property correlations in rare-earth substituted BiFeO_3 epitaxial thin films at morphotropic phase boundaries, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 212905.
171. D. Kan, R. Suchoski, S. Fujino, I. Takeuchi, Combinatorial Investigation of Structural and Ferroelectric Properties of A- and B-Site Co-Doped BiFeO_3 Thin Films, *Integr. Ferroelectr.* **111** (2009) 116–124.
172. Q.J. Wang, Q.H. Tan, Y.K. Liu, Enhanced ferromagnetism in N-doped BiFeO_3 : A first-principles Prediction, *J. Alloy Compd.* **644** (2015) 30–39.
173. M.M. Kumar, A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, T. Bhimasankaram, Dielectric and Impedance Studies on $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ Solid Solutions, *Phys. Status Solidi A* **165** (1998) 317.
174. S.O. Leontsev, R.E. Eitel, Origin and magnitude of the large piezoelectric response in the lead-free $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$ solid solution, *J. Mater. Res.* **26** (2011), 9-17.
175. M.I. Nikumaa, Solid solution in the systems $\text{BiMO}_3\text{-ATiO}_3$ ($M = \text{Fe}$ or Cr ; $A = \text{Ba}$ or Sr), Master of Science Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2010.
176. M. Shariq, D. Kaur, V.S. Chandel, M.A. Siddiqui, Electrical, Surface Morphology and Magneto-Capacitance Properties of Pb Free Multiferroic $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ Solid Solutions, *Acta Phys. Pol. A* **127** (2015) 1675-1679.

177. N. Itoh, T. Shimura, W. Sakamoto, T. Yogo, Effects of SrTiO₃ content and Mn doping on dielectric and magnetic properties of BiFeO₃-SrTiO₃ ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 939-943.
178. H. Khelifi, M. Zannen, N. Abdelmoula, D. Mezzane, A. Maalej, H. Khemakhem, M. Es-Souni, Dielectric and Magnetic properties of (1-x)BiFeO₃-xBa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics, *Ceram. Int.* **38** (2012) 5993-5997.
179. E. Markiewicz, B. Andrzejewski, B. Hilczer, M. Balcerzak, A. Pietraszko, M. Jurczyk, Dielectric and Magnetic Properties of (Bi_{1-x}La_xFeO₃)_{0.5}(PbTiO₃)_{0.5} Ceramics Prepared from Mechanically Synthesized Powders, <http://arxiv.org/abs/1312.3886>.
180. A. Singh, A. Gupta, R. Chatterjee, Enhanced magnetoelectric coefficient (α) in the modified BiFeO₃-PbTiO₃ system with large La substitution, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 022902.
181. W.-M. Zhu, H.-Y. Guo, Z.-G. Ye, Structural and magnetic characterization of multiferroic (BiFeO₃)_{1-x}(PbTiO₃)_x solid solutions, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 014401.
182. C.I. Cheon, J.S. Kim, P.W. Jang, Ferroelectric and Magnetic Properties of PrFeO₃-PbTiO₃ and PrFeO₃-BiFeO₃-PbTiO₃ Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 6777-6780.
183. S.H. Kang, C.W. Ahn, H.J. Lee, I.W. Kim, Magnetic and Electric Properties of 0.3BiFeO₃-0.7PbTiO₃ Thin Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering, *J. Korean Phys. Soc.* **49** (2006) S612-S615.
184. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, J.-L. Dellis, S.I. Raevskaya, D.A. Sarychev, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, M.A. Serechkina, Studies of Magnetic and Ferroelectric Phase Transitions in BiFeO₃-NaNbO₃ Solid Solution Ceramics, *Ferroelectrics* **371** (2008) 113-118.
185. A.-B.M.A. Ibrahim, R. Murgan, M.K.A. Rahman, J. Osman, Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Materials, *Ferroelectrics - Physical Effects*, M. Lallart (Ed.), 2011, ISBN: 978-953-307-453-5, InTech, <http://www.intechopen.com/books/ferroelectricsphysical-effects/morphotropic-phase-boundary-in-ferroelectric-materials>.
186. L. Yan, Y. Yang, Z. Wang, Z. Xing, J. Li, D. Viehland, Review of magnetoelectric perovskite-spinel self-assembled nano-composite thin films, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 5080-5094.
187. H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P.-L. Yang, W.-K. Hsieh, F. Zavaliche, Y.-H. Chu, U. Dahmen, R. Ramesh, Self-Assembled Growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2747-2752.
188. H. Liu, X. Wang, Antiferroelectriclike hysteresis loops in PbTiO₃/BiFeO₃/PbTiO₃ sandwich structural film, *Solid State Commun.* **147** (2008) 433-435.

