

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Maria Ž. Čebela

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOČESTIČNOG BIZMUT - FERITA  
(BiFeO<sub>3</sub>)**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Maria Ž. Čebela

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF BISMUTH - FERRITE  
NANOPARTICLES (BiFeO<sub>3</sub>)**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

## KOMISIJA ZA OCENU I ODBRANU DOKTORSKE DISERTACIJE

### **Mentor:**

**dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

### **Članovi komisije:**

**dr Radmila Hercigonja, vanredni profesor**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Bojan Janković, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

---

**dr Dejan Zagorac, naučni saradnik**

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

**dr Branko Matović, naučni savetnik**

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

---

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

*Mojim najdražim roditeljima na bezgraničnoj ljubavi i podršci !!!*

## **Zahvalnica**

*Doktorska disertacija „Sinteza i karakterizacija nanočestičnog bizmut – ferita (BiFeO<sub>3</sub>) “urađena je u Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča” u okviru projekta „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u oblasti energije, mehaničkog inženjerstva, zaštite životne sredine i biomedicine“ ev. br. III 45012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

*Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru, dr Radmili Hercigonji, koja je imala strpljenja da me sasluša i nesebično mi ukazivala na sve pravilnosti i nepravilnosti u mom istraživačkom radu, na ukazanom poverenju, nesebičnoj pomoći, na svim savetima i trudu da ovaj rad ugleda svetlo dana.*

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

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

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

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

*Takođe, bih se zahvalila dr Vojislavu Spasojeviću na velikoj stručnoj pomoći pri analizi dobijenih rezultata magnetnih merenja.*

*Na omogućenom eksperimentalnom radu i razmeni mišljenja zahvaljujem: dr Zorani Dohčević-Mitrović i Bojanu Stojadinoviću i Aleksandru Matkoviću, Institut za Fiziku u Beogradu; dr Sonji Jovanović INN „Vinča; dr Nadeždi Stanković INN „Vinča; dr Miodragu Lukiću Institut tehničkih nauka SANU; dr Dušanu Milivojeviću INN „Vinča.*

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

*Dečku i prijateljima se zahvaljujem na podršci, ljubavi i svakom interesantnom i inspirativnom trenutku koji provodimo zajedno.*

*Maria Čebela*

## ***Rezime***

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

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

Za dobijanje bizmut ferita izabrana je metoda hidrotermalne sinteze zbog svoje ekonomičnosti, dužine trajanja i mogućnosti dobijanja finih prahova nanočestica bizmut ferita, što je bitno za primenu ovog materijala u industriji prahova.  $\text{BiFeO}_3$  je sintetisan upotrebom  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  kao početnih reaktanata i 8 M KOH kao mineralizera. Primenom metode rendgenske strukturne analize i Ritveldovog strukturnog utaćnjavanja utvrđeno je da sintetisani materijal pokazuje romboedarsku kristalnu strukturu, i da kristališe u prostornoj grupi  $R3c$  i da je veličina kristalita u nanometarskim dimenzijama i iznosi 30 nm. Metoda neutronske difrakcije je potvrdila prisustvo romboedarske kristalne strukture i identifikovala magnetni pik gvožđa. Skenirajuća elektronska mikroskopija je pokazala da su čestice sintetisanog bizmut ferita pravilnog geometrijskog oblika bez pojave aglomerata i da im je veličina 300 nm. HRTEM analiza je pokazala da je uzorak veoma dobro iskristalisao sa jasno nefragmentisanim kristalnim površinama. Analiza individualnog zrna potvrdila je postojanje ultra-fine kristalne strukture, sa međupljosnim rastojanjem od 0.297 nm ( $d = 0.297$  nm), što odgovara kristalnoj ravni (012). Ramanska spektroskopija je pokazala da u sistemu dominira Bi-O<sub>1</sub> interakcija, sugerišući time na veliku važnost Bi-O veze na optički model fonona u poređenju sa Fe-O vezom. Ovo je bio rezultat distorzije kristalne rešetke u sintetisanom  $\text{BiFeO}_3$ .

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

ispitivana su metodom spektroskopske elipsometrije i dobijena je vrednost energetskog procepa od 2,71 eV.

U ovom radu primenjene su teorijske metode za predviđanje kristalnih struktura i pronađeno je 11 strukturnih modifikacija  $\text{BiFeO}_3$  koje kristališu u različitim prostornim grupama. Urađena je i *ab initio* optimizacija za 4 predviđene strukture i  $\gamma$  struktura je objašnjena. Lokalna optimizacija je urađena korišćenjem linearizovanog proširenog ravnog talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale (FP(L)APW+lo) metoda koji se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT).

**Ključne reči:** multiferoici,  $\text{BiFeO}_3$ , karakterizacija materijala, elektronska struktura, teorijsko modelovanje

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija materijala

**UDK broj:**



## ***Abstract***

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

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

In order to obtain bismuth ferrite, the method of hydrothermal synthesis was chosen due to its energy-saving, low-costing, time lag, and the possibility of obtaining fine powder of bismuth ferrite bits, which is essential for the application of this material in the powder industry.  $\text{BiFeO}_3$  powders were synthesized using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as starting material and 8 M KOH as mineralizer. With the help of X-ray structural analysis method and Rietveld's structural elimination it was found that the synthesized material possesses the rhombohedral crystal structure, crystallizes in the spatial group  $R3c$  and that the crystal size is in the nanometric range of about 30 nm. Neutron diffraction method confirmed the presence of the rhombohedral crystal structure and the existence of magnetic peak of iron. Scanning electron microscopy showed that the particles of the synthesized bismuth ferrite possess regular geometric shape. These particles with diameter of  $\sim 300$  nm have no tendency to agglomerate. The HRTEM analysis showed that the samples were very well crystallized with clearly non-fragmented crystalline surfaces. This analysis of the individual grains confirmed the existence of an ultra-fine crystal structure, with an interplane distance of 0.297 nm ( $d = 0.297$  nm), which corresponds to (012) crystal planes. The Raman spectroscopy showed that the Bi-O<sub>1</sub> interaction dominates in the system, suggesting the great importance of the Bi-O connection to the optical phonon model in comparison with the Fe-O bond. This was the result of distortion of the crystal lattice in the synthesized  $\text{BiFeO}_3$ .

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

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

In this paper, theoretical methods for the prediction of crystal structures were applied and 11 structural modifications of  $\text{BiFeO}_3$  that were crystallized in different spatial groups were found. An ab initio optimization was performed for 4 predicted structures and the  $\gamma$  structure was explained. Local optimization was performed using a fullpotential linearized augmented plane-waves plus local orbital (FP(L)APW+lo) method, based on density functional theory (DFT).

**Keywords:** multiferroics,  $\text{BiFeO}_3$ , materials characterization, electronic structure, theoretical modelling

**Scientific field:** Physical chemistry

**Field of scientific specialization:** Physical chemistry of materials

**UDC number:**

## ***SPISAK SLIKA***

Slika 3.1.	BFO magnetna struktura pokazuje a) G-tip antiferomagnetizma; b) formiranje slabog magnetnog momenta; c) spin cikloidna superstruktura	6
Slika 3.2.	Fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sistema [12]	8
Slika 4.1.	Šematski prikaz hidrotermalne (HT) sinteze bizmut ferita	18
Slika 4.2.	Funkcionalna šema TOF- difraktometra: 1. izvor neutrona; 2. moderator; 3. biološka zaštita; 4. vakumirani neutronovod; 5. uzorak; 6. detektori; 7. analizator; 8. operaciona memorija (zapis); 9. kolektor neutron	21
Slika 5.1.	Rendgenski difraktogram $\text{BiFeO}_3$ nakon utučnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija	32
Slika 5.2.	Rendgenski difraktogram $\text{BiFeO}_3$ na 800 oC nakon utučnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija	34
Slika 5.3.	Difraktogram praha bizmut ferita: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika.	35
Slika 5.4.	Uređenje magnetnih momenata Fe – jona	36
Slika 5.5.	SEM mikrografija $\text{BiFeO}_3$ sintetisanog sa 8M KOH na 200 ° C	37

Slika 5.6.	TEM mikrografi BiFeO <sub>3</sub> (prilog- SAED jednog zrna (a) i HRTEM slika sa karakterističnim d-rastojanjem (b)	38
Slika 5.7.	VSM BiFeO <sub>3</sub> na sobnoj temperaturi i magnetnom polju od 15 kOe	39
Slika 5.8.	FTIR spektar BiFeO <sub>3</sub> praha	40
Slika 5.9.	Ramanski spektar BiFeO <sub>3</sub> sintetisanog hidrotermalnom metodom (tačke) i spektar “podešen” korišćenjem Lorentz-ovog profila (linija); Pozicije Ramanovih modova su u prilogu unutar slike	41
Slika 5.10.	EPR spektar meren na T=293 K i T=77 K	43
Slika 5.11.	Određivanje energetskog procepa BiFeO <sub>3</sub> , na osnovu Taucovog modela. Unutar slike je prikazan koeficijent (n, k) bizmut ferita dobijenog primenom elipsometrije	44
Slika 5.12.	Zavisnost magnetizacije od temperature za BiFeO <sub>3</sub>	45
Slika 5.13.	Magnetizacija u funkciji magnetnog polja na temperaturi od 5K i 298K. Unutar slike, detalji ponašanja M(H) na 5K	46
Slika 5.14.	Vizualizacija predviđene strukture BiFeO <sub>3</sub> - (1) proračunate pomoću SPuDS programa	49
Slika 5.15.	Vizualizacija predviđene strukture BiFeO <sub>3</sub> -(2) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe	53
Slika 5.16.	Vizualizacija predviđene strukture BiFeO <sub>3</sub> -(3) dobijene proračunima pomoću SPuDS programa	54
Slika 5.17.	Vizualizacija predviđene strukture BiFeO <sub>3</sub> -(4) izračunate pomoću SPuDS programa	55

Slika 5.18.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(5) dobijene proračunima pomoću SPuDS programa	56
Slika 5.19.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(6) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10); b) Atomi Fe u koordinaciji 10 (KB=10); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe	57
Slika 5.20.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(10) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe	58
Slika 5.21.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(7) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 6 (KB=6); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe	59
Slika 5.22.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(8) proračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10) i 6 (KB=6); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe	60
Slika 5.23.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(9) izračunate pomoću SPuDS programa	61
Slika 5.24.	Vizualizacija predviđene strukture $\text{BiFeO}_3$ -(11) izračunate pomoću SPuDS programa	62
Slika 5.25.	Vizualizacija sintetisane i izračunate $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$ strukture: a) Bi u koordinaciji šest (KB=6); Fe u koordinaciji šest (KB=6)	63
Slika 5.26.	Vizualizacija sintetisane i izračunate $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$ strukture (drugi koordinacioni poliedar): a) Bi u koordinaciji dvanaest (KB=12); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6)	64
Slika 5.27.	Vizualizacija izračunate $\beta$ - $\text{BiFeO}_3$ -(2) strukture: (a) Bi u	64

koordinaciji osam (KB=8); (b) Fe u koordinaciji šest (KB = 6)

- Slika 5.28. Vizualizacija  $\text{BiFeO}_3$  – (4) strukture : a) Bi atom u koordinaciji osam (KB=8) ; b) Fe u koordinaciji šest (KB=6). 68
- Slika 5.29. Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za feromagnetan  $\text{BiFeO}_3$  69
- Slika 5.30. Spin gore (pozitivno) i spin dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za antiferomagnetan  $\text{BiFeO}_3$  70

## SPISAK TABELA

Tabela 5.1.	Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i pozicije atoma $\alpha$ -BiFeO <sub>3</sub> , strukturni i mikrostrukturni parametri bizmut ferita dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utaćnjavanja Ritveldovom metodom. Bi <sup>3+</sup> i Fe <sup>3+</sup> kordinacioni broj i Bi-O i Fe-O udaljenost u BiFeO <sub>3</sub> .	34
Tabela 5.2.	Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i veličina kristalita BiFeO <sub>3</sub> i BiFeO <sub>3</sub> na 800 °C dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utaćnjavanja Ritveldovom metodom.	35
Tabela 5.3.	Frakcione koordinate prisutnih jona u elementarnoj ćeliji.	37
Tabela 5.4.	Frakcione koordinate i odgovarajuća projekcija magnetnih momenata u tim pozicijama.	37
Tabela 5.5.	Sistemi naginjanja, njima odgovarajuće prostorne grupe i globalni indeks nestabilnosti GII (a.u.) 11 modifikacija BiFeO <sub>3</sub> izračunatih pomoću SPuDSa.	49
Tabela 5.6.	Strukturni podaci modifikovanih struktura BiFeO <sub>3</sub> , dobijenih modelovanjem pomoću SPuDS programa.	51
Tabela 5.7.	Prostorna grupa, koordinacija i katjon-anjon rastojanje u BiFeO <sub>3</sub> modifikacijama optimizovanih na <i>ab initio</i> nivou pomoću GGA+U.	66
Tabela 5.8.	Strukturalni podaci favorizovane BiFeO <sub>3</sub> modifikacije perovskita pre i posle <i>ab initio</i> optimizacije uz pomoć GGA+U metoda.	68
Tabela 5.9.	Osnovno energetska stanje i stabilnost poređeno sa $\alpha$ -BiFeO <sub>3</sub> (AFM) fazom izračunatom uz pomoć GGA+U metoda. Osnovna energija $E_0$ /f.u. (Ry) i razlika u energijama $E_0 - E_{0(\text{BiFeO}_3\text{-eq})}$ (eV).	69
Tabela S1.	Skup parametara koji se koriste za kvantno mehaničke kalkulacije i strukturno predviđanje BiFeO <sub>3</sub> .	94
Tabela S2.	Skup parametara korišćenih za eksperimentalna merenja (XRD, električna i magnetna merenja).	95
Tabela S3.	Izračunate vrednosti indeksa nestabilnosti (GII) za 11 predviđenih BiFeO <sub>3</sub> modifikacija uz pomoć BVC metode upoređenih sa <i>ab initio</i> energijom izračunatom GGA metodom.	96

## ***SPISAK SKRAĆENICA***

DOS - gustina elektronskih stanja (Density Of States)

f.u. - jedinica formule (Formula Unit)

a.u. - atomske jedinice (Atomic Unit)

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

DFT - teorija funkcionala gustine (Density Functional Theory)

GGA - aproksimacija generalizovanog gradijenta (Generalized Gradient Approximation)

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

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

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

SEM - skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM - transmisiona elektronska mikroskopija

FTIR - infracrvena spektroskopija sa Furijerovom transformacijom

EPR - elektronska paramagnetna rezonancija

VSM - magnetometer sa vibrirajućim uzorkom

SQUID - Superprovodni kvantni interferometar (Superconducting Quantum Interference Device)



# SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	PREDMET I CILJ RADA	3
3.	TEORIJSKI DEO	4
3.1.	Bizmut ferit i njegova struktura	4
3.2.	Fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe}_2\text{O}_3$ sistema	7
3.3.	Osnovi teorijskih metoda za proučavanje bizmut ferita	9
3.3.1.	Predviđanje strukture -SpuDS program	9
3.3.2.	Lokalna optimizacija - Wien2k program	9
3.3.3.	Teorija funkcionala gustine (DFT)	10
3.3.3.1.	Hoenberg -Konova teorema	11
3.3.3.2.	Kon -Šamove jednačine	12
3.3.3.3.	Izmensko – korelacioni potencijal	13
3.3.4.	Bazisni setovi u proračunima elektronske strukture kristala	16
3.3.5.	Program za kristalografsku analizu - Kplot	17
3.3.6.	Program za vizualizaciju struktura - VESTA	17
4.	EKSPERIMENTALNI DEO	18
4.1.	Hemikalije	18
4.2.	Hidrotermalna sinteza	18
4.3.	Metode karakterizacije	20
4.3.1.	Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku	20
4.3.2.	Procedura utajavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom metodom	20
4.3.3.	Neutronska difrakcija – Metod vremena preleta (TOF metod)	22
4.3.4.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	26
4.3.5.	Transmisioni elektronski mikroskop (TEM)	26
4.3.6.	Infracrvena spektroskopija sa Furijer-ovom transformacijom (FTIR)	27
4.3.7.	Ramanska spektroskopija	28
4.3.8.	Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR)	29
4.3.9.	Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (VSM)	30

4.3.10.	Spektroskopska elipsometrija	30
4.3.11.	SQUID magnetometar	31
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	33
5.1.	Rezultati eksperimentalnih metoda za karakterizaciju materijala	33
5.1.1.	Rendgenska difraktometrija praha i Ritveldova strukturna i mikrostrukturalna analiza $\text{BiFeO}_3$	33
5.1.2.	Neutronska difrakcija	35
5.1.3.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	38
5.1.4.	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	38
5.1.5.	VSM analiza	39
5.1.6.	Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIC)	41
5.1.7.	Ramanska spektroskopija	41
5.1.8.	Elektron paramagnetna rezonanca (EPR)	43
5.1.9.	Elipsometrijska spektroskopija	44
5.1.10.	SQUID analiza	45
5.2.	Rezultati i diskusija teorijskih metoda za proučavanje materijala	48
5.2.1.	Predviđanje i modelovanje struktura u $\text{BiFeO}_3$ sistemu	48
5.2.1.1.	Eksperimentalna i nisko temperaturna faza $\text{BiFeO}_3$	48
5.2.1.2.	Tetragonalne faze $\text{BiFeO}_3$	55
5.2.1.3.	Nestabilne modifikacije $\text{BiFeO}_3$	59
5.2.1.4.	Visoko temperaturna faza $\text{BiFeO}_3$	62
5.2.2.	<i>Ab initio</i> strukturna optimizacija	63
5.2.3.	Proračunata svojstva $\text{BiFeO}_3$ na <i>ab initio</i> nivou	70
6.	ZAKLJUČAK	73
7.	LITERATURA	76
8.	PUBLIKACIJE PROISTEKLE IZ OVOG RADA	86
9.	BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM	89
10.	PRILOZI	94
10.1.	Prilog	94
Prilog 1.	Izjava o autorstvu	102

Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	103
Prilog 3. Izjava o korišćenju	104

## 1. UVOD

Razvoj savremene tehnologije praćen je razvojem nauke o materijalima. Sinteza svakog novog materijala sa unapred zadatim karakteristikama direktno utiče na dalji razvoj tehnologije. Konstantna istraživanja i neprekidno postavljanje novih zahteva pred nauku o materijalima i nanotehnologiju dovelo je do otkrića multiferoičnih materijala. Multiferoići predstavljaju materijale kod kojih dolazi do kombinacije feroelektričnog i magnetnog uređenja i kao takvi su od izuzetne tehnološke važnosti zbog pojave magnetnoelektričnog efekta. Magnetnoelektrični efekat se ogleda u mogućnosti kontrolisanja feroelektričnih svojstava dejstvom magnetnog polja i magnetnih svojstava dejstvom električnog polja. Ovaj fenomen intrigira naučnu javnost i doveo je do toga da ovi materijali budu tema izučavanja brojnih naučnih istraživanja. Posebnost koja odlikuje ovaj materijal omogućila mu je primenu u različitim sferama tehnologije i danas se koristi za izradu multiferoičnih uređaja u mikroelektronici, mikrotalasnih uređaja, aktuatora, spintronika, memorijskih komponenata.