189. G. Dong, G. Tan, Y. Luo, T. Wang, H. Ren, A. Xia, The phase transition and superior multiferroic properties of (Mn, Co) co-doped BiFeO₃/CoFe₂O₄ double-layer films, *J. Alloy Compd.* **654** (2016) 419-423.
190. K. Javed, W.J. Li, S.S. Ali, D.W. Shi, U. Khan, S. Riaz, X.F. Han, Enhanced exchange bias and improved ferromagnetic properties in Permalloy–BiFe_{0.95}Co_{0.05}O₃ core–shell nanostructures, *Sci. Rep. –UK* **5** (2015) 18203.
191. M.Y. Sun, P. Li, C. Jin, L.Y. Wang, D.X. Zheng, H.L. Bai, Enhanced exchange bias in fully epitaxial Fe₃O₄/tetragonal-like BiFeO₃ magnetoelectric bilayers, *EPL –Europhys. Lett.* **105** (2014) 17007.
192. Y.C. Yang, Y. Liu, J.H. Wei, C.X. Pan, R. Xiong and J. Shi, Electrospun nanofibers of p-type BiFeO₃/n-type TiO₂ hetero-junctions with enhanced visible-light photocatalytic activity, *RSC Adv.* **4** (2014) 31941.
193. J. Luo, P.A. Maggard, Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of SrTiO₃-Coated Fe₂O₃ and BiFeO₃, *Adv. Mater.* **18** (2006) 514–517.
194. Y.-C. Tu, C.-Y. Chang, M.-C. Wu, J.-J. Shyueac, W.-F. Su, BiFeO₃/YSZ bilayer electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell, *RSC Adv.* **4** (2014) 19925–19931.
195. P. Nayek, G. Li, Superior electro-optic response in multiferroic bismuth ferrite nanoparticle doped nematic liquid crystal device, *Sci. Rep. -UK* **5** (2015) 10845.
196. A.V. Reddy, K.C. Sekhar, N. Dabra, A. Nautiyal, J.S. Hundal, N.P. Pathak, R. Nath, Ferroelectric and Magnetic Properties of Hot-Pressed BiFeO₃-PVDF Composite Films, *ISRN Mater. Sci.* (2011) Article ID 142968.
197. I. Bretos, R. Jiménez, A. Wu, A.I. Kingon, P.M. Vilarinho, M.L. Calzada, Activated Solutions Enabling Low-Temperature Processing of Functional Ferroelectric Oxides for Flexible Electronics, *Adv. Mater.* **26** (2014) 1405–1409.
198. M.S. Bernardo, T. Jardiel, M. Peiteado, A.C. Caballero, M. Villegas, Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 3047–3053.
199. E.C. Aguiar, M.A. Ramirez, F. Moura, J.A. Varela, E.Longo, A.Z. Simoes, Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by the soft chemical method, *Ceram. Int.* **39** (2013) 13–20.
200. Z. Marinkovic-Stanojevic, L. Mancic, T. Sreckovic, B. Stojanovic, Mechanochemical synthesis of bismuth ferrite, *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* **49** (2013) 27–31.
201. J. Chen, X. Xing, A. Watson, W. Wang, R. Yu, J. Deng, L. Yan, C. Sun, X. Chen, Rapid Synthesis of Multiferroic BiFeO₃ Single-Crystalline Nanostructures, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3598–3600.
202. A. Hernández-Ramírez, A. Martínez-Luévanos, A.F. Fuentes, A.-G.D. Nelson, R.C. Ewing, S.M. Montemayor, Molten salts activated by high-energy milling: A

- useful, low-temperature route for the synthesis of multiferroic compounds, *J. Alloy Compd.* **584** (2014) 93–100.
203. C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites, *J. Cryst. Growth* **291** (2006) 135–139.
 204. G. Biasotto, A.Z. Simoes, C.R. Foschini, M.A. Zaghete, J.A. Varela, E. Longo, Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* **46** (2011) 2543–2547.
 205. A. Chaudhuri, S.Mitra, M. Mandal, K. Mandal, Nanostructured bismuth ferrites synthesized by solvothermal process, *J. Alloy Compd.* **491** (2010) 703–706.
 206. S.H. Han, K.S. Kim, H.G. Kim, H.-G. Lee, H.-W. Kang, J.S. Kim, C.I. Cheon, Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO₃ powders fabricated by hydrothermal method, *Ceram. Int.* **36**, (2010) 1365–1372.
 207. D. Cai, J. Li, T. Tong, D. Jin, S. Yu, J. Cheng, Phase evolution of bismuth ferrites in the process of hydrothermal reaction, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2012) 139–144.
 208. L.J. Di, H. Yang, T. Xian, R.S. Li, Y.C. Feng, W.J. Feng, Influence of precursor Bi³⁺/Fe³⁺ ion concentration on hydrothermal synthesis of BiFeO₃ crystallites, *Ceram. Int.* **40** (2014) 4575–4578.
 209. Y. Du, Z.X. Cheng, M. Shahbazi, E.W. Collings, S.X. Dou, X.L. Wang, Enhancement of ferromagnetic and dielectric properties in lanthanum doped BiFeO₃ by hydrothermal synthesis, *J. Alloy Compd.* **490** (2010) 637–641.
 210. 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.
 211. K. Chybczyńska, P. Ławniczak, B. Hilczer, B. Łeska, R. Pankiewicz, A. Pietraszko, L. Kepinski, T. Kałuski, P. Cieluch, F. Matelski, B. Andrzejewski, Synthesis and properties of bismuth ferrite multiferroic flowers, *J. Mater. Sci.* **49** (2013) 2596–2604.
 212. S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, Low-temperature synthesis of nanosized bismuth ferrite by soft chemical route, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1349–1352.
 213. S. Farhadi, M. Zaidi, Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions, *J. Mol. Catal. Chem.* **299** (2009) 18–25.
 214. H. Seema, S.K. Durrani, K. Saeed, I. Mohammadzai, N. Hussain, Auto-combustion synthesis and characterization of multi-ferroic (BiFeO₃) materials, JPMS Conference Issue, Materials 2010.

215. M. Popa, D. Crespo, J.M. Calderon-Moreno, S. Preda, V. Fruth, Synthesis and Structural Characterization of Single-Phase BiFeO₃ Powders from a Polymeric Precursor, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 2723–2727.
216. S.M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Size-Dependent Properties of Multiferroic BiFeO₃, *Chem. Mater.* **19** (2007) 6478-6484.
217. S. Shetty, V.R. Palkar, R. Pinto, Size effect study in magnetoelectric BiFeO₃ system, *Pramana* **58** (2002) 1027–1030.
218. R. Mazumder, D. Chakravarty, D. Bhattacharya, A. Sen, Spark plasma sintering of BiFeO₃, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 555–559.
219. N. Das, R.Majumdar, A. Sen, H.S. Maiti, Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques, *Mater. Lett.* **61** (2007) 2100–2104.
220. S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxalate precursor method, *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 2073–2079.
221. P.N. Francis, S. Dhanuskodi, M. Muneeswaran, A.R. Thomas, N.V. Giridharan, Optical nonlinearity in multiferroic bismuth ferrite, *J. Alloy Compd.* **688** (2016) 796-802.
222. J.J. Moore, H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction Parameters, *Prog. Mater. Sci.* **39** (1995) 243-273.
223. K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram, Combustion synthesis, *Curr. Opin. Solid St. M.* **2** (1997) 156-165.
224. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid St. M.* **12** (2008) 44–50.
225. Željka Antić, Sinteza i karakterizacija luminescentnih nanoprahova dopiranih europijumom, Doktorka disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2010.
226. A.K. Tyagi, S.V. Chavan, R.D. Purohit, Visit to the fascinating world of nano-ceramic powders via solution-combustion, *Indian J. Pure Ap. Phy.* **44** (2006) 113-118.
227. A.K. Tyagi, Combustion synthesis: A Soft-Chemical Route for Functional Nano-Ceramics, Founder's day special issue 2007.
228. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, *Curr. Opin. Solid St. M.* **6** (2002) 507–512.
229. S. Lorentzou, K. Karadimitra, C. Agrafiotis, A.G. Konstandopoulos, New routes for ferrite powders synthesis, Partec 2004.
230. F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 439–450.

231. S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, *Combust. Flame* **40** (1981) 71–79.
232. A.S. Mukasyan, P. Dinka, Novel approaches to solution–combustion synthesis of nanomaterials, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **16** (2007) 23–35.
233. M.R. Barati, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei, The role of surfactant in synthesis of magnetic nanocrystalline powder of NiFe₂O₄ by sol–gel auto-combustion method, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 5184–5185.
234. S.T. Aruna, K.C. Patil, Synthesis and properties of nanosize titania, *J. Mater. Synth. Process.* **4** (1996) 175.
235. A. Ainirad, Synthesis of nano-Ca doped ceria by combustion method and investigation of effective factors on process, *J. Iran. Chem. Res.* **4** (2011) 199–206.
236. S.T. Aruna, K.S. Rajam, Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite, *Mater. Res. Bull.* **39** (2004) 157–167.
237. Zorica V. Marinković Stanojević, Uticaj mehaničke aktivacije polaznih oksida na strukturu i svojstva spinela ZnCr₂O₄, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2007.
238. http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-saturation-pressure-d_599.html.
239. J.-T. Han, Y.-H. Huang, X.-J. Wu, C.-L. Wu, W. Wei, B. Peng, W. Huang, J.B. Goodenough, Tunable Synthesis of Bismuth Ferrites with Various Morphologies, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2145–2148.
240. K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** (1999) 295–326.
241. D.P. Dutta, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, K.G. Girija, C.G.S. Pillai, G. Sharma, Effect of doping on the morphology and multiferroic properties of BiFeO₃ Nanorods, *Nanoscale* **2** (2010) 1149–1154.
242. M.M. Kumar, V.R. Palkar, K. Srinivas, S.V. Suryanarayana, Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2764–2766.
243. H.Y. Dai, Z.P. Chen, T. Li, R.Z. Xue, J. Chen, Structural and Electrical Properties of Bismuth Ferrite Ceramics Sintered in Different Atmospheres, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26** (2013) 3125–3132.
244. A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 093903.
245. W. Cai, C. Fu, W. Hu, G. Chen, X. Deng, Effects of microwave sintering power on microstructure, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of bismuth ferrite ceramics, *J. Alloy Compd.* **554** (2013) 64–71.
246. S.M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Grande, On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃, *Chem. Mater.* **21** (2009) 169–173.