Većina materijala upotrebljivih za elektromehaničke aplikacije (na primer senzori i aktuatori) su na bazi olova i među njima je najviše rasprostranjena upotreba  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT). Uprkos odličnim funkcionalnim karakteristikama i izuzetnoj fleksibilnosti, zbog visoke koncentracije olova, ovakvi materijali su štetni po čoveka i životnu sredinu. Intenzivno traganje za materijalom sa sličnim elektromehaničkim osobinama koji ne sadrži olovo predstavlja osnovni cilj istraživanja na području razvoja piezoelektričnih keramičkih materijala. Iako je postignut napredak u pogledu sinteze i dalje ostaje potreba da se pronade materijal koji u potpunosti može da zameni PZT a upravo zato piezoelektrični keramički materijali predstavljaju predmet budućih istraživanja [1].

Bizmut ferit ( $\text{BiFeO}_3$ ) je koji je istraživačima skrenuo pažnju zbog svojih izuzetnih višefunkcionalnih osobina, a da pri tom nije sadržao olovo. Ovaj materijal pripada retkoj grupi materijala, multiferoika.  $\text{BiFeO}_3$  je verovatno jedini materijal koji istovremeno pokazuje feromagnetična i feroelektrična svojstva na sobnoj temperaturi [1]. Poledica toga je intenzivan istraživački napor koji se svakodnevno ulaže kako bi se bolje upoznali i objasnili mnogobrojni efekti na ovom materijalu. Sredinom prošlog veka došlo je do otkrića bizmut ferita od strane grupe ruskih fizičara [2], međutim do ekspanzije u istraživanju materijala dolazi tek 2006. i 2007. godine posle dobijanja monokristala na kojem su izvršena mnogobrojna ispitivanja.

Bizmut ferit ( $\text{BiFeO}_3$ ) je koji je istraživačima skrenuo pažnju zbog svojih izuzetnih višefunkcionalnih osobina, a da pri tom nije sadržao olovo. Ovaj materijal pripada retkoj grupi

materijala, multiferoika, koji pokazuju istovremeno magnetne i feroelektrične osobine koje nazivamo magnetoelektrični fenomeni. Takođe, ovaj materijal ima i drugih korisnih osobina, prvenstveno visoku feroelektričnu remanentnu polarizaciju  $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$  u kristalografskom pravcu  $(111)_{\text{pc}}$ , koja je daleko iznad polarizacije PZT. Ovo je do sada najveća poznata vrednost polarizacije među perovskitima i ferit je zato interesantan za korišćenje za feroelektrične memorijske ćelije. Pored toga,  $\text{BiFeO}_3$  ima visoku Kirijevu temperaturu (oko  $825^\circ\text{C}$ ), koja ga svrstava među potencijalno interesantne visokotemperaturske piezoelektrične materijale [3].

Bizmut ferit ima i niz drugih značajnih osobina npr. piezoelektrični koeficijent  $d_{33}$  bizmut ferita je u rasponu od 15-60 pm/V [3].

## 2. PREDMET I CILJ RADA

Predmet ove disertacije je bio optimizacija postupka sinteze monofaznog bizmut ferita, ispitivanje njegovih fizičkih i hemijskih osobina, predviđanje strukture u sistemu  $\text{BiFeO}_3$  korišćenjem različitih *ab initio* metoda kao i poređenje predviđenih i eksperimentalno potvrđenih struktura. Na osnovu literaturnih podataka bile su poznate poteškoće (sekundarne faze i nečistoće) koje se javljaju pri sintezi monofaznog  $\text{BiFeO}_3$ . Pa je u cilju da se one izbegnu i preduprede, izvršena hidrotermalna sinteza, koja se pored toga što je vremenski nezahtevna, izdvaja od drugih metoda po svojoj jednostavnosti i ekonomičnosti i pri tom daje dobre rezultate. Proučavanje strukturnih, električnih i magnetnih svojstava bizmut ferita kao i detaljna karakterizacija je urađeno pomoću eksperimentalnih i teorijskih fizičko-hemijskih metoda. Osnovna metoda za karakterizaciju bizmut feritaje bila difrakcija rendgenskih zraka na polikristalnom materijalu, pomoću koje će se identifikovati prisutne kristalne faze i nakon toga, pomoću Ritveldove metode, odrediti njegove strukturne i mikrostrukturne karakteristike. Morfologija uzorka će biti ispitana pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Prisustvo karakterističnih funkcionalnih grupa biće određeno metodama vibracione spektroskopije: infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i ramanskom spektroskopijom. Magnetne osobine materijala ispitaćemo uz pomoć vibracionog magnetomtra i SQUID magnetometra. Pored primene multidisciplinarnog pristupa za proučavanje bizmut ferita, istraživanja su bila fokusirana na proučavanje njegovog ponašanja u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima, pre svega na praćenje njegove fazne transformacije sa promenom temperature.

Cilj doktorske disertacije je bio stavljen na teorijska predviđanja novih modifikovanih struktura bizmut ferita kao i na teorijska proučavanja magnetnih i električnih svojstava poznatih faza materijala, sa glavnim ciljem da se izvrši poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih teorijskim proračunima, a sve u interesu da se formira globalna slika o osobinama i strukturi ispitivanog materijala. Pronalaženje novih faza bizmut ferita u *ab initio* proračunima otvara mogućnosti za istraživanje na polju novih metoda sinteze. Sinteze bi dale mogućnost da se eksperimentalno potvrde nove  $\text{BiFeO}_3$  faza, koje su dobijene uz pomoć proračuna. Glavni cilj strukturnih predviđanja u sistemu  $\text{BiFeO}_3$  biće istraživanje visokotemperaturnih faznih prelaza u čvrstom stanju. S obzirom da je tema doktorske disertacije aktuelna, cilj rada je bio da se dođe do novih saznanja vezanih za materijale na bazi bizmut ferita i da se podstaknu dalja istraživanja u nadi da će doživeti praktičnu primenu.

### 3. TEORIJSKI DEO

#### 3.1. Bizmut ferit i njegova struktura

Bizmut ferit,  $\text{BiFeO}_3$ , je trenutno jedan od najistrživanijih multiferoika i jedan je od najperspektivnijih materijala koji poseduje piezoelektrična i multiferoična svojstva na sobnoj temperaturi. Bizmut ferit je feroelektričan na temperaturi iznad 1100 K, dok antiferomagnetično ponašanje pokazuje do Neel temperature od 670 K. U drugoj polovini prošlog veka, 1969. godine Michel i saradnici [4] su upotrebom rendgenske difrakcione analize na kristalu i neutronske difrakcije na praškastom uzorku uspeali da objasne atomsku strukturu bizmut ferita.

Na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku  $\text{BiFeO}_3$  ima romboedarsku perovskitnu strukturu koja kristališe u prostornoj grupi  $R3c$ . Parametri jedinične ćelije  $\text{BiFeO}_3$  su  $a=3.965$  Å i  $\alpha=89.3-89.4^\circ$ . Bizmut ferit poseduje feroelektričnu polarizaciju duž kristalografskog pravca [111]. Parametri ćelije bizmut ferita mogu biti opisani i pomoću heksagonalne simetrije sa parametrima jedinične ćelije  $a=b=5.58$  Å i  $c=13.90$  Å [5].

Još jedan jako bitan strukturni parametar je ugao rotacije kiseonikovog oktaedra, koji je povezan sa Golšmitovim faktorom tolerancije za perovskite ( $t$ ). Golšmitov faktor tolerancije  $t$ , pokazuje kako se joni, uklapaju u rešetki, na osnovu njihovih radijusa. Stabilnost prevskitske strukture se određuje na osnovu vrednosti Golšmitovog faktora tolerancije ( $t$ ) koji je dat jednačinom (3.1.1.):

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

Vrednost Golšmitovog faktora različitog od jedinice, ukazuje da je došlo do distorzije teseralne jedinične ćelije i snižavanja simetrije [6]. Za  $\text{BiFeO}_3$  faktor tolerancije,  $t$ , iznosi 0,88, u strukturi bizmut ferita imamo  $\text{Bi}^{+3}$  koji se nalazi u koordinaciji osam i  $\text{Fe}^{+3}$  koje se nalazi u koordinaciji šest. Vrednost faktora tolerancije bizmut ferita ukazuje nam na to da je došlo je do distorzije i odstupanja od idealne teseralne strukture perovskita. Još jedan važan parametar u strukturi bizmut ferita predstavlja ugao Fe-O-Fe jer kontroliše magnetnu razmenu i orbitalno preklapanje između Fe i O, i njegova vrednost je u rasponu od  $154-156^\circ$  [5].

U nekim posebnim slučajevima određena razlike u kristalnoj strukturi  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  na sobnoj temperaturi su uočene. Kao na primer, u kristalima sa veličinom čestica manjom od 30 nm uočen je progresivni prelaz iz romboedarske u kubičnu simetriju [7]. U slučaju epitaksalnih  $\text{BiFeO}_3$  filmova, uočene su različite strukture kao što su: romboedarske, tetragonalne i

monoklinične [8, 9]. Nedavno je predloženo da prostorna grupa P1 može bolje da se upotrebi za opisivanje  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi, nego dobro poznata R3c prostorna grupa [10]. Feroelektričnost u BiFeO<sub>3</sub>, potiče od nesparenog električnog para i upravo orijentacija ovog elektronskog para uzrokuje spontanu polarizaciju duž [111] ose u romboedarskoj jediničnoj ćeliji [11, 12].

Sa druge strane, BiFeO<sub>3</sub> poseduje G- tip antiferomagnetizma [5, 13] (slika 3.1. a), koji se ogleda u tome da su spinovi na susednim Fe<sup>+3</sup> jonima suprotno orjentisani. Spinovi u dve podrešetke nisu savršeno antiparalelni, tako da se javlja mali rezultujući momenat u jediničnoj ćeliji, i u skladu sa super izmenschkim Dzyaloshinskii-Moriye-om interakcija između spinova, dolzi do energetski povoljnije raspodele spinova u spiralne strukture sa periodom od 62 nm umesto u domene. To dovodi do toga da se BFO sa česticama manjim od 62 nm mogu smatrati slabo feromagnetnim [11, 14] (slika 3.1. b). Eksperimentalna istraživanja neutronske rasejanjem su otkrila da antiferomagnetno uređenje nije prostorno homogeno, već je prostorno modulirano što se ogleda u cikloidnoj strukturi talasne dužine od 64 nm (slika 3.1. c) [5, 7]. Vektor talasne dužine se prostire duž smera [101], dok se polarizacija prostire duž smera [111]. Ukupna magnetizacija se usrednjuje na nula duž talasne dužine  $\lambda$ , što uzrokuje jako malu magnetizaciju za masivne uzorke. Teorija predviđa da smanjenje dimenzija do veličine talasne dužine cikloide, dovodi do rušenja cikloidne strukture i pojave slabog feromagnetizma, što je i razlog jačem odzivu magnetizma kod tankih filmova.

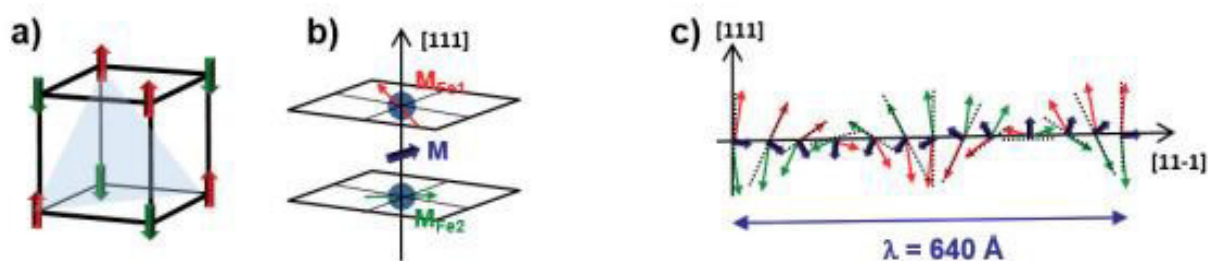
Na temperaturama oko 370 °C uočeni je drugi fazni prelaz odgovara prelazu iz antiferomagnetne u paramagnetnu strukturu BiFeO<sub>3</sub> [5, 15, 16]. Ovaj magnetni prelaz povezan je sa anomalijom širenja rešetke [16]. Na temperaturi oko 825 °C javlja se prvi magnetni prelaz iz paramagnetne  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> faze u visokotemperaturnu  $\beta$ -BiFeO<sub>3</sub> fazu [21]. Ovaj prvi prelaz prati naglo smanjenje zapremine ćelije [16, 18, 19], kao i nagle promene u pozicijama atoma [16]. Osim toga ovaj prelaz prati maksimum dijalektrične konstante pri prelazu iz feroelektrika u paraelektrik [18].

Sa druge strane simetrija  $\beta$ -BiFeO<sub>3</sub> faze izazvala je mnoge kontraverze u literaturi. Ipak, većina autora se slaže da je centrosimetrična [5, 16, 19-21], što potvrđuje fazni prelaz iz feroelektrika u paraelektrik na 825 °C. Hamont i saradnici [20] su 2008. godine objavili rezultat da je  $\beta$ -BiFeO<sub>3</sub> monoklinične simetrije koja kristališe u prostornoj grupi P21/m sa monokliničnim uglom od 90.01°. Međutim Palai i saradnici [19] su predložili da je  $\beta$  faza ortorombična, sa prisustvom nekih romboedarskih domena. Sa druge strane, iste godine Selbach i saradnici [16] sugerisali su da je  $\beta$  faza romboedarska i pripada prostornoj grupi



R(-3)c. Ova tvrdnja nije prihvaćena od strane drugih autora koji navode da prelaz na 825 °C ne može biti feroelastičan (kao što se može zaključiti iz promene feroelastičnog domena konfiguracije) ako je simetrija  $\alpha$  i  $\beta$  faze romboedarska [5, 19]. Razlozi za ovu protivrečnost leže u teškoći dobijanja čistog bizmut ferita i kompleksnosti karakterizacije uzorka. Sa jedne strane, prisustvo sekundarne faze komplikuje strukturnu karakterizaciju paraelektrične faze [16, 19].

Rendgenska difrakcija ima malu osetljivost na pozicijama kiseonikovih atoma zbog njihove niske elektronske gustine u poređenju sa Bi i Fe atomima [5]. U tom smislu, visoko temperaturna neutronska difrakcija je mnogo bolja tehnika za karakterizaciju bizmut ferita. Na osnovu nje, Arnold i saradnici [21] su tvrdili da je  $\beta$  faza ortorombična što je bilo predloženo i ranije [19]. Zapravo će 2010. godine Selbach i saradnici [22], ispraviti svoju prvu tvrdnju o romboedarskoj simetriji [16] i prihvatiti ortorombičnu simetriju koju su predložili Arnold i saradnici [21]. Na višoj temperaturi, negde oko 933 °C drugi fazni prelaz iz  $\beta$  u  $\gamma$  fazu je uočen [19]. Ova visoko temperaturna faza bizmut ferita je kubične simetrije koja kristališe u prostornoj grupi Pm(-3) [19]. Primećeno je da ovaj prelaz iz  $\beta$  ortorombične u  $\gamma$  kubičnu simetriju prati oštro smanjenje energetske procepa (band gap) prema nuli, što ukazuje da je na ovoj temperaturi prelaz između električnih izolatora u ponašanje metala postignut [19].