247. N. Masó, A.R. West, Electrical Properties of Ca-Doped BiFeO₃ Ceramics: From p-Type Semiconduction to Oxide-Ion Conduction, *Chem. Mater.* **24** (2012) 2127-2132.
248. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne (ed.), Chemical Solution Deposition of functional Oxide Thin Films, Springer 2013, ISBN 978-3-211-99310-1.
249. Q. Zhang, N. Valanoor, O. Standard, Epitaxial (001) BiFeO₃ thin-films with excellent ferroelectric properties by chemical solution deposition – the role of gelation, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 582-595.
250. C. Ponzoni, M. Cannio, R. Rosa, C. Leonelli, Stabilization of bismuth ferrite suspensions in aqueous medium with sodium polyacrylate characterized by different molecular weights, *Mater. Chem. Phys.* **149-150** (2015) 246-253.
251. F. Esat, T.P. Comyn, A.J. Bell, Microstructure development of BiFeO₃-PbTiO₃ films deposited by pulsed laser deposition on platinum substrates, *Acta Mater.* **66** (2014) 44–53.
252. U. Schubert, N.Husing, Synthesis of Inorganic Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
253. V.V. Srdić, Procesiranje novih keramičkih materijala, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2004.
254. J.Y. Son, Y.-H. Shin, S.W. Ryu, H. Kim, H.M. Jang, Multiferroic Properties of Highly *c*-Oriented BiFeO₃ Thin Films on Glass Substrates, *Electrochem. Solid St.* **13** (2010) G5-G7.
255. W. Shen, A. Bell, S. Karimi, I.M. Reaney, Local resistive switching of Nd doped BiFeO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 133505.
256. Y.H. Jang, C.H. Kim, S.J. Seo, J.H. Cho, Relaxation of ferroelectric domains in epitaxial BiFeO₃ thin films on vicinal SrTiO₃ substrate, *Thin Solid Films* **548** (2013) 52–57.
257. Y.-C. Liang, W.S. Chen, C.-Y. Hu, C.-L. Huang, W. Kai, Annealing-induced changes in the nanoscale electrical homogeneity of bismuth ferrite dielectric thin films, *Ceram. Int.* **37** (2011) 2391–2396.
258. Y. Wang, Effect of BNBT/KNN on the electrical properties of bismuth ferrite thin films, *Ceram. Int.* **38** (2012) 707–711.
259. T.P. Gujar, V.R. Shinde, C.D. Lokhande, Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin films by a simple chemical method, *Mater. Chem. Phys.* **103** (2007) 142–146.
260. S.-W. Chen, J.-M. Wu, Unipolar resistive switching behavior of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition, *Thin Solid Films* **519** (2010) 499–504.
261. V.R. Singh, A. Dixit, A. Garg, D.C. Agrawal, Effect of heat treatment on the structure and properties of chemical solution processed multiferroic BiFeO₃ thin films, *Appl. Phys. A* **90** (2008) 197–202.

262. I. Bretos, R. Jiménez, D. Pérez-Mezcua, N. Salazar, J. Ricote, M.L. Calzada, Low-Temperature Liquid Precursors of Crystalline Metal Oxides Assisted by Heterogeneous Photocatalysis, *Adv. Mater.* **27** (2015) 2608–2613.
263. C. Gutierrez-Lazaro, I. Bretos, R. Jimenez, J. Ricote, H. El Hosiny, D. Perez-Mezcua, R.J.J. Rioboo, M. Garcia-Hernandez, M.L. Calzada, Solution Synthesis of BiFeO₃ Thin Films onto Silicon Substrates with Ferroelectric, Magnetic, and Optical Functionalities, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 3061–3069.
264. G. Dong, G. Tan, Y. Luo, W. Liu, H. Ren, A. Xia, Influence of multi-element co-doping on structure and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films, *Mater. Lett.* **136** (2014) 314–317.
265. Z. Lin, W. Cai, W. Jiang, C. Fu, C. Li, Y. Song, Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films prepared by sol–gel method, *Ceram. Int.* **39** (2013) 8729–8736.
266. M. Popa, S. Preda, V. Fruth, K. Sedláčková, C. Balázs, D. Crespo, J.M. Calderón-Moreno, BiFeO₃ films on steel substrate by the citrate method, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2581–2585.
267. S. Das, S. Basu, S. Mitra, D. Chakravorty, B.N. Mondal, Wet chemical route to transparent BiFeO₃ films on SiO₂ substrates, *Thin Solid Films* **518** (2010) 4071–4075.
268. P. Chen, X. Xu, C. Koenigsmann, A.C. Santulli, S.S. Wong, J.L. Musfeldt, Size-Dependent Infrared Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transition in BiFeO₃ Nanoparticles, *Nano Lett.* **10** (2010) 4526–4532.
269. G.S. Lotey, N.K. Verma, Phase-dependent multiferroism in Dy-doped BiFeO₃ Nanowires, *Superlattice. Microst.* **53** (2013) 184–194.
270. A. Chaudhuri, K. Mandal, Study of structural, ferromagnetic and ferroelectric properties of nanostructured barium doped Bismuth Ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* **353** (2014) 57–64.
271. R. Grigalaitis, M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B.D. Stojanović, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of BaTiO₃ – NiFe₂O₄ multiferroic composites, *Ceram. Int.* **40** (2014) 6165–6170.
272. <http://www.fujitsu.com/ca/en/about/resources/news/press-releases/2006/fma-20060802.html>.
273. R. Guo, L. You, Y. Zhou, Z.S. Lim, X. Zou, L. Chen, R. Ramesh, J. Wang, Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1990.
274. H. Shima, T. Kawae, A. Morimoto, M. Matsuda, M. Suzuki, T. Tadokoro, H. Naganuma, T. Iijima, T. Nakajima, S. Okamura, Optical Properties of BiFeO₃-System Multiferroic Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 09KB01.