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

### 3.2. Fazni dijagram $\text{Bi}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe}_2\text{O}_3$ sistema

Prvi fazni dijagram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sistema objavljen je sredinom šezdesetih godina prošlog veka [23]. Godinama kasnije, modifikacije ovog početnog dijagrama su objavljene [17, 19, 20, 24, 25] (slika 3.2.), iako sa izvesnim razlikama između njih. Kao na primer, u nekim dijagramima [17, 24, 25]  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazni prelaz je proširen u kompatibilni region između  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (ili  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ) i  $\text{BiFeO}_3$  faza, koju su uočili i drugi autori [19] kao indikacija neravnotežne faze. Na isti način, razlike se mogu uočiti na temperaturi gde tečna faza prvo nastaje (od 745 °C [24] do 792 °C [25]), na temperaturi razlaganja  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (od 934 °C [25] do 961 °C [19]), kao i na temperaturi peritektičkog razlaganja  $\text{BiFeO}_3$  (od 852 °C [17] do 934 °C [25]).

Na osnovu istraživanja Palai i saradnika [19] peritektičko razlaganje  $\text{BiFeO}_3$  nastaje iz  $\gamma$  faze, ali ova faza nije razmatrana kao termodinamički stabilna od strane drugih autora [17]. Pokušavajući da objasne ove razlike pripisuju ih nekontrolisanom nivou nečistoća i prisustvu defekata u već pripremljenom uzorku [17, 19]. Iako u faznom dijagramu postoji jedna tačka dogovora,  $\text{BiFeO}_3$  je stabilan samo u uskom intervalu temperatura.

Mnogi radovi u literaturi ukazuju na teškoću dobijanja monofaznog bizmut ferita i nemogućnost da se izbegne stvaranje sekundarne faze [24, 26-29]. Prema faznom dijagramu, mala odstupanja od steometrije imaće za rezultat mešavinu  $\text{BiFeO}_3$  i  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Zapravo, prisutnost tri faze u sistemu već je bilo uočeno [27], iako prema Gipsovom pravilu faza ova situacija je nesaglasna za binarni sistem. Na osnovu ove ideje Valent i saradnici [27] su predložili da prisustvo male količine nečistoća, dovodi do toga da se sistem  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ponaša kao pseudo binarni sistem. Sa druge strane, neki autori tvrde da je  $\text{BiFeO}_3$  metastabilna faza [28, 29], i pod određenim uslovima će se razložiti dajući sekundarne faze  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  i  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  prema jednačini:

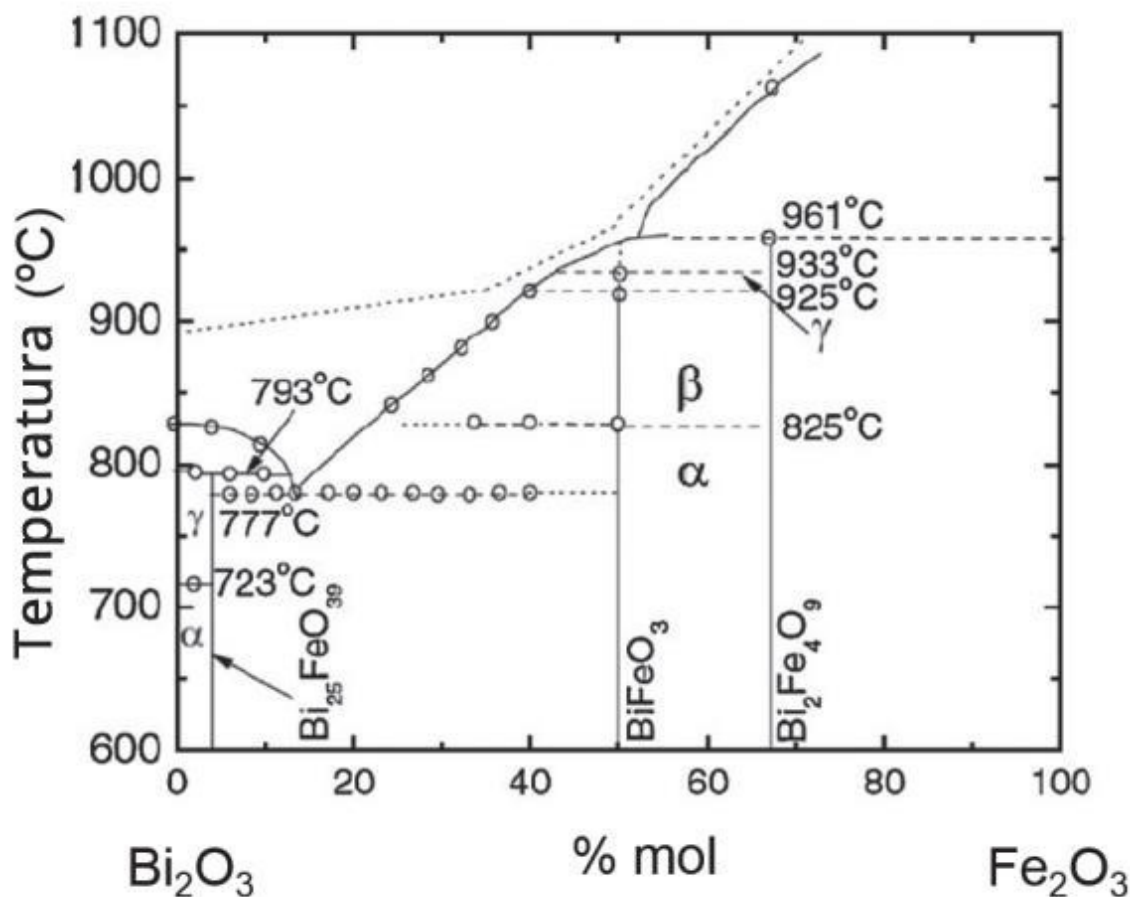


Pitanje pod kojim se uslovima bizmut ferit raspada je i danas diskutabilno. Na primer, Morozov i saradnici [24] navode da se bizmut ferit raspada na temperaturama većim od 780 °C. Dok, Carvalho i saradnici [28] navode da se bizmut raspada na temperaturama nižim od 600 °C, pri čemu je moguće da se dobije čist bizmut ferit sa brzim hlađenjem kako bi se izbegao raspad. Selbach i saradnici [29] su 2009. godine na osnovu visoko temperaturnog X-ray difrakcionog merenja tvrdili da je  $\text{BiFeO}_3$  metastabilan 447 do 767 °C. U ovom intervalu temperature sekundarne faze bi imale neznatnu veću stabilnost u odnosu na bizmut ferit.

Prema tome čist bizmut ferit se može dobiti na temperaturama neznatno većim od 767 °C, sa brzim zagrevanjem kako bi se izbeglo formiranje sekundarnih faza  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  i  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  i brzog hlađenja kako bi se izbegla dekompozicija  $\text{BiFeO}_3$ . Zbog male razlike u Gibsovoj energiji između  $\text{BiFeO}_3$  i produkta razlaganja ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  i  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ), manje varijacije mogu promeniti ravnotežu  $\text{BiFeO}_3$  formiranja/ dekompozicije reakcije, jednačina 3.2.2.:



Na primer, u saglasnosti sa objavljenim podacima Valenta i saradnika [27] prisustvo nečistoća sa većom rastvorljivošću u  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ili  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  sekundarnoj fazi, nego u  $\text{BiFeO}_3$  može povećati opseg stabilnosti ovih sekundarnih faza prebacivanjem ravnoteže reakcije 3.2.2. prema levo.



Slika 3.2. Fazni dijagram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sistema [12]

### **3.3. Osnovi teorijskih metoda za proučavanje bizmut ferita**

#### **3.3.1. Predviđanje struktura – SPuDS program**

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

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

Dok se SPuDS program odlikuje velikom tačnošću za predviđanje koordinata atoma za prostorne grupe  $Pnma$  i  $Im3$ , predviđanje parametara jedinične ćelije, usled deformisanja oktaedara, nije tako pouzdano kao za atomske koordinate, ali predviđene vrednosti parametara jedinične ćelije obično ne odstupaju više od 1 % u odnosu na eksperimentalno dobijene vrednosti. Opšti pristup predviđanja strukture i optimizacija strukture detaljno je dat u literaturi [30–32].

SPuDS program koji je u ovoj doktorskoj tezi korišćen [33] za predviđanje novih struktura perovskita, uključujući i distorzije nastale pomeranjem simetričnih oktaedara ili prouzrokovane Jahn-Teller-ovom distorzijom [32–34]. U ovom radu ukupna stabilnost strukture je određena poređenjem izračunate sume valenci svih veza sa formalnim valencama. Ova se veličina naziva globalni indeks nestabilnosti (GII) [35].

#### **3.3.2. WIEN2k program**

Paket program WIEN2k omogućava izračunavanje elektronskih struktura čvrstih materijala koristeći teoriju funkcionala gustine (DFT). Program se zasniva na metodi linearizovanih proširenih ravnih talasa sa kompletnim potencijalom, plus lokalnim orbitalama (FP(L)APW+lo) i jedan je od najpreciznijih metoda za izračunavanje band struktura.

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

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

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

### 3.3.3. Teorija funkcionala gustine (DFT)

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

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

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

Za višestruki sistem hamiltonijan je dat izrazom:

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

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

Prva dva člana daju vrednost kinetičke energije jezgra i elektrona, dok preostala tri člana u jednačini daju vrednost energije elektrostatičke interakcije između jezgra i elektrona (privlačne interakcije jezgro - elektron, odnosno odbojne elektron - elektron i jezgro - jezgro). Rešavanje jednačine 3.3.3. je veoma kompleksan problem i zato je potrebno pribeći uvođenju aproksimacije, poznate kao Born-Openhajmerova aproksimacija [45]. Born-Openhajmerova aproksimacija podrazumeva da je masa elektrona zanemarljivo mala u odnosu na masu jezgra, tako da se elektroni trenutno prilagođavaju svakom novom položaju jezgra. Primenom ove aproksimacije može se pretpostaviti da se elektron kreće u polju nepokretnog jezgra, pa se kinetička energija jezgra može zanemariti. Nakon primene ove aproksimacije hamiltonijan postaje nešto jednostavniji i jednak je:

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

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

Iako je pojednostavljen problem rešavanja Šredingerove jednačine i dalje je nije lako rešiti. Neke od metoda, koje omogućavaju svođenje ove jednačine na formu, koja se može rešiti su Hartri-Fokov metod, post Hartri-Fokov metod i numeričke Monte Karlo metode.

S obzirom da je rešavanje Šredingerove jednačine za sisteme koji se sastoje od velikog broja atoma neizvodljivo, došlo je do formulisanja teorije funkcionala gustine (*DFT, Density functional theory*). Ova teorija se zasniva na tome da se energija osnovnog stanja sistema određuje preko elektronske gustine tog stanja. Metode proračuna koje se zasnivaju na pretpostavkama ove teorije danas su vrlo dominantne jer koriste manje bazisne setove, a daju zadovoljavajuću tačnost. Teorija je formulisana kroz teoreme Hoenberga i Kona [37] i Kona i Šmita [38]. Kon je 1998. godine dobio Nobelovu nagradu za doprinos razvoja ove teorije [39,40].

### 3.3.3.1. Hoenberg -Konova teorema

Osnove DFT teorije postavili su Hoenberg (*Hohenberg*) i Kon (*Kohn*) pomoću dve teoreme [41].

Sušтина ideja teorije funkcionala leži u tom da se hamiltonijan u potpunosti oslobodi elektronskih talasnih funkcija. Hamiltonijan oblika:

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

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

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

Direktna posledica ovog tvrđenja je da je očekivana vrednost bilo koje variable  $\hat{O}$  u osnovnom stanju sistema jedinstveni funkcional elektronske gustine:

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

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

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

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

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

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

### 3.3.3.2. Kon-Šamove jednačine

Da bi se došlo do forme kako bi teorija funkcionala gustine počela praktično da se primenjuje moralo je da se uvedu odgovarajuće promene [42]. Naime, Kon i Šam su sistem interagujućih elektrona, tačno određene gustine osnovnog stanja, zamenili sa sistemom ne interagujućih elektrona, iste elektronske gustine.

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

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

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

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

Ako suštinski pogledamo, razvoj Kon-Šamovih jednačina se svodi na Hartrijev pojednostavljen izraz elektronske strukture atoma [50] po kome se elektroni kreću u efektivnom jednočestičnom potencijalu  $V_H(\vec{r})$  i zadovoljavaju jednočestičnu Šredingerovu jednačinu:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Treba naglasiti da jednočestične talasne funkcije  $\phi_i(\vec{r})$ , nisu talasne funkcije pojedinih elektrona, već opisuju matematičke kvazičestice, bez konkretnog fizičkog značenja. Takođe ni jednočestične energije  $\varepsilon_i$  nisu energije pojedinih elektrona. Potencijali dati u Kon-Šamovoj jednačini, zavise od elektronske gustine osnovnog stanja, dok je sama elektronska gustina zavisna od oblika funkcije [43].

### 3.3.3.2. Izmensko – korelacioni potencijal

Praktična primena funkcije funkcionala gustine u potpunosti zavisi od mogućnosti pronalaženja aproksimativnog modela izmensko – korelacionog potencijala koji je istovremeno i dovoljno jednostavan i dovoljno tačan. Tačan oblik funkcionala nije poznat i neophodno je pribеći metodama kojima se on aproksimira. Zbog činjenice da je DFT račun manje zahtevan od post HF metoda, u poslednje tri decenije je velika pažnja posvećena razvoju funkcionala. Funkcionalni se grubo mogu podeliti u nekoliko grupa [44]:

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



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

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

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

gde je  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  izmensko - korelaciona energija po elektronu homogenog elektronskog gasa [45]. Ovo znači da izmensko-korelacioni deo energije koji potiče od gustine naelektrisanja možemo izračunati tako što ćemo prostor podeliti na beskonačno male delove koji imaju konstantnu elektronsku gustinu. Svaki beskonačno mali deo doprinosi ukupnoj izmensko-korelacionoj energiji i posmatra se kao da je ispunjen homogenim elektronskim gasom koji u toj zapremini ima gustinu jednaku originalnoj gustini elektrona. LDA daje vrednosti dužine veza u molekulima i čvrstim telima sa veoma dobrom tačnošću (2%), energije jonizacije, disocijacije i kohezivne energije sa tačnošću 10-20%. U ispitivanju svojstava prelaznih metala [46] kao i u ispitivanju energija veze [47] LDA generalno ne daje dovoljno tačne rezultate.

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

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

gde je  $F_{XC}$  bezdimenzioni funkcional.

Danas postoji više vrsta GGA funkcionala koji se razlikuju po načinu konstrukcije Exc funkcionala, (BLYP [48], PBE [49], PW91 [50]). Da bi došlo do razvoja funkcionala mora se uključiti sve veći broj korekcija, odnosno parametrizacije, u cilju povećanja tačnosti.

### 3.3.4. Bazisni setovi u proračunima elektronske strukture kristala

Izbor dovoljno dobrog i velikog bazisnog seta [51] obezbeđuje nam dobijanje kvalitetnijeg kvantnomehaničkog proračuna. Radi vremenske efikasnosti kalkulacija, bitno je da se izabere efikasan bazisni set koji je mali, bitno je i da bazisni set svojim oblikom ne prejudicira rezultat. Izbor bazisnog seta je izuzetno važan kod periodičnih struktura zbog raznolikosti vrsta hemijskih veza. Za proračune elektronske strukture kristalnih sistema koriste se različiti bazisni setovi kao što su: prošireni ravni talasi (Augmented plane waves – APW) [52],  $APW+lo$  i  $LAPW+LO$  – prošireni ravni talasi sa lokalnim orbitalama. Korišćenjem seta proširenih ravnih talasa tačnost proračuna se povećava, povećanjem broja ravnih talasa u bazisu i njegova primena je prilično jednostavna. Nedostatak primene ovog bazisnog seta (APW) je to što bazisne funkcije mogu da dovedu do neodgovarajućeg i prilično komplikovanog objašnjenja zonskih struktura i dobijanja nerealnih svojstvenih vrednosti. Metod linearizovanih proširenih ravnih talasa sa lokalnim orbitalama (Linearized augmented plane wave plus Local Orbital – LAPW+LO) je modifikacija LAPW tehnike [53] je metod dobijen kombinacijom linearizaciju bazisnog seta na granici oblasti koji je dobijen dodavanjem prvog izvoda (LAPW), i takozvanu lokalnu orbitalu ( $LO$ ).

Strukturalna optimizacija je izvršena koristeći metod linearizovanih proširenih ravnih talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalnim orbitalama (FP(L)APW+lo) metod [54], koji je implementiran u Wien2k [55], program koji se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT).

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

Radijusi oblasti u blizini jezgra, oblast MT sfere (muffin-tin sphere MT), ne preklapajuće atomske sfere centrirane oko atomskih mesta,  $R_{mt}$  su postavljene na 2,7 bora za Bi, 1,75 bora za Fe i 1,6 bora za O. Parametar koji određuje broj bazisnih funkcija upotrebljenih,  $R_{mt}K_{max}$ , je podešen na 8,5 i cutoff energija između jezgara valentnog stanja je - 7 Ry. Integracija Brillijunske zone je postignuta korišćenjem tetraedarskog metoda, i broj  $k$  tačaka je testirano u odnosu na totalnu energiju u svim slučajevima da bi bili sigurni da je kriterijum konvergencije ispunjen. Zapremina jedinične ćelije je optimizovana i ispitivana struktura je relaksirana sve dok sila koja deluje na svaki atom nije manja od 1mRy/ bor.

Magnetna struktura  $\text{BiFeO}_3$  je izračunata uvođenjem spin polarizovanih neograničenih kalkulacija. Efekti razmene i korelacije su obuhvaćeni generalnim gradijentom aproksimacije (generalized gradient approximation - GGA), dok je "Hubbard-U" šema sa  $U_{\text{eff}}=3.8$  eV korišćena za bolji tretman lokalizovanih Fe d orbitala [56].

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

### ***3.3.5. Program za kristalografsku analizu- Kplot***

Rudolf Hundt sa Instituta za Neorgansku hemiju, Univerziteta u Bonu [57] je 1979. god. objavio prvu verziju programa za crtanje i kristalografsku analizu kristalnih struktura i nazvao je Kplot. Ovaj program pored toga što omogućava crtanje različitih modela kristalografskih struktura, sadrži alate za poređenje kristalnih struktura, analizu simetrije, crtanje koordinacionih poliedara, alate za transformaciju, računanje međuatomskih rastojanja i uglova.

Teorijsko predviđanje i identifikacija predviđenih struktura urađena je uz pomoć Kplot programa [57]. Simetrija predviđenih struktura je analizirana uz pomoć algoritama SFND ("Symmetry FiNDer" [58]) i RGS („Raum Gruppen Sucher“ or space group seeker [59]). Duplirane strukture su uklonjene korišćenjem algoritma CMPZ [60] i CCL algoritam je korišćen za ispitivanje nanometrijskih struktura [61].

### ***3.3.6. Program za vizualizaciju struktura - VESTA***

Vizualizacija modela kristalne strukture, oblika kristala i elektronske gustine moguća je uz pomoć 3D programa Vesta [62]. Ovaj program omogućava istovremeni prikaz više struktura, neograničen broj atoma, poliedara ili hemijskih veza. Program Vestu karakteriše visokokvalitetan grafični prikaz i mogućnost čuvanja slike u željenom formatu.

Vizualizacija ispitivane strukture  $\text{BiFeO}_3$  urđena je uz pomoć Kplotom [57] i Vesta [62] programa. Detaljni pregled kompjuterskih parametara dat je u prilogu (tabela S1).

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Hemikalije

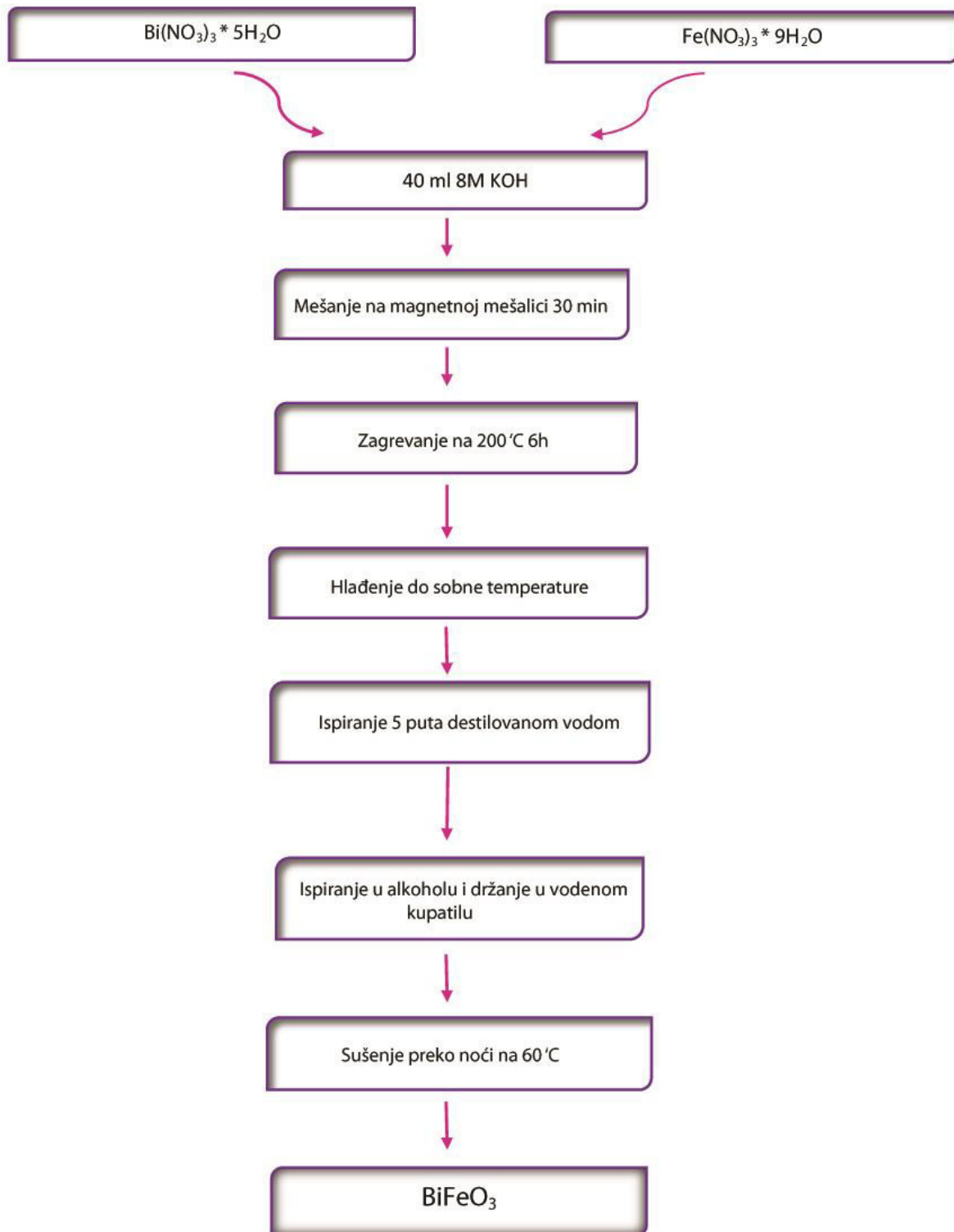
- Hemikalije koje su korišćene u ovom radu su:
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Sigma- Aldrich, Steinheim, Nemačka
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Sigma- Aldrich, Steinheim, Nemačka
- KOH, Sigma- Aldrich, Steinheim, Nemačka
- Apsolutni etanol, A.C.S. za analizu, 99,8 % čist, Carlo Erba Reagenti, Milano, Italija
- Destilovana voda

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



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

Zatim je talog prebačen u staklenu čašu i rastvoren u etanolu i držan u ultrazvučnom kupatilu još 45 min, a potom još dva puta ispiran u alkoholu radi ispiranja zaostalih nitrata. Dobijeni talog je sušen u sušnici preko noći na temperaturi od 60 °C. Šematski prikaz hidrotermalne sinteze bizmut ferita dat je na slici 4.1.



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

### ***4.3. Metode karakterizacije bizmut ferita***

#### ***4.3.1. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku bizmut ferita***

Metoda rendgenske difraktometrije, XRD sa polikristalnog sprašenog materijala se primenjuje u cilju određivanja faznog sastava, identifikacije i karakterizacije kristalnih i praškastih supstanci. Ova metoda je nedestruktivna i koristi se za karakterizaciju kristalnih materijala. Kada materijal ozračimo snopom rendgenskih zraka, difraktovani zraci će, zavisno od kristalne strukture uzorka, biti uređeni na specifičan način, tj. imaće tačno definisane pravce i intenzitete. Difrakciona slika koja nastaje na ovaj način, dobija se i registruje pomoću rendgenskog difraktometra. Ovako dobijen difraktogram ili dijagram praha, služi za identifikaciju kristalne materije. Difraktogram se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Položaj pika se definiše uglom  $2\theta$  i zavisi od talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja. Pomoću Bragove jednačine  $n\lambda=2d\sin\theta$ , može se izračunati međupljosno rastojanje  $d$ , čije vrednosti ostaju jednake u svim slučajevima, jer zavise isključivo od strukture ispitivanog kristalnog materijala [63].

Kvalitativna analiza faznog sastava dobijenog bizmut ferita je urađena metodom difrakcije rendgenskih zraka (XRD) na Rigaku ULTIMA IV XRPD difraktometru, korišćenjem zračenja  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ), nastalo u rendgenskoj cevi pri struji od 20 mA i naponu od 35 kV. Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljeni su u intervalu od  $20$  do  $80^\circ 2\theta$ , sa korakom od  $0,02^\circ \theta$  i vremenom zadržavanja  $0,5$  s po koraku za potrebe identifikacije faza, odnosno brzinom od  $5$  s za potrebe utičnjavanja Ritveldovom metodom. Identifikacija kristalnih faza u uzorku obavljena je pomoću kompjuterskog programa Search/ Match [64] PDF (Powder Diffraction File) kartice koje objavljuje Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)- International Centre for Diffraction Data (ICDD) [65]. Ritveldova analiza ispitivanog uzorka urađena je pomoću kompjuterskog programa FullProf [66].

#### ***4.3.2. Procedura utičnjavanja rendgenskih dijagrama praha Ritveldovom metodom***

Ritveldova metoda zasnovana je na računskoj analizi spektra difrakcije praškastih uzoraka. Kod Ritveldove metode utičnjava se pretpostavljeni strukturni model, uzimajući u obzir ne samo karakteristike ispitivanog uzorka, nego i karakteristike mernog uređaja [67]. Ritveldova metoda je metoda za utičnjavanje celog dijagrama praha. Ova metoda omogućava: višefazno utičnjavanje, kvantitativnu faznu analizu smeše, analizu širenja difrakcionih linija i određivanje mikrostrukturnih parametara, proučavanje faznih transformacija i utičnjavanje

magnetnih struktura. Karanovička rečnik Ritveldovom analizom dobijaju se strukturni podaci (raspored atoma, okupacioni faktori, parametri elementarne ćelije, termički parametri), kao i mikrostrukturni parametri (veličina kristalita i mikronaprezanje kristalita). Prilikom utičnjavanja kristalne strukture pomoću FULLPROF programskog paketa potrebno je da strukturni model bude poznat, tj. da se približno znaju parametri elementarne ćelije, koordinate atoma i prostorna grupa. Parametre koji se utičnjavaju možemo podeliti u tri grupe:

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

Osnovni nedostaci Ritveldove metode su:

- a) Trodimenzionalni difrakcioni podaci koji se mogu dobiti za monokristal ( $2\theta$ ,  $\omega$  i  $\chi$ ), sada su samo jednodimenzioni ( $2\theta$ );
- b) Nepravilnosti u strukturi i preferentna orijentacija mogu negativno da utiču na tačnost rezultata.

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

Za početni strukturni model utičnjavanja korišćena je struktura  $\text{BiFeO}_3$  iz reference [68]. Strukturna analiza je sprovedena upotrebom programa FullProf [66]. Podaci za utičnjavanje strukture se prikupljaju u opsegu  $20\text{--}90^\circ 2\theta$ , primenom koraka od  $0.02^\circ 2\theta$  i vremenom skeniranja od  $2^\circ/\text{min}$ . Na samom početku uneti su strukturni podaci iz literature, parametri jedinične ćelije, koordinate atoma, faktori zauzeća, početne vrednosti parametara koji se utičnjavaju (faktor skale, nulta tačka, temperaturni faktori, koeficijent polinoma bazne linije, parametri profilne funkcije, asimetrije). Korišćenjem istog standarda kojim je definisana instrumentalna funkcija ( $\text{CeO}_2$  žaren na  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ ), određena je nula brojača, čija vrednost nije utičnjavana, već je fiksirana na vrednost dobijenu utičnjavanjem standarda. Faktor skale je variran od početka do kraja utičnjavanja. Zatim je utičnjavana bazna linija do postizanja konvergencije. Za utičnjavanje bazne linije je upotrebljena metoda polinoma, zatim je u toku

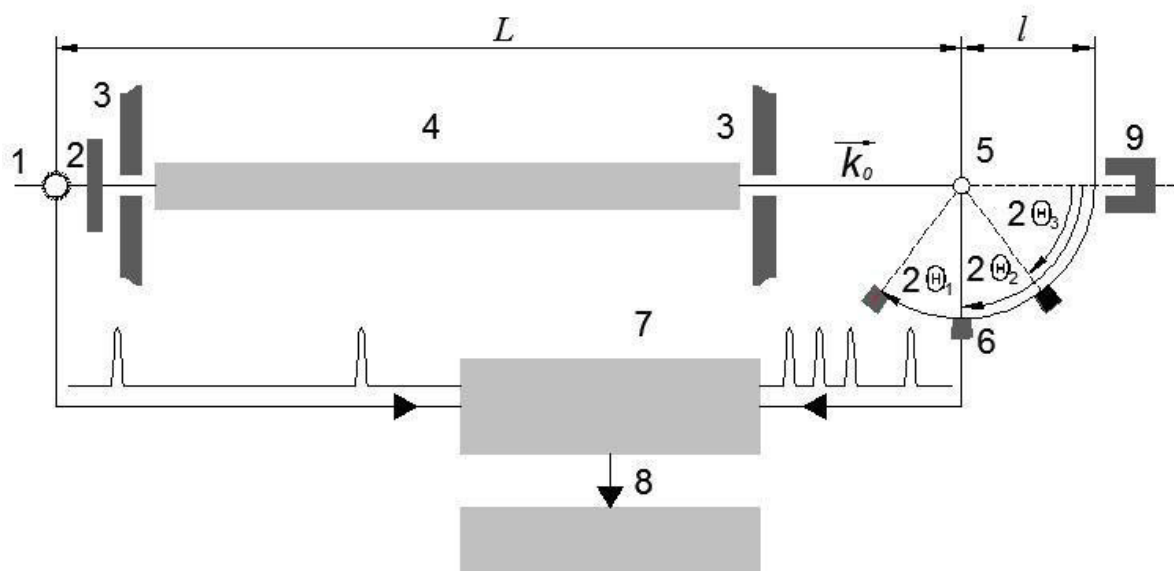


rada primenjena metoda linearne interpolacije kroz 12 tačaka. Zatim su u proces utučnjavanja uvedeni parametri jedinične ćelije, uz koje su postepeno varirani profilni parametri. Postepeno su utučnjavani parametri profilne funkcije, tako što su prvo utučnjavani parametri koji opisuju širinu na poluvisini pika počevši sa njihovim linearnim članom,  $W$ , zatim  $U$ , pa  $V$  do postizanja konvergencije. Zatim su uključeni parametri oblika profila, prvo  $\eta_0$ , a zatim  $i$ ,  $X$ , izotropni faktor pomeranja atoma koji je jednak za sve atome,  $B_0$ , parametri asimetrije do postizanja konvergencije. Na osnovu nominalnog sastava su izračunate početne vrednosti faktora zauzeća strukturnog modela. Na kraju su utučnjene koordinate i faktori zauzeća, bez pojave velike korelacije. Za proveru tačnosti utučnjavanja koriste se  $R$ - faktori slaganja, pri čemu je potrebno da na kraju utučnjavanja imaju što je moguće manje vrednosti. Kada je utučnjavanje završeno pristupilo se računanju mikrostrukturnih parametara. Iz tog razloga je profilna funkcija promenjena iz funkcije pseudo - Fojkt u funkciju Tomson-Koks-Hastings- pseudo -Fojkt [69].

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

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

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



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

U aktivnoj zoni nuklearnog reaktora proizvodi se kratkovremenski „impuls” neutron. Taj neutronske „impuls” se karakteriše nekim vremenskim trajanjem  $\Delta t$ . Ovako obrazovani

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

Za neutrone važi sledeća De Brojeva relacija:

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

gde je  $m$  – masa neutrona,  $v$  – njegova brzina,  $\lambda$  – talasna dužina i  $h$  - Plankova konstanta.

Odatle imamo:

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

Sa druge strane:

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

gde je  $t$  vreme preleta.

Na taj način za  $\lambda$  dobijamo:

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

Za fiksno  $\theta_0$  i neko  $\lambda$  ostvariće se pozitivna interferencija od sistema pozitivnih kristalografskih ravni određene milerovim indeksima  $(h \ k \ l)$ , tj. za međuravansko rastojanje  $d_{hkl}$  ostvariće se Bragov uslov:

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

Na taj način dobijamo da je u našem slučaju:

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

(u našem eksperimentu  $2\theta_0$  je bilo  $90^\circ$  pa je  $\sin \theta_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ ).

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

Interval talasnih dužina koji se koristi na TOF – difraktometrima može biti veoma širok. Obično je to  $0,9 - 8 \text{ \AA}$ , mada u slučaju potrebe mogu koristiti talasne dužine  $0,5 - 20 \text{ \AA}$ , što omogućava da se za mali broj detektora pokrije široki dijapazon međuravanskih rastojanja.