275. V. James, P. Prabhakar Rao, S. Sameera, S. Divya, Multiferroic based reddish brown pigments: $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M=Y and La) for coloring applications, *Ceram. Int.* **40** (2014) 2229–2235.
276. X. Yang, Y. Zhang, G. Xu, X. Wei, Z. Ren, G. Shen, G. Han, Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1694–1699.
277. Y. Zhang, A.M. Schultz, P.A. Salvador, G.S. Rohrer, Spatially selective visible light photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ heterostructures, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 4168.
278. P. Chen, X. Xu, C. Koenigsmann, A.C. Santulli, S.S. Wong, J.L. Musfeldt, Size-Dependent Infrared Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transition in BiFeO_3 Nanoparticles, *Nano Lett.* **10** (2010) 4526–4532.
279. J. Zhang, X. Ke, G. Gou, J. Seidel, B. Xiang, P. Yu, W.-I. Liang, A.M. Minor, Y.-H. Chu, G. Van Tendeloo, X. Ren, R. Ramesh, A nanoscale shape memory oxide, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2768.
280. K. Biswas, D. De, J. Bandyopadhyay, N. Dutta, S. Rana, P. Sen, S.K. Bandyopadhyay, P.K. Chakraborty, Enhanced polarization, magnetic response and pronounced antibacterial activity of bismuth ferrite nanorods, *Mater. Chem. Phys.* **195** (2017) 207-212.
281. 608. C.R. Bowen, H.A. Kim, P.M. Weaver, S. Dunn, Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 25-44.
282. J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.* **8** (1996) 129.
283. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/Kubelka-Munk.pdf>.
284. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627-637
285. Davis: E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in Non-crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors, *Philos. Mag.* **22** (1970) 0903-0922.
286. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html>.
287. A.R. West, D.C. Sinclair, N. Hirose, Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy, *J. Electroceram.* **1** (1997) 65-71.
288. J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, Chapter 1 in Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications, second edition (ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, pp. 1-27, ISBN: 0-471-64749-7.
289. R. Patchammalle, Impedance, Electric Modulus and Solid State Battery Studies of Silver Based Fast Ionic Conductors, PhD thesis, Raman School of Physics, Pondicherry University, India, 2001.

290. Zorica V. Marinković Stanojević, Uticaj mehaničke aktivacije polaznih oksida na strukturu i svojstva spinela ZnCr_2O_4 , Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2007.
291. D.C. Sinclair, A.R. West, Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature coefficient of resistance, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3850-3856.
292. S. Kazhugasalamoorthy, P. Jegatheesan, R. Mohandoss, N.V. Giridharan, B. Karthikeyan, R.J. Joseyphus, S. Dhanuskodi, Investigations on the properties of pure and rare earth modified bismuth ferrite ceramics, *J. Alloy Compd.* **493** (2010) 569–572.
293. National Institute of Standards and Technology database, <http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html>.
294. M. Ristić, Principi nauke o materijalima, Srpska Akademija Nauka I Umetnosti, Beograd, 1993, ISBN: 86-7025-175-2.
295. M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford, Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO_3 , *Chem. Mater.* **19** (2007) 5431–5436.
296. D. Kothari, V. Raghavendra Reddy, V.G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, A.M. Awasthi, Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO_3 , *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 548–552.
297. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, AV. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST Standard Reference Database 20, v. 4.1: <http://srdata.nist.gov/XPS/>.
298. D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 1990.
299. K.S. Nalwa, A. Garg, Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 044101.
300. N. Kumar, N. Panwar, B. Gahtori, N. Singh, H. Kishan, V.P.S. Awana, Structural dielectric and magnetic properties of Pr substituted $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) multiferroic compounds, *J. Alloy. Compd.* **501** (2010) L29–L32.
301. N.V. Minh, D.V. Thang, Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ ceramics, *J. Alloy Compd.* **505** (2010) 619–622.
302. M. Luo, P.H. Zhou, Y.F. Liu, X. Wang, J.L. Xie, Influence of Y-doping on structure, microwave dielectric and magnetic behaviors in BiFeO_3 , *Physica B* **450** (2014)1–6.
303. D.C. Arnold, Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review, *IEEE T. Ultrason. Ferr.* **62** (2015) 62–82.
304. W. Hu, Y. Chen, H. Yuan, G. Li, Y. Qiao, Y. Qin, S. Feng, Structure magnetic and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 8869–8875.