Rezolucija TOF – difraktometra daje se formulom:

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

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

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

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

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

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

gde  $K$  - karakteriše geometriju eksperimenta, a takođe i niz drugih, u jednom eksperimentu, konstantnih faktora kao što su  $\lambda$ , zapremina uzorka, gustina itd.  $T_{hkl}$  – korekcija na apsorpciju koja zavisi od sastava i geometrije uzorka;  $P_{hkl}$  – faktor integralnosti (pri izračunavanju prahova  $P_{hkl} = \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta}$  za uzorke cilindrične forme i  $P_{hkl} = \frac{1}{\sin^2 2\theta}$  za pločaste uzorke;  $e^{-2W_{hkl}}$  –

temperaturski Debajev faktor;  $J_{hkl}$ - faktor multipliciteta kristalografskih ravni (h k l);  $F_{hkl}$  – strukturni faktor koji za nuklearno rasejanje iznosi :

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

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

Strukturni faktor za magnetno rasejanje ima vrednost:

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

gde je vektor  $\overrightarrow{M_H}$  određen uzajamnom orijentacijom jediničnog vektora rasejanja  $\overrightarrow{e_{hkl}} = \frac{\vec{k}-\vec{k}_0}{|\vec{k}-\vec{k}_0|}$

i magnetnog momenta j-tog jona  $\overrightarrow{m_j}$ :

$$\overrightarrow{M_H} = \overrightarrow{m_j} - (\overrightarrow{e_{hkl}} \cdot \overrightarrow{m_j}) \cdot \overrightarrow{e_{hkl}} \quad (4.3.11.)$$

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

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

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

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

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

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

- Karakter magnetnog uređenja (određeni tip magnetne strukture dovodi do gašenja refleksija pri određenim hkl, tj.  $F_{hkl} = 0$ );
- Veličinu efektivnih magnetnih momenata atoma;
- Orijentaciju magnetnih momenata atoma u odnosu na kristalografske ose;
- Prostornu raspodelu magnetnoaktivnih elektrona

#### ***4.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija***

Skenirajuća elektronska mikroskopija, SEM, omogućava ispitivanje ispitivanje finih detalja strukture na mikroskopskom nivou, morfologiju uzorka kao i semikvantitativno određivanje hemijskog sastava materijala. U elektronskom mikroskopu slika nastaje skeniranjem površine uzorka, pomoću dobro fokusiranog elektronskog snopa visoke energije. Usled interakcije upadnih elektrona sa elektronima u uzorku, proizvode se sekundarni elektroni, unatrag rasejani elektroni i karakteristični rendgenski zraci koji se mogu detektovati i koji sadže informacije o topografiji površine uzorka i njegovom sastavu [67]. Slika uzorka se može formirati od reflektovanih upadnih elektrona i od sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni su malih energija, 0-30 eV, koji dolaze sa dubine od najviše 5 nm i stoga slika formirana na osnovu sekundarnih elektrona predstavlja pravu sliku površine ispitivanog materijala. Kako su energije reflektovanih elektrona u najvećoj meri bliske energijama upadnih elektrona i mogu da potiču iz dubine 1-2  $\mu\text{m}$ , slika formirana pomoću njih reprezentuje donekle i dubinu uzorka. Slika se može formirati i pomoću karakterističnog x - zračenja, tako što se detektor podese da reaguje na određenu talasnu dužinu (određenog elementa), i dobijena slika predstavlja raspodelu odgovarajućih elemenata po površini [70]. Da bi se izbegla akumulacija naelektrisanja na površini uzorka, uzorci moraju biti električno provodljivi. Zbog toga se neprovodni uzorci često prevlače ultratankim premazom metala [67]. Podatke o hemijskom sastavu uzorka je moguće dobiti ukoliko je uređaj opremljen EDS dodatkom odnosno energetskim disperzionim rendgenskim spektrometrom.

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

#### ***4.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija***

Transmisiona elektronska mikroskopija, TEM je tehnika elektronske mikroskopije kod koje se elektronski snop propušta kroz uzorak. Usled interakcije elektrona pri prolasku kroz uzorak, formira se slika, pri čemu ona biva uvećana i fokusirana na neki ekran (fluorescentni ekran, sloj fotografskog filma, CCD kameru) [67]. Uzorak koji se posmatra transmisionom elektronskom mikroskopijom mora biti dovoljno transparentan za elektrone, tako da oni prolaskom ne gube primetan deo energije. Transparentnost uzorka zavisi od energije elektrona

i od atomskog broja atoma uzorka. Transmisiona elektronska mikroskopija se primenjuje u cilju ispitivanja veličina čestica njihove aglomeracije kao i strukturnih karakteristika proučavanjem digitalnih snimaka uzorka. Ako postoji mogućnost programiranog šetanja elektronskog snopa (skanovanja) u cilju posmatranja određene površine objekta, radi se o skanjućem transmisionom elektronskom mikroskopu – STEM. Mikroskopija sa elektronskim snopovima visokih energija, odnosno maksimalnom moći razlaganja naziva se visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) [70].

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

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

#### ***4.3.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom***

Najčešće primenjivana spektroskopska tehnika za karakterizaciju neorganskih i organskih materijala je infracrvena spektroskopija (IC). S obzirom da je poznato da različite funkcionalne grupe apsorbiraju različite frekvencije IC zračenja, osnovni cilj IC spektroskopije sastoji se u detekciji hemijskih funkcionalnih grupa u materijalu [67]. IC spektroskopija je nedestruktivna metoda i relativno lako se mogu dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja. IC spektar se dobija propuštanjem snopa infracrvene svetlosti kroz uzorak. Infracrveni spektrometri sa Furijeovom transformacijom ne daju neposredno spektar već interferogram koji se potom Furijeovom transformacijom prevodi u uobičajeni oblik spektra. Ovaj tip spektrometra koristi interferometre, uglavnom Majkelsonov. FTIR spektrometri se koriste u celoj IC oblasti ali su naročito pogodni za registrovanje spektara u oblasti od 400 do 10 cm<sup>-1</sup> koja je inače problematična za analizu zbog slabog intenziteta. FTIR metoda pokazuje određene prednosti nad standardnom IR spektroskopijom kao što su:

- Velika brzina snimanja spektra;
- Velika moć razlaganja;
- Velika osetljivost;
- Veći odnos signala i šuma.

Struktura  $\text{BiFeO}_3$ , ispitivana je infrarvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Uzorci su dispergovani pomoću tehnike KBr pastile, a spektri su snimani na instrumentu Thermo Fisher Scientific Nicolet™ iS™ 50 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, USA) spektrometru. Tableta za merenje je pripremljena mešanjem oko 0,2 mg uzorka i 80 mg KBr. Snimanje je izvršeno sa rezolucijom od  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Nakon snimanja je automatski korigovana bazna linija i izvršeno atmosfersko uklanjanje šuma.

#### **4.3.7. Ramanska spektroskopija**

Ramanska spektroskopija je metoda vibracione spektroskopije i primenjuje se u cilju karakterizacije vibracijskih svojstava kristalnih nanomaterijala. Ramanska spektroskopija se zasniva na efektu neelastičnog rasejanja svetlosti na molekulima ili atomima u kristalnoj rešetki, pri čemu dolazi do promene polarizabilnosti molekula tj. susceptibilnosti kristala [71].

Osnov ramanske spektroskopije predstavlja Ramanov efekat, koji predstavlja fenomen rasejavanja zračenja na molekulima supstancije uz promenu frekvencije. Za otkriće ovog efekta indijski fizičar Raman je 1930. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku.

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

- Nema pripreme uzorka ili je vrlo jednostavna;
- Uspešno ispitivanje vodenih rastvora;
- Vodena para i  $\text{CO}_2$  veoma slabo rasejavaju svetlost- nije potrebno prođuvavanje drugim gasovima;
- Mogu se koristiti ćelije od stakla, nisu neophodni prozori od specifičnog materijala: KBr, NaCl i drugi, kao u IC spektroskopiji;
- Kako se ispituju normalne vibracije može se odrediti struktura analita na osnovu ramanskih spektara;
- Trake u spektru su uže, a viši tonovi i frekvencije zbira i razlike su uglavnom slabog intenziteta;
- Koristi se oblast od  $10\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  pa se mogu analizirati i neorganski i organski uzorci;
- Mogu se ispitivati simetrične vibracije koje su neaktivne u IC spektrima.

Budući da su vibracije kristalne rešetke veoma osjetljive na interakcije najbližih suseda, ovom metodom mogu se detektovati lokalno atomsko uređenje i kratkodometno uređenje u nanosistemima, odnosno kristalna struktura i kvalitet materijala. Ramanska spektroskopija se najčešće koristi u hemiji, jer su vibracione informacije specifične za hemijsku vezu i simetriju molekula. Zbog toga, ramanska spektroskopija ima ulogu „otiska prsta“ u identifikaciji molekula. U nanotehnologiji, ramanska spektroskopija može da se koristi za analizu nanožica radi boljeg razumevanja njihovog sastava i strukture. Takođe, se može koristiti da se ispita hemijski sastav istorijskih dokumenata i time doprinese znanju socijalnih i ekonomskih uslova vezanih za vreme kada su ti dokumenti nastali [67].

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

#### ***4.3.8. Elektron paramagnetna rezonanca***

Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR), takođe poznata kao elektronska spinska rezonancija (ESR) je metoda koja se koristi za proučavanje materijala sa nesparenim elektronima. Spektri elektronsko paramagnetne rezonancije (EPR) nastaju prelazima između magnetnih spinskih nivoa elektrona. Ovi prelazi se indukuju apsorpcijom mikrotalasnog zračenja kada se molekuli, koji sadrže nesparene elektrone, nalaze u spoljašnjem magnetnom polju. Princip EPR metode sličan je principu NMR metode. Razlika se javlja u vrednostima veličina koje su od značaja za pojavu spektra. Prvenstveno, magnetni moment spina elektrona koji je, zbog male mase elektrona, mnogo veći od magnetnog momenta spina jezgra. Kao posledica toga javlja se mnogo veća energija interakcije sa spoljašnjim magnetnim poljem zbog čega se spektri EPR javljaju u MT oblasti [72]. EPR spektroskopija koristi se u različitim granama biologije, hemije, fizike, za detekciju i identifikaciju slobodnih radikala i paramagnetnih F-centara ( F-centar je tip kristalografskog defekta kod koga su anjonske vakancije popunjene sa jednim ili više elektrona, zavisno od naelektrisanja nedostajućeg jona u kristalu) [67]. Hemijski sistemi koji se proučavaju pomoću EPR spektroskopije su polimeri, katalizatori, gume, dugo živeći intermedijeri slobodnih radikala, ugljenik nastao procesom pirolize i hemijski kompleksi sa prelaznim metalima [67].

Za merenje elektron paramagnetne rezonance uzorka korišćen je X-band Magnetech MS300 (Magnetech GmbH, Germany) spektrometar koji radi na frekvenciji od 9,5 GHz.



Mikrotalasna snaga 3,16 mW , sa amplitudom modulacije od 0,1 mT. Magnettech g-faktor ZnS: Mn je korišćen kao referentni standard.

#### 4.3.9. Magnetometar sa vibrirajućim uzorkom

Za merenje magnetnih osobina korišćen je magnetometar sa vibrirajućim uzorkom (*vibrating sample magnetometer-VSM*, 7397 Lake Shore). Rad magnetometra sa vibrirajućim uzorkom zasniva se na indukciji napona u solenoid usled oscilatornog kretanja magnetnog uzorka unutar njega [73]. Uređaj je otkriven 1959 godine od strane Simon Fonera [74]. Ova tehnika je manje osetljiva od SQUID magnetometrije. Uzorak je meren na sobnoj temperaturi u magnetnom polju od 15 kOe.

#### 4.3.10. Spektroskopska elipsometrija

Spektroskopska elipsometrija predstavlja optičku tehniku koja meri promenu stanja polarizacije upadne svetlosti nakon refleksije na uzorku ili transmisije kroz njega. [75,76]. Do promene polarizacije dolazi usled interakcije svetlosti sa uzorkom, pri čemu ona u opštem slučaju prelazi u eliptično polarizovanu svetlost, odakle i potiče naziv za ovu tehniku, elipsometrija. Elipsometrijskim merenjima moguće je ispitivanje optičkih svojstava različitih vrsta materijala (izolatori, poluprovodnici, metali, superprovodnici, nanomaterijali itd) kao i određivanje osnovnih optičkih konstanti (indeks prelamanja, koeficijent ekstinkcije, koeficijent apsorpcije, dielektrična funkcija, optička provodljivost, energetski procep), a moguće je odrediti i fizičku strukturu posmatranog materijala. Spektroskopska elipsometrija predstavlja nedestruktivnu i bezkontaktnu tehniku koja radi u različitim ambijentalnim uslovima i omogućava kompletnu karakterizaciju materijala [71].

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

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

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

Merenje pseudodielektrične funkcije omogućava određivanje koeficijenta  $k$  za  $\text{BiFeO}_3$  prah, što je prikazano na slici 5.9. (unutrašnja slika). Za analizu rezultata elipsometrijskih merenja koriste se različiti numerički modeli, pomoću kojih se može odrediti energijski procep ispitivanog materijala. Neki od modela koji se koriste su: Taucov (Tauc), Tauc-Lorencov (Tauc – Lorentz), Kodi-Lorencov (Cody-Lorentz)) aproksimacija harmonijskim oscilatorom (HOA, engl. „harmonic oscillator model”) ili funkcija dielektričnog modela (MDF, engl. „model dielectric function”) [77,78]. Na osnovu optičkih svojstava ispitivanog materijala vrši se izbor odgovarajućeg modela. Za ispitivanje optičkih osobina bizmut ferita korišćen je Taucov model [78]. Zavisnost direktnog energetskog procepa od energije fotona data je izrazom:

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

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

Elipsometrijski spektri dobijeni su pomoću SOPRA GES-5 elipsometra sa mogućnošću promene upadnog ugla. On radi u osnovnoj konfiguraciji sa rotirajućim polarizatorom. Kao izvor svetlosti korišćena je ksenonska lampa. Spektar bizmut ferita sniman je u opsegu od 1,5 do 3,5 eV, sa upadnim uglom  $\theta_i = 65^\circ$ .

#### 4.3.11. SQUID magnetometar

Magnetna merenja su urađena na uređaju Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometar. SQUID magnetometar radi na principu merenja magnetnog fluksa koji prolazi kroz superprovodni prsten koji sadrži Džozefsonov spoj i zbog svoje velike osetljivosti je jedan od standardnih uređaja za merenje magnetizacije, susceptibilnosti ili magnetnog polja [73]. DC magnetna merenja su vršena u funkciji temperature ( $T=5-300\text{K}$ ) u magnetnom polju od 100 Oe. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja merena je na temperaturi od 5 do 300 K u polju od 50 kOe. Magnetne osobine uzorka  $\text{BiFeO}_3$  najpre su ispitivane na osnovu eksperimentalno određene temperaturske zavisnosti magnetizacije uzorka. Praćenje temperaturske zavisnosti magnetizacije je vršeno u dva režima u odnosu na primenjeno magnetno polje. U prvom slučaju uzorak je hlađen do 5 K bez polja, tzv. ZFC režim (*zero field cooled*), a zatim je magnetizacija

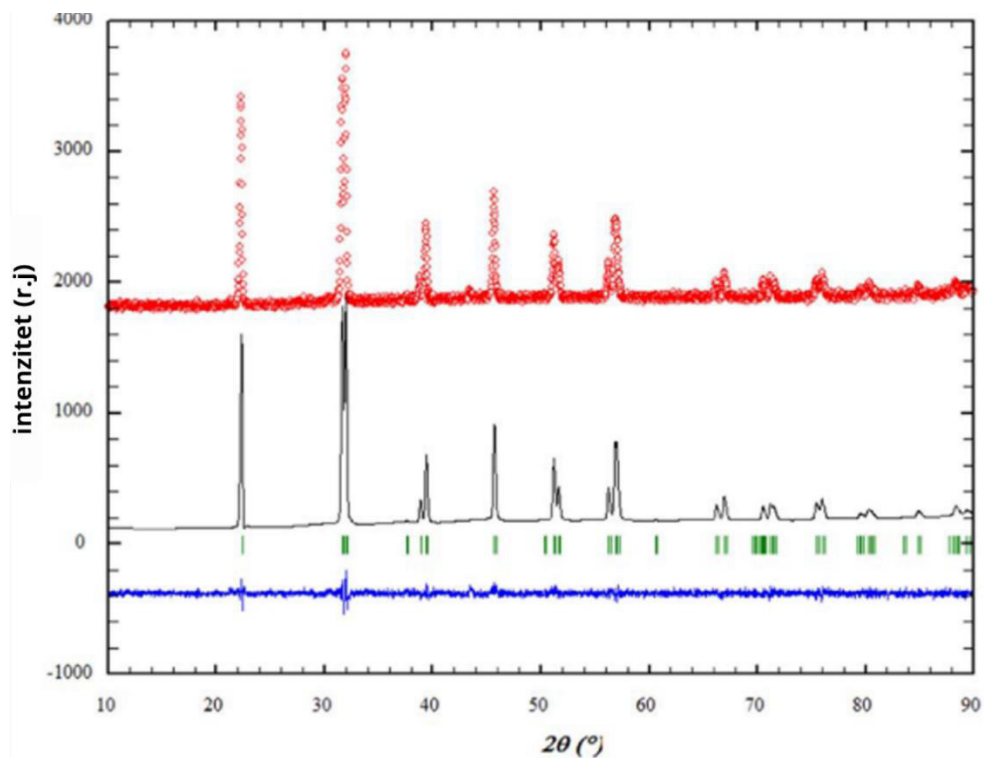
merena pri zagrevanju uzorka do temperature od 300 K u prisustvu magnetnog polja. U drugom slučaju se uzorak hladi u prisustvu magnetnog polja od sobne temperature do temperature od 5 K i meri se magnetizacija pri zagrevanju do 300 K u istom magnetnom polju tzv. FC režim (*field cooled*) (slika 5.12).

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Rezultati i diskusija eksperimentalnih metoda za karakterizaciju materijala

#### 5.1.1. Rendgenska difraktometrija praha i Ritveldova strukturna i mikrostrukturna analiza $\text{BiFeO}_3$

Ritveldova metoda utučnjavanja primenjena je na sintetisani bizmut ferit. Kao polazni polazni strukturni model korišćeni su podaci objavljeni od strane Palewicz [79]. Na slici 5.1. prikazan je Ritveldov dijagram bizmut ferita nakon završene procedure utučnjavanja. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se svi difrakcioni maksimumi mogu pripisati monofaznom romboedarskom  $\text{BiFeO}_3$  koji kristališe u prostornoj grupi  $R3c$  (br. 161). Parametri jedinične ćelije bizmut ferita i pozicije atoma, koordinacionih brojeva  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  kao i Bi-O i Fe-O udaljenost su date u tabeli 5.1. Utačnjena struktura i mikrostrukturni parametri pokazuju da je veličina kristalita nanometarskih dimenzija, od oko 30 nm. Vrednosti koje su dobijene za R faktor su dobar pokazatelj za ispravno sprovedeno utučnjavanje što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima, gde je ova ravnotežna faza nazvana  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$  [76,79,80-84].

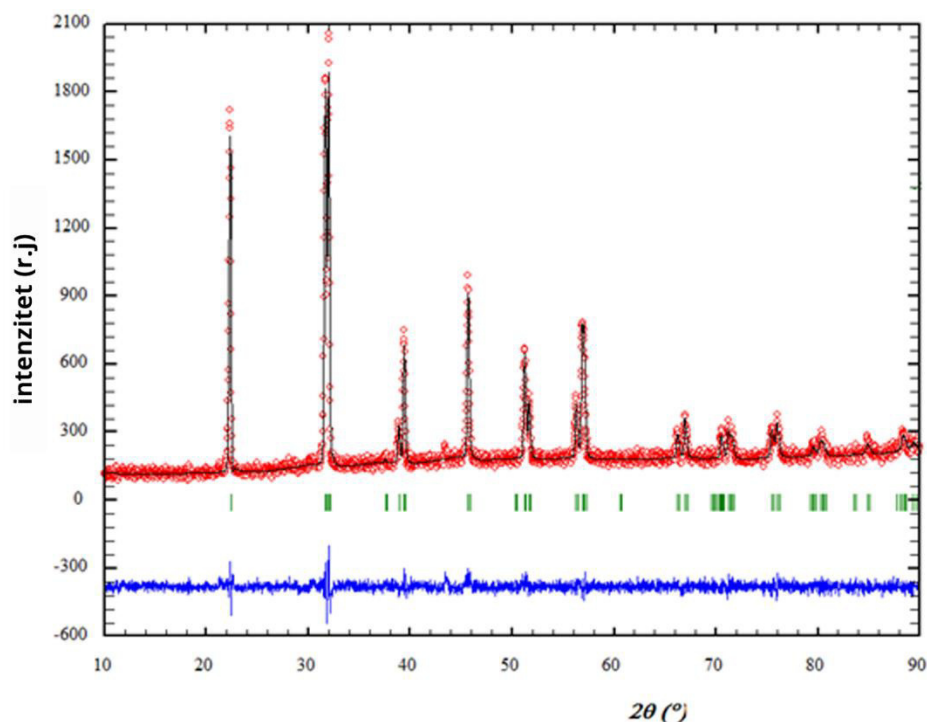


Slika 5.1. Rendgenski difraktogram  $\text{BiFeO}_3$  nakon utučnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija

Tabela 5.1. Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i pozicije atoma  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$ , strukturni i mikrostrukturni parametri bizmut ferita dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utučnjavanja Ritveldovom metodom.  $\text{Bi}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  kordinacioni broj i Bi-O i Fe-O udaljenost u  $\text{BiFeO}_3$ .

Strukturni parametri		Vrednost			
Prostorna grupa		$R3c$ (no.161)			
Parametri ćelije		$a = b = 5.5870$ (7) Å			
		$c = 13.8898$ (2) Å			
		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			
Veličina kristalita (nm)		29.3			
Mikronaprezanja (%)		0.25			
Faktori slaganja		$R_{wp} = 7.08$			
		$R_p = 5.5$			
		$R_{exp} = 5.55$			
		$\chi^2 = 1.6273$			
Element	x	y	z	Okupacije	Temperaturni faktor
Bi	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	1.024
Fe	0.0000	0.0000	0.221(4)	1.000	0.658
O	0.447(3)	0.018(3)	0.953(6)	1.000	1.042
Modifikacija	Prostorna grupa	Udaljenost Bi-O	$\text{Bi}^{3+}$ KB i srednje rastojanje	Udaljenost Fe-O	$\text{Fe}^{3+}$ KB i srednje rastojanje
$\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$	$R3c$	3 x 2,339(1) 3 x 2,433(2)	6 2,386(2)	3 x 1,967(1) 3 x 2,0937(1)	6 2,0302(2)

Na slici 5.2. je dat XRD difraktogram sa karakterističnim difrakcionim maksimumima za  $\text{BiFeO}_3$  sintetisan hidrotermalnom metodom sa 8M KOH, zagrevan na temperaturi od  $T=800^\circ\text{C}$  2 sata. Rezultati Ritveldovog utučnjavanja za sve posmatrane sisteme su dati u tabeli 5.2.



Slika 5.2. Rendgenski difraktogram BiFeO<sub>3</sub> na 800 °C nakon utajčnjavanja Ritveldovom metodom: crvena linija- eksperimentalni difrakcioni podaci; crna linija- izračunate vrednosti; plava linija razlika; vertikalne linije - položaji Bragovih refleksija.

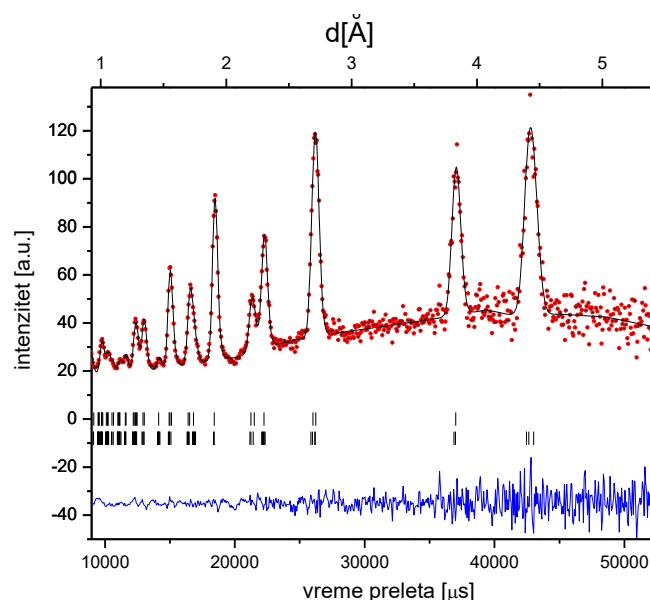
Tabela 5 2. Prostorna grupa, parametri jedinične ćelije i veličina kristalita BiFeO<sub>3</sub> i BiFeO<sub>3</sub> na 800 °C dobijeni na osnovu difrakcije x-zračenja na bizmut feritu i posle utajčnjavanja Ritveldovom metodom [85].

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

### 5.1.2. Neutronska difrakcija – Metod vremena preleta (TOF metod)

Za analizu difrakcionih podataka dobijenih sa TOF eksperimenta na polikristalnom uzorku BiFeO<sub>3</sub> korišćen je Ritveldov metod utajčnjavanja kristalne i magnetne strukture koji je izveden pomoću programa FULLPROF [86].

$\text{BiFeO}_3$  je razmatran kao dvofazni sistem kod kojeg jedna faza predstavlja njegovu kristalnu, a druga magnetnu strukturu. „Kristalna faza“ je utačnjena u 161. romboedarskoj prostornoj grupi  $R3c$  sa heksaedarskom elementarnom ćelijom (tzv. setovanje sa heksagonalnim osama). Za utačnjavanje „magnetne faze“ korišćena je ista elementarna ćelija i tokom utačnjavanja svi strukturni parametri (frakcione koordinate, parametri ćelije, okupacije, ...) za kristalnu i magnetnu fazu bili su vezani i identični. Potrebno je napomenuti da se u strukturnom motivu magnetne faze nalazio samo Fe – jon kao jedini magnetni jon u  $\text{BiFeO}_3$ ). Za generisanje  $(h\ k\ l)$  refleksija magnetne faze korišćena je prostorna grupa P-1. Ovo se obično radi da bi se obezbedilo uračunavanje svih potencijalno mogućih refleksija za različita magnetna uređenja. Na slici 5.3. je prikazan difraktogram bizmut ferita nakon Utačnjavanja Ritveldovom metodom.



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

Analiza difraktograma kao i strukturno utačnjavanje pokazali su da je ispitivan prah bizmut ferita monofazan i da kristališe u prostornoj grupi  $R3c$  što se slaže sa rezultatima rendgenske difrakcije. Magnetna struktura bizmut ima antiferomagnetno uređenje G-tipa na to ukazuje prisustvo čistog magnetnog pika na oko  $4,5 \text{ \AA}$ . Naši rezultati su u saglasnosti sa rezultatima iz literature [87,88]. Frakcione koordinate jona prisutnih u elementarnoj ćeliji i odgovarajuća projekcija u tim položajima dati su u tabelama 5.3. i 5.4.

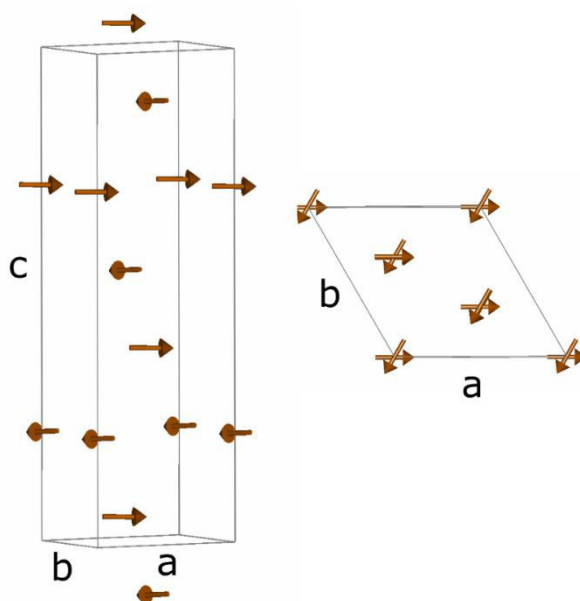
Tabela 5. 3. Frakcione koordinate prisutnih jona u elementarnoj ćeliji.

Element	x	y	z	Occ	B ( $\text{\AA}^2$ )
Bi	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	1	0.2
Fe	0.00000(0)	0.00000(0)	0.22080(0)	1	0.5
O	0.44600(0)	0.01740(0)	0.95170(0)	3	1.0

Tabela 5. 4. Frakcione koordinate i odgovarajuća projekcija magnetnih momenata u tim pozicijama

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

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

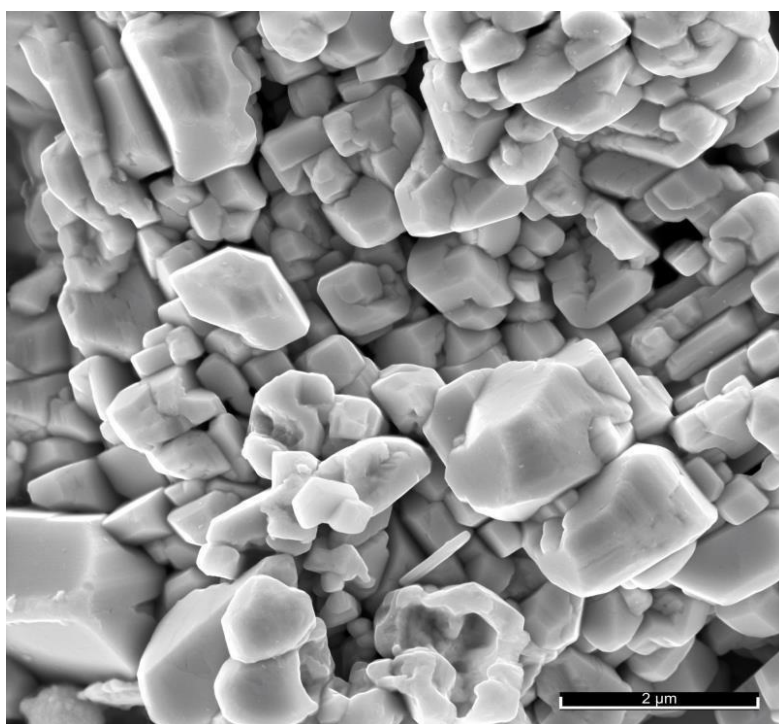


Slika 5.4. Uređenje magnetnih momenata Fe – jona



### 5.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Efekat termičkog tretmana na morfologiju  $\text{BiFeO}_3$  sintetisanog postupkom hidrotermalne sinteze analiziran je skenirajućim elektronskim mikroskopom. Na slici 5.5. je prikazan snimak površine uzorka  $\text{BiFeO}_3$  sintetisanog na temperaturi od 200 °C. Sa slike se može videti da sintetisani prah sadrži čestice pravilnog poliedarskog oblika veličina čestica oko 300 nm. Eksperimentalna metoda koja je odabrana za sintezu materijala dovela je do aglomeracije praha. Na slici 5.5. mogu da se zapaze i čestice pravilnog kubičnog oblika. Rast velikih kubičnih zrna (donji desni ugao u okviru SEM - slike na slici 5.5.) se obično javlja pri hidrotermalnoj metodi sinteze [89]. Na slici 5.5. se ne vidi prisustvo izduženih i kružnih čestica, tako da se može pretpostaviti da je energija koja se predaje sistemu sasvim dovoljna za pravilan rast BFO faze. Stoga se može zaključiti da u toku sinteze  $\text{BiFeO}_3$ , temperatura koja se prati i održava u sistemu ne dovodi do narušavanja ravnoteže u sistemu.



Slika 5.5. SEM mikrografija  $\text{BiFeO}_3$  sintetisanog sa 8M KOH na 200 °C

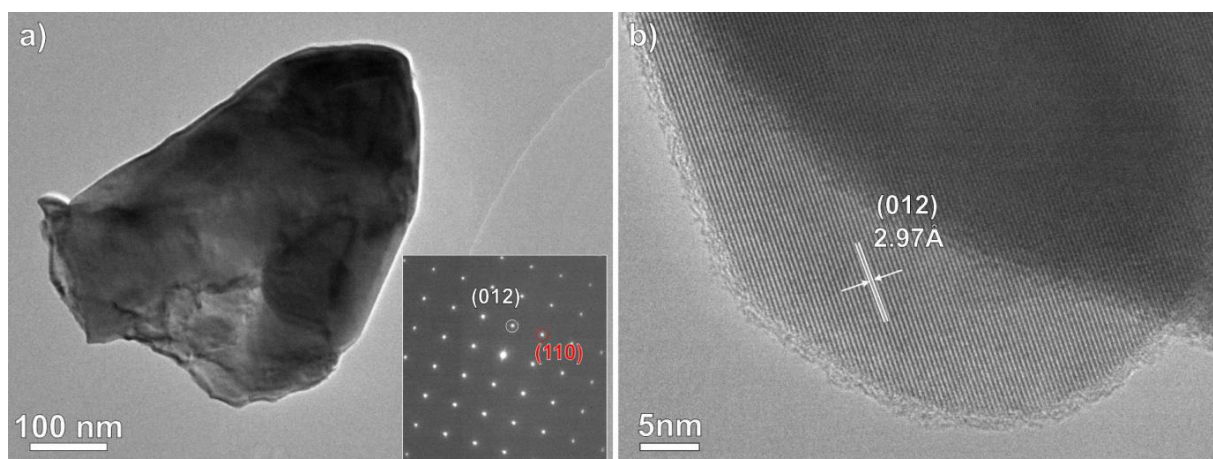
### 5.1.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Veličina dobijenog  $\text{BiFeO}_3$  ispitivana je pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). TEM slika praha prikazana je na slici 5.6. Takođe je urađena i elektronska difrakcija sa odabrane površine. Ovom metodom je dobijena šema elektronske difrakcije sa odabrane površine (“*Selected Area Electron Diffraction - SAED*”) jednog zrna.

Ova analiza je ukazala na prisustvo jasnih difrakcionih tačaka koje su tipične za monokristale (prilog na slici 5.6. a).

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

Treba napomenuti da su refleksije na elektronskoj difrakciji na odabranoj površini uzorka jasno definisane i odgovaraju romboedarskoj strukturi  $\text{BiFeO}_3$ . Ovi rezultati se dobro slažu sa rezultatima dobijenim za nanočestični  $\text{BiFeO}_3$ , dobijen “mokrom hemijskom tehnikom” [90,91]. HRTEM slika (slika 5.6. (b)) pokazuje monokliničnu prirodu čestica i postojanje “twin stacking faults-a” (strukturni nedostaci kod dvoslojnog nakupljanja atoma – defekt “nabora”) u sintetizovanom nanočestičnom uzorku. Identifikovanje kristalografske greške “nabora” može povećati magnetne osobine ispitivanih čestica. Može se reći da je pojava greške “nabora” odgovorna za relaksaciju naprezanja rešetke u slučaju finih čestica, pa na taj način utiče na magnetno-elastičnu energiju. Upotrebom više radne temperature mogu se dobiti veća zrna i samim tim oštrije monokristalne SAED slike, kao što je prikazano na slici 5.6. a.