305. A.I. Iorgu, F. Maxim, C. Matei, L.P. Ferreira, P. Ferreira, M.M. Cruz, D. Berger, Fast synthesis of rare-earth (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+}) doped bismuth ferrite powders with enhanced magnetic properties, *J. Alloy Compd.* **629** (2015) 62–68.
306. T. Karthik, T.D. Rao, A. Srinivas, S. Asthana, A-Site cation disorder and size variance effects on the physical properties of multiferroic $\text{Bi}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{FeO}_3$ Ceramics ($\text{RE} = \text{Gd}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+}), arXiv **1206** (2016) 5606.
307. M.K. Singh, S. Ryu, H.M. Jang, Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects-Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO_3 thin films with pseudo-tetragonal symmetry, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 132101.
308. H. Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao, M. Shi, Magnetic and thermal properties of perovskite YFeO_3 single crystals, *Mater. Sci. Eng. B* **157** (2009) 77–80.
309. W. Cai, C. Fu, R. Gao, W. Jiang, X. Deng, G. Chen, Photovoltaic enhancement based on improvement of ferroelectric property and band gap in Ti-doped bismuth ferrite thin films, *J. Alloy Compd.* **617** (2014) 240–246.
310. F. Wang, D. Chen, N. Zhang, S. Wang, L. Qin, X. Sun, Y. Huang, Oxygen vacancies induced by zirconium doping in bismuth ferrite nanoparticles for enhanced photocatalytic performance, *J. Colloid Interf. Sci.* **508** (2017) 237–247.
311. C.M. Raghavan, E.S. Kim, J.W. Kim, S.S. Kim, Structural and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})(\text{Fe}_{0.975}\text{TM}_{0.025})\text{O}_{3\pm\delta}$ ($\text{TM} = \text{Ni}^{2+}$, Cr^{3+} and Ti^{4+}) thin films, *Ceram. Int.* **39** (2013) 6057–6062.
312. S. Sharma, J.M. Siqueiros, G. Srinet, S. Kumar, B. Prajapati, R.K. Dwivedi, Structural, electrical, optical and dielectric properties of sol-gel derived $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ novel multiferroics materials, *J. Alloy Compd.* **732** (2018) 666-673.
313. M. Hasan, M.A. Basith, M.A. Zubair, Md.S. Hossain, R. Mahbub, M.A. Hakim, Md.F. Islam, Saturation magnetization and band gap tuning in BiFeO_3 nanoparticles via co-substitution of Gd and Mn, *J. Alloy Compd.* **687** (2016) 701-706.
314. A.Sun: A. Sun, H. Chen, C. Song, F. Jiang, X. Wang, Y. Fu, Magnetic $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ -graphene catalyst and its high visible-light photocatalytic performance, *RSC Advances* **3** (2013) 4332-4340.
315. T.Xian, T. Xian, H. Yang, L.J. Di, J.F. Dai, Graphene-assisted enhancement of photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles, *Res. Chem. Intermediat.* **41** (2015) 433–441.
316. A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, A. Chandra Bose, Preparation of h- MoO_3 and α - MoO_3 nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation, *Phys.Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 14761-14769.
317. P. Sharma, D. Varshney, S. Satapathy, P.K. Gupta, Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of BiFeO_3 ceramics, *Mater. Chem. Phys.* **143** (2014) 629-636.
318. P. Uniyal, K.L. Yadav, Pr doped bismuth ferrite ceramics with enhanced multiferroic properties, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 405901.