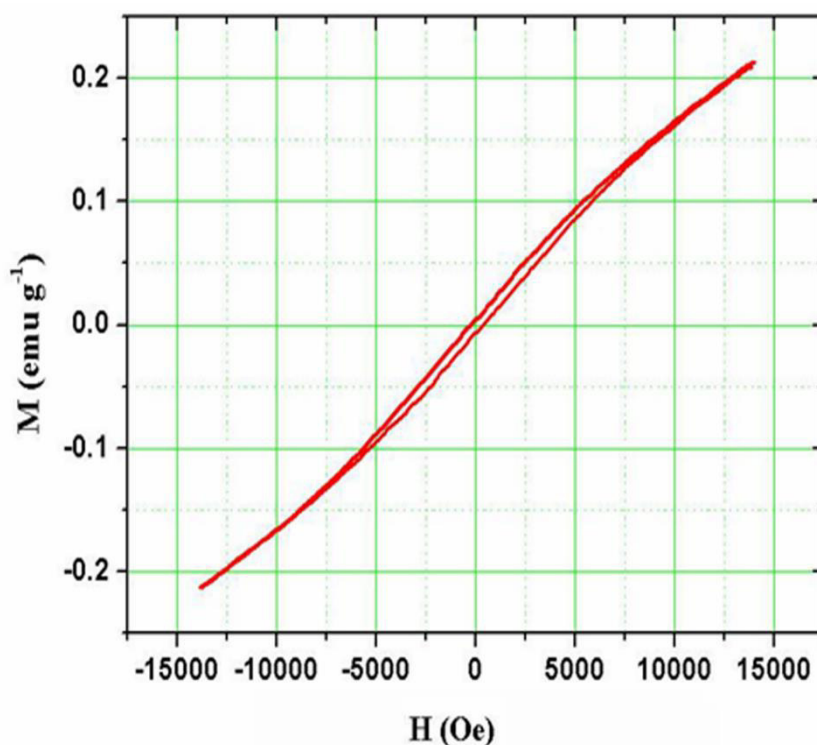
Slika 5.6. TEM mikrografi  $\text{BiFeO}_3$  (prilog- SAED jednog zrna (a) i HRTEM slika sa karakterističnim d-rastojanjem (b))

#### 5.1.5. VSM analiza

Na slici 5.7. prikazana je histerezisna kriva (M-H) za  $\text{BiFeO}_3$ , odnosno histerezis (“petlja”) magnetizacije u funkciji magnetnog polja. Histerezis koji je dobijen na sobnoj

temperaturi i pri primeni magnetnog polja od 15 kOe, pokazuje tipičano feromagnetno ponašanje. Uočena “petlja” pokazuje normalnu (“konačnu”) magnetizaciju sa aktuelnim magnetnim poljem prećenu vertikalnom asimetrijom i vidljivom magnetizacijom zasićenja. Ovakvo ponašanje može biti rezultat uniformne raspodele veličine čestica, kao i naprezanja kristalne rešetke izazvanog prisustvom velikog broja površinskih atoma malih radijusa. Histerezisna (M-H) kriva pokazuje magnetno ponašanje monofaznog materijala i ona nije linearna, što je karakteristično za “rasuti” materijal. Magnetizacija bi trebalo da ima gotovo linearno ponašanje sa spoljašnjim magnetnim poljem na povišenoj temperaturi (oko 600° C), što bi značilo da je uzorak izgubio feromagnetno ponašanje. Ovaj fenomen bi se mogao očekivati u slučaju velikih kristala (> 62 nm) [92], pri čemu bi se histerezisna petlja izgubila. Ovakva situacija nije bila primećena u ispitivanom uzorku.

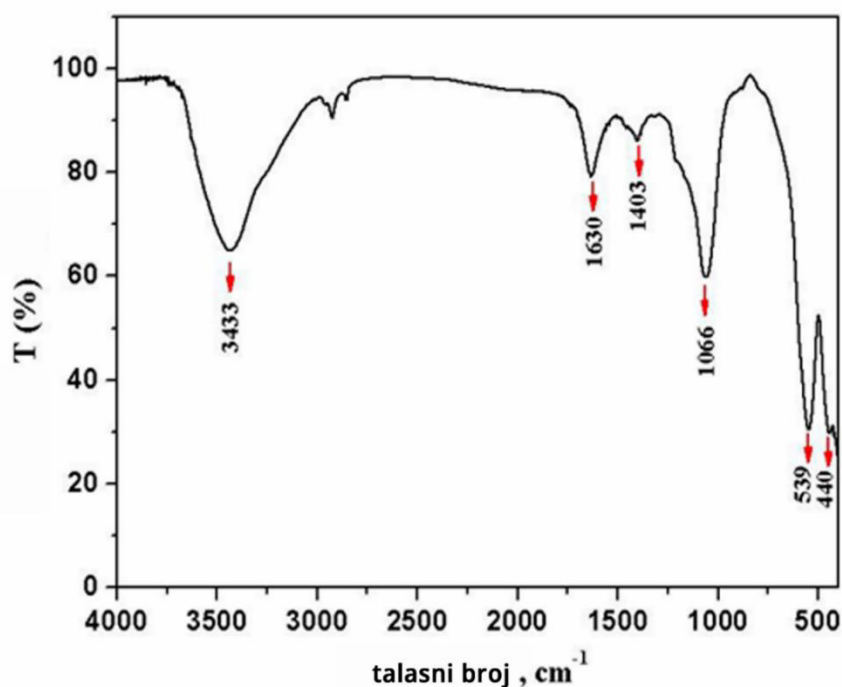
Iz literature je poznato da dodavanje magnetno aktivnog Tb<sup>3+</sup> jona (koji ima radijus manji od Bi<sup>3+</sup> jona) dovodi do pojave velike distorzije u kristalnoj strukturi, a što ima za posledicu potiskivanje spiralne spin modulacije u BiFeO<sub>3</sub>[93-94]. U tom slučaju cikloidni spin Tb<sup>3+</sup> biva narušen u strukturnoj transformaciji iz romboedarske u ortorombičnu strukturu. Treba napomenuti da nanočestice BiFeO<sub>3</sub> mogu biti modelovane superpozicijom jednog anti-feromagnetnog jezgra i prisutne feromagnetne površine. Kao rezultat toga, feromagnetizmu doprinosi povećanje nekompenzovane spinske površine u funkciji smanjenja veličine čestica.



Slika 5.7. VSM BiFeO<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi i magnetnom polju od 15 kOe

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

FTIR spektar  $\text{BiFeO}_3$  dobijenog hidrotermalnom reakcijom na temperaturi od  $200^\circ\text{C}$  je snimljen u oblasti od  $400$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  i prikazan je na slici 5.8. Trake koji se nalaze na  $440$  i  $539\text{ cm}^{-1}$  potiču od Fe-O istežućim vibracija i Fe-O savijajućim vibracija. Pojava ovih traka u FTIR spektru bizmut ferita potvrđuje prisustvo  $[\text{FeO}_6]$  oktaedara u perovskitima [95]. Traka koja se nalazi na  $1066\text{ cm}^{-1}$  može da se pripíše Bi-O vibraciji [96]. Široka traka u oblasti od  $3000$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  potiče od asimetričnih i simetričnih istežanja u slučaju  $\text{H}_2\text{O}$  kao i  $\text{OH}^-$  grupa, dok traka na  $1630\text{ cm}^{-1}$  odgovara savijajućoj vibraciji vode [97]. Traka na  $1403\text{ cm}^{-1}$  potiče od zaostalih nitrata u uzorku [98]. Pojava ovih traka u spektru bizmut ferita ukazuje na postojanje vode i zato je potrebno zagrijati uzorak da bi se voda eliminisala. Poznato je da hidrosilicija metalnog jona i de-protonizacija mogu biti ubrzani povećanjem temperature rastvora ili pak pritiska [99].



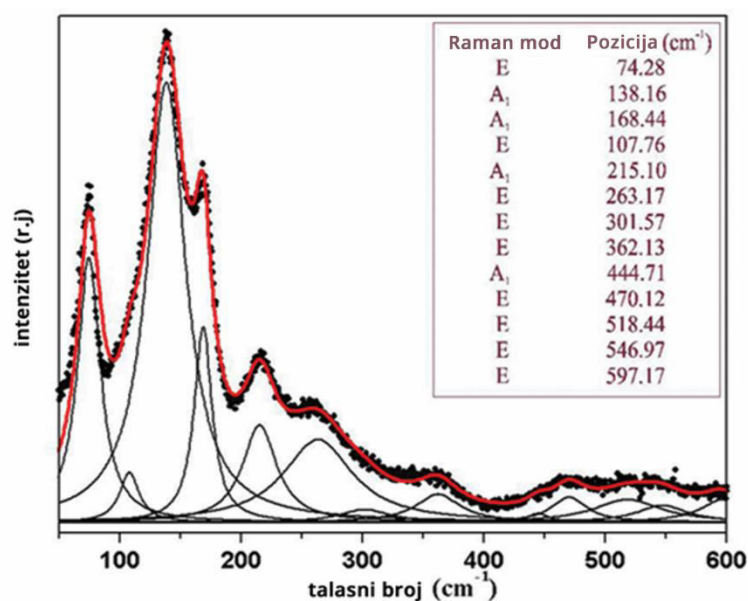
Slika 5.8. FTIR spektar  $\text{BiFeO}_3$  praša

### 5.1.6. Ramanska spektroskopija

Ramanski spektar je snimljen u spektralnom opsegu od  $50$  do  $600\text{ cm}^{-1}$ . Pozicije Ramanovih traka su “podešavane” Lorentz-ovim profilima, pozicije svakog Ramanovog “moda” su date u prilogu unutar slike 5.9. u desnom gornjem uglu. Pozicije Ramanovih “modova” su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [100]. Traka na  $138,16\text{ cm}^{-1}$

odgovara prvom normalnom modu  $A_1$  za romboedarski  $\text{BiFeO}_3$  sistem. Proračuni su pokazali da se najdominantnija konstantna sila za drugi  $A_2$  mod u  $\text{BiFeO}_3$  sistemu može da se pripiše  $\text{Bi-O}_1$  interakciji, sugerišući time na veću važnost  $\text{Bi-O}$  veze na optički model fonona u poređenju sa  $\text{Fe-O}$  vezom. Smanjenje intenziteta trake  $A_1$  na  $138,16 \text{ cm}^{-1}$  može biti pokazatelj suzbijanja doprinosa  $\text{Bi-O}_1$  vibracionog moda, što se može opisati većim učešćem magnetnih, fero-električnih i strukturnih parametara. Što je posledica distorzije kristalne rešetke u sintetisanom  $\text{BiFeO}_3$  sistemu. Smanjenje intenziteta trake na  $138,16 \text{ cm}^{-1}$  se poklapa sa pojavom spontane magnetizacije i izgledom histerezisa.

Određen je odnos intenziteta dve karakteristične trake: (na  $138,16 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_a$ ) i na  $168,44 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_b$ )) koje odgovaraju  $A_1$  modu. Utvrđeno je da opadajuće ponašanje u odnosima intenziteta  $I_{Aa} / I_{Bb}$  može biti tumačeno postojanjem čestica  $\text{BiFeO}_3$  manjih od  $62 \text{ nm}$ , što je u saglasnosti sa magnetnim osobinama sistema. Čestice  $\text{BiFeO}_3$  praha ( $< 62 \text{ nm}$ ) pokazuje značajan histerezis koji potiče od narušavanja helikoidnog rasporeda i nemogućnosti potpune rotacije spina duž anti-feromagnetne ose, što dovodi do porasta magnetizacije. U ramanskom spektru na slici 5.9. najintenzivnija je traka na  $74,28 \text{ cm}^{-1}$  (E-mod), koji potvrđuje FE (fero-električnu) prirodu  $\text{BiFeO}_3$  i povezan je sa “pokretljivošću”  $\text{Bi-O}$  koju kontroliše dielektrična konstanta [101]. Ramanova traka na  $74,28 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja jednu od najintenzivnijih traka i očekivalo bi se da se njen intenzitet menja sa promenom temperature. Međutim, ovaj nedostatak može ukazati na “sprezanje” feromagnetnih osobina i pobuđivanje spina pridruženog magnetnom cikloidu za sve čestice koje su manje od  $62 \text{ nm}$  [102].



Slika 5.9. Ramanski spektar  $\text{BiFeO}_3$  sintetisanog hidrotermalnom metodom (tačke) i spektar “podešen” korišćenjem Lorentz-ovog profila (linija); Pozicije Ramanovih modova su u prilogu unutar slike

Svih 13 Ramanskih modova u Ramanovom spektru mogu ispoljavati male razlike koje se odnose na njihove pozicije, u zavisnosti od veličine čestica, eventualnih promena u vezivanju kiseonika i prisutne strukturne neuređenosti [103,104].

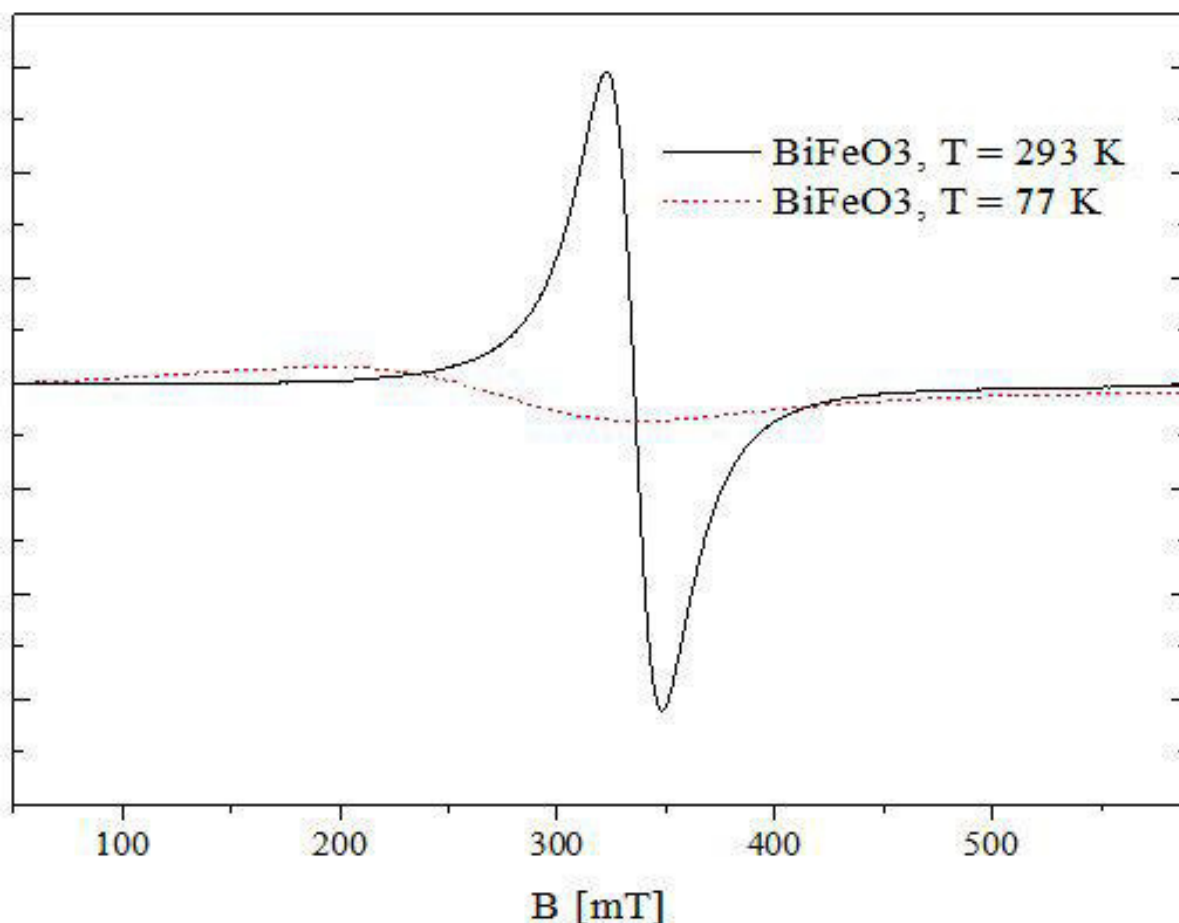
### 5.1.8. Elektron paramagnetna rezonanca (EPR)

EPR spektar BiFeO<sub>3</sub> praha na 77 i 293 K dat je na slici 5.10. Intenzitet EPR linije je veći i linija je znatno oštija na 293K, nego na 77K. Intenzitet EPR linije na sobnoj temperaturi ne pokazuje saturaciju sa porastom upotrebljenog polja, za razliku od EPR linije na LN temperaturi, koja ima saturaciju. Opadanje intenziteta i jačine rezonantnog polja, kao i povećanje širine linija sa opadanjem temperature je znak super-paramagnetnog ponašanja. Rezonantno polje je niže ( $g$ -vrednost je veća) na LN temperaturi zbog opadanja unutrašnjeg polja. Promena  $g$  vrednosti (imajući u vidu vrednosti povezane sa slobodnim elektronom,  $\Delta g = 0,47$ ) je proporcionalna izrazu  $(D/J) \cdot g$ , gde je  $D$  veličina Dzyaloshinskii-Moriya-onog vektora, dok  $J$  predstavlja konstantu.