319. M. Iwamoto, Chapter 514, Maxwell-Wagner Effect, In B. Bhushan, Editor, Encyclopedia of Nanotechnology, Springer 2012, Volume 1, pp 1276-1285, ISBN 9789048197514.
320. N. Kumar, A. Shukla, R.N.P. Choudhary, Structural, electrical and magnetic properties of (Cd, Ti) modified BiFeO₃, *Phys. Lett. A* **381** (2017) 2721–2730.
321. A. Pelaiz-Barranco, J.D.S. Guerra, F. Calderon-Pinar, C. Arago, O. Garcia-Zaldivar, R. Lopez-Noda, J.A. Gonzalo, J. A. Eiras, Dielectric response features and oxygen migration on rare earth modified lead titanate ferroelectric ceramics, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 204–211.
322. S.N. Das, S. Pradhan, S. Bhuyan, R.N.P. Choudhary, P. Das, Modification of Relaxor and Impedance Spectroscopy Properties of Lead Magnesium Niobate by Bismuth Ferrite, *J. Electron. Mater.* **46** (2017) 1637-1649.
323. F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider, E. Rentschler, DC and AC conductivity and dielectric properties of the metal-radical compound: Aqua[bis(2-dimethylaminomethyl-4-NIT-phenolato)]copper(II), *Solid State Commun.* **128** (2003) 63–67.
324. J. Liu, C.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Dielectric permittivity and electric modulus in Bi₂Ti₄O₁₁, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 2812-2819.
325. R.N.P. Choudhary, C. Behera, P.R. Das, R.R. Das, Development of bismuth-based electronic materials from Indian red mud, *Ceram. Int.* **40** (2014) 12253–12264.
326. K.D. Mandal, L. Singh, S. Sharma, U.S. Rai, M.M. Singh, Dielectric and ac impedance studies of nanostructured CaCu₃Ti_{3.90}Ce_{0.10}O₁₂ electro-ceramic synthesized by citrate-gel route, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **66** (2013) 50–58.
327. A. Khesro, R. Boston, I. Sterianou, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, Phase transitions, domain structure, and pseudosymmetry in La- and Ti-doped BiFeO₃, *J. Appl. Phys.* **119** (2016) 054101.
328. M. Idrees, M. Nadeem, M.M. Hassan, Investigation of conduction and relaxation phenomena in LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ by impedance spectroscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 155401.
329. J. Appel, Polarons, *Solid State Phys.* **21** (1968) 193.
330. H. Hammami, M. Arous, M. Lagache, A. Kallel, Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites, *J. Alloy Compd.* **430** (2007) 1–8.
331. J. Liu, C.-G. Duan, W.-G. Yin, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Large dielectric constant and Maxwell-Wagner relaxation in Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 144106.

332. J.F. Scott, Ferroelectrics go bananas, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 021001.
333. George A. Samara, Ferroelectricity Revisited-Advances in Materials and Physics in: H. Ehrenreich, F. Spaepen, Editors, Solid State Physics, Advances in Research and Applications, Volume 56, pp. 239-458, Academic Press, San Diego, 2001.
334. R.Y. Zheng, X.S. Gao, Z.H. Zhou, J. Wang, Multiferroic BiFeO₃ thin films deposited on SrRuO₃ buffer layer by RF sputtering, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 54104.
335. R. Mazumder, P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, M. Raja, Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 062510.
336. W. Luo, D. Wang, X. Peng, F. Wang, Microwave synthesis and phase transitions in nanoscale BiFeO₃, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51** (2009) 53–57.
337. J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen, Synthesis and characterization of Bi₂Fe₄O₉ powders, *Mater. Chem. Phys.* **128** (2011) 388–391.
338. S. Zhang, W. Wu, X. Xiao, J. Zhou, F. Ren, C. Jiang, Preparation and characterization of spindle-like Fe₃O₄ mesoporous nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 89.
339. A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog. Cryst. Growth Ch.* **55** (2009) 22-45.
340. Y.-h. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, Y.-s. Wang, Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 525–529.
341. P. Suresh, S. Srinath, Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO₃, *J. Alloy Compd.* **554** (2013) 271–276.
342. Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications, *Ceram. Int.* **42** (2016) 9–34.
343. M. Tadić, D. Marković, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Remškar, J. Pirnat, Z. Jagličić, Synthesis and magnetic properties of concentrated α -Fe₂O₃ nanoparticles in a silica matrix, *J. Alloy Compd.* **441** (2007) 291–296.
344. B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 181-184.
345. L. Luo, W. Wei, X. Yuan, K. Shen, M. Xu, Q. Xu, Multiferroic properties of Y-doped BiFeO₃, *J. Alloy Compd.* **540** (2012) 36–38.
346. P. Priyadharsini, A. Pradeep, B. Sathyamoorthy, G. Chandrasekaran, Enhanced multiferroic properties in La and Ce co-doped BiFeO₃ nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids* **75** (2014) 797–802.

BIOGRAFIJA AUTORA

Nikola Ilić je rođen 12. marta 1988. godine u Užicu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Neorganska hemijska tehnologija, upisao je školske 2007/2008. godine. Diplomirao je 2011. godine sa prosečnom ocenom u toku studija 9,15. Školske 2011/2012. upisao je master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo. Diplomirao je 2012. godine sa prosekom 9,71.

Školske 2012/2013. godine upisao je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Hemijsko inženjerstvo, pod rukovodstvom dr Rade Petrović, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta. Na doktorskim studijama je uspešno položio sve ispite predviđene planom i programom, kao i završni ispit sa prosečnom ocenom 9,92. Oblast naučno-istraživačkog rada Nikole Ilića u okviru nauke o materijalima obuhvata procesiranje i karakterizaciju polikristalnih keramičkih materijala, a naročito materijala sa feroelektričnim, feromagnetnim i feroelastičnim svojstvima.

Od maja 2013. do januara 2017. godine kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije uključen je u rad na projektu osnovnih istraživanja pod evidencionim brojem III 45021 („Sinteza nanoprahova i procesiranje keramike i nanokompozita sa specifičnim električnim i magnetnim svojstvima za primenu u integrisanim pasivnim komponentama“) na Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu. U ovom periodu bio je uključen u rad na nekoliko međunarodnih projekata (COST MP0904, COST IC1208, COST MP1308).

Od januara 2017. je zaposlen kao istraživač pripravnik, a od februara 2017. kao istraživač saradnik na Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu na navedenom projektu.

NAUČNI DOPRINOSI DOKTORSKE DISERTACIJE:

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. Nikola I. Ilić, Jelena D. Bobić, Bojan S. Stojadinović, Adis S. Džunuzović, Mirjana M. Vijatović Petrović, Zorana D. Dohčević-Mitrović, Biljana D. Stojanović, Improving of the electrical and magnetic properties of BiFeO₃ by doping with yttrium, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016) 60-69.

2. Nikola I. Ilić, Adis S. Džunuzović, Jelena D. Bobić, Bojan S. Stojadinović, Peter Hammer, Mirjana M. Vijatović Petrović, Zorana D. Dohčević-Mitrović, Biljana D. Stojanović, Structure and properties of chemically synthesized BiFeO₃. Influence of fuel and complexing agent, *Ceram. Int.* 41 (2015) 69-77.

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34):

1. N. Ilić, R.C. Amoresi, S.M. Zanetti, V. Spasojević, G.F. Teixeira, J. Bobić, M.A. Zaghete, B. Stojanović, BiFeO₃ thin films: influence of doping on structure and properties, 12th Conference for young scientists in ceramics, October 18-21, 2017, Novi Sad, Serbia, pp. 84, Book of abstracts ISBN 978-86-6253-082-0.
2. Nikola Ilić, Jelena Bobić, Vojislav Spasojević, Biljana Stojanović, Influence of doping ion valence and size on properties of BiFeO₃ materials, 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, 14-16 June 2017.
3. N.I. Ilić, J.D. Bobić, A.S. Džunuzović, M. Makarović, T. Rojac, B.D. Stojanović, BiFeO₃ ceramics densification study, 11th Conference for young scientists in ceramics, ESR Workshop, COST IC1208, October 21-24, 2015, Novi Sad, Serbia, Book of abstracts ISBN 978-86-6253-049-3.
4. Nikola Ilić, Bojan Stojadinović, Adis Džunuzović, Jelena Bobić, Nikola Tasić, Lavinia Curecheriu, Zorana Dohčević-Mitrović, Biljana Stojanović, Improved electrical and magnetic properties in Y doped BiFeO₃ ceramics, 3rd Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, 15-17 June 2015, Book of abstracts ISBN 978-86-80109-19-0.
5. Nikola Ilić, Bojan Stojadinović, Adis Džunuzović, Jelena Bobić, Zorana Dohčević-Mitrović, Biljana Stojanović, Effect of Y-doping on structure and properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics, 13th Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, December 10-12, 2014.
6. N. Ilić, A. Džunuzović, J. Bobić, M. Vijatović-Petrović, B. Stojanović, Autocombustion synthesis and characterization of multiferroic bismuth ferrite ceramics, The Tenth Students' Meeting, SM-2013 and The Third ESR Workshop, COST MP0904, Novi Sad, November 2013.
7. N.I. Ilić, A.S. Džunuzović, J.D. Bobić, M.M. Vijatović-Petrović, B.S. Stojadinović, Z.D. Dohčević-Mitrović and B.D. Stojanović, Effect of fuel on the auto-combustion synthesized multiferroic BiFeO₃, 13th International Meeting on Ferroelectricity, Krakow, September 2013.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Никола Илић

број индекса 4017/2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПРОЦЕСИРАЊЕ, СВОЈСТВА И МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ МУЛТИФЕРИТНИХ
МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИЗМУТ-ФЕРИТА

- 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, 29.03.2018.

Никола Илић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Никола Илић
Број индекса 4017/2012
Студијски програм ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО
Наслов рада ПРОЦЕСИРАЊЕ, СВОЈСТВА И МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ
МУЛТИФЕРОУЧНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БОЈИЧТ-ФЕРИТА
Ментор Проф. Драга Петровић

Потписани/а Никола Илић

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, 29.03.2018.

Никола Илић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ПРОЦЕСИРАЊЕ, СВОЈСТВА И МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ
МУЛТИФЕРОИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИЗМУТ-ФЕРИТА

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, 29.01.2018.

Никола Конт

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.