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

stabilizacije perovskitne strukture, pri čemu se u  $\text{BiFeO}_3$  uzorku može proizvesti feromagnetizam na sobnoj temperaturi.

Metalni joni se mogu nasumično preraspodeliti preko oktaedarskog strukturnog rasporeda u centriranu kubičnu elementarnu ćeliju. Para-električna faza u  $\text{BiFeO}_3$  ne poprima kubičnu perovskitnu strukturu, a koja može poticati od razlika u energiji između tipične kubične strukture i ravnotežne fero-električne  $R3c$  strukture [105].

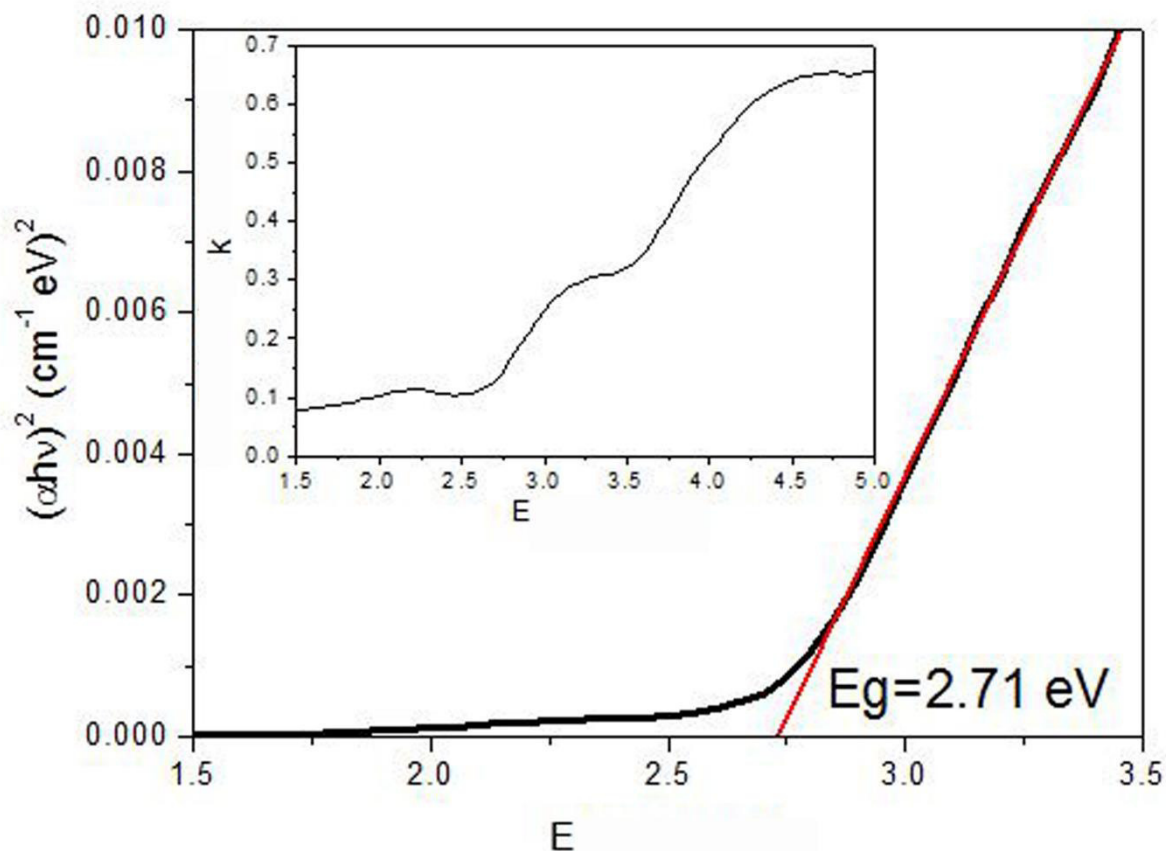


Slika 5.10. EPR spektar meren na  $T=293\text{ K}$  i  $T=77\text{ K}$

### 5.1.9. Elipsometrijska spektroskopija

Optička svojstva sintetisanog bizmut ferita proučavana su metodom spektroskopske elipsometrije. Literaturni podaci pokazuju da bizmut ferit ima energetski procep (“band gap”) oko  $2,77\text{ eV}$  [106]. Numeričko modelovanje eksperimentalnog spektra bizmut ferita na osnovu Taucovog modela dato je na slici 5.11. U cilju dobijanja energetskog procepa, korišćen je Taucov model. Na slici 5.11. je prikazan dijagram zavisnosti  $(\alpha E)^2$  od energije fotona, gde  $\alpha$  predstavlja apsorpcioni koeficijent ( $\alpha=4\pi k/\lambda$ ), dok je  $E$  - energija fotona. Linearnom ekstrapolacijom  $(\alpha E)^2$  u zavisnosti od nulte vrednosti apsorpcije dobija se vrednost energetskog

procepa, kao što je prikazano na slici 5.11. Dobijeni rezultat za energetski procep 2,71 eV se dobro slaže sa podacima iz literature [106].



Slika 5.11. Određivanje energetskog procepa  $\text{BiFeO}_3$ , na osnovu Taucovog modela. Unutar slike je prikazan koeficijent ( $n$ ,  $k$ ) bizmut ferita dobijenog primenom elipsometrije

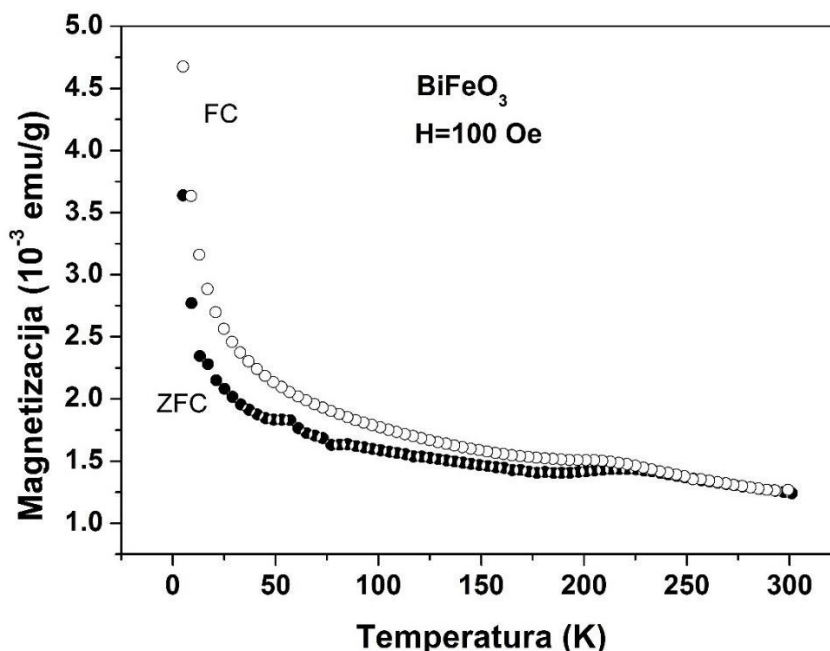
#### 5.1.10. SQUID analiza

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

Rezultati merenja su prikazani na slici 5.12. i mogu se videti dve krive, ZFC i FC, kao i da sistem na  $T_N = 220 \text{ K}$  pokazuje izraženi maksimum, koji se može pripisati faznom prelazu iz antiferomagneta u paramagnetik (Neel temperatura). Ova temperatura je zbog nanometrijskih dimenzija čestica znatno niža od temperature poznate za bulk uzorke ( $T_N = 651 \text{ K}$ ) [107]. Ispod Neel-ove temperature ZFC i FC krive su razdvojene i magnetizacija za obe naglo raste sa opadanjem temperature ispod 25K. Slično ponašanje je uočeno i kod drugih uzoraka bizmut ferita koji su dobijeni drugim metodama sinteze [108,109] i može se objasniti malim prisustvom paramagnetnih  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Ovi joni verovatno pripadaju maloj količini



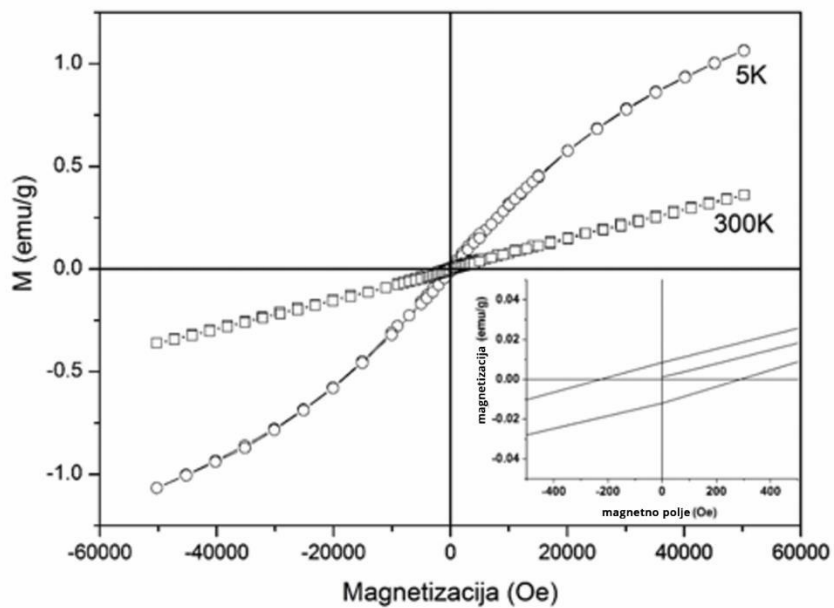
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  faze koja se formira u toku sinteze bizmut ferita. Na  $T=50$  K, ZFC kriva pokazuje maksimum, koji predstavlja prelaz u fazu super - spinskog stakla. Slično ponašanje je uočeno i kod dopiranih i nedopiranih nanočestica  $\text{BiFeO}_3$  [110].



Slika 5.12. Zavisnost magnetizacije od temperature za  $\text{BiFeO}_3$

Promena magnetizacije u funkciji magnetnog polja  $M(H)$  kriva na 5K i na 300K je prikazana na slici 5.13.  $M(H)$  kriva pokazuje slabo izražen histerezis, bez dostizanja saturacije do vrednosti jačine magnetnog polja od 5T, što je znak antiferomagnetnog ponašanja uzorka bizmut ferita. Međutim, malo koercitivno polje od oko 300 Oe, prikazano unutar slike 5.13. govori u prilog slabog feromagnetnog ponašanja bizmut ferita. Primećeno je da se ovaj feromagnetni doprinos javlja kod sitnijih čestica  $\text{BiFeO}_3$  koji pokazuje karakterističnu cikloidalno-spiralnu magnetnu strukturu [108, 111]. Ta struktura ima period dugodometnog uređenja magnetnih momenata od 62 nm, tako da sve čestice ispod ovih dimenzija imaju nekompenzovane magnetne momente, tj. mali feromagnetni doprinos.

Na sobnoj temperaturi kriva magnetizacije u funkciji magnetnog polja je linearna i  $M(5T) = 0,36$  emu/g ( $0,02 \mu_B/f.u.$ ), što je u skladu sa podacima iz literature za  $\text{BiFeO}_3$  nanočestice sličnog prečnika [108].



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

## **5.2. Rezultati teorijskih metoda za proučavanje materijala**

### **5.2.1. Predviđanje i modelovanje struktura u $\text{BiFeO}_3$ sistemu**

#### **5.2.1.1. Eksperimentalna i nisko temperaturne faze $\text{BiFeO}_3$**

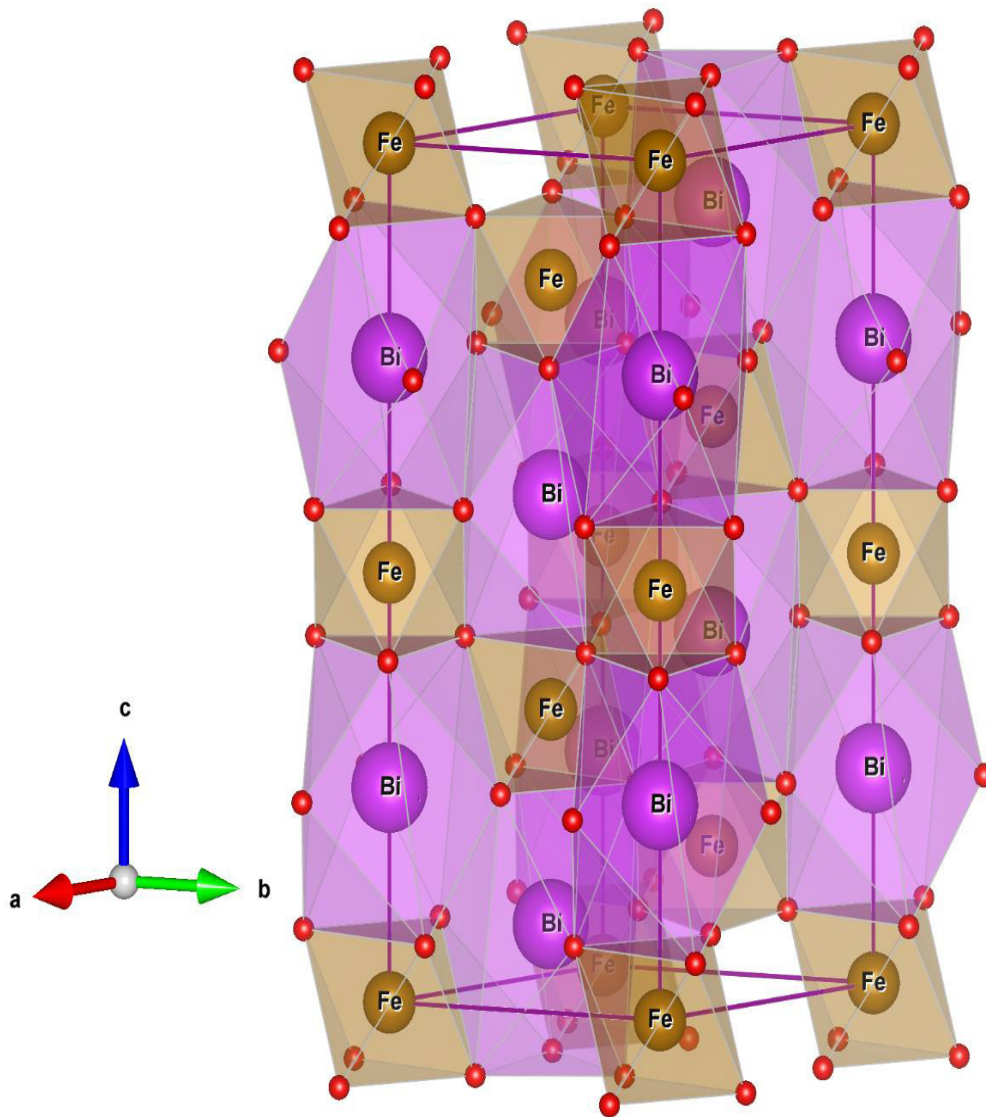
Pored eksperimentalno potvrđene perovskitske strukture  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$  (tabela 5.1.), SPuDS program je iskorišćen za dobijanje 11 novih perovskitskih struktura koje će u daljem tekstu biti obeležene kao  $\text{BiFeO}_3$  - (1),  $\text{BiFeO}_3$  - (2),  $\text{BiFeO}_3$  - (3),  $\text{BiFeO}_3$  - (4),  $\text{BiFeO}_3$  - (5),  $\text{BiFeO}_3$  - (6),  $\text{BiFeO}_3$  - (7),  $\text{BiFeO}_3$  - (8),  $\text{BiFeO}_3$  - (9),  $\text{BiFeO}_3$  - (10) i  $\text{BiFeO}_3$  - (11). Ove strukture kristališu u različitim prostornim grupama i sortirane su prema njihovim globalnim indeksima nestabilnosti (GII) (Tabela 5.5.). Rezultati u tabeli 5.5. pokazuju da je najstabilnija  $\text{BiFeO}_3$  - (1), perovskitska struktura, koja je najbližnja eksperimentalno dobijenoj strukturi. Struktura  $\text{BiFeO}_3$  - (1) kristališe u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$ , sa globalnim indeksom nestabilnosti  $\text{GII}=0,00047$  (Tabela 5.3). Iz tabele 5.5. se može primetiti da sa povećanjem strukturnih kandidata opada stabilnost struktura, tako da je najnestabilnija struktura dobijena na osnovu proračuna teseralna  $Pm\bar{3}m$  struktura, odnosno  $\text{BiFeO}_3$  - (11) sa  $\text{GII}=0,74669$ .

Prema podacima iz literature, poznato je da na oko  $825^\circ\text{C}$  dolazi do prvog faznog prelaza iz  $\alpha$  -  $\text{BiFeO}_3$  faze u visoko temperaturnu,  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  fazu [8,81,112]. Iako postoje određene nejasnoće oko određivanja simetrije  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  faze [7,16,19,89], poznato je da na visokoj temperaturi dolazi do  $\alpha$  -  $\beta$  faznog prelaza, menjaju se osobine  $\text{BiFeO}_3$  i materijal prelazi iz feroelektrika u paraelektrik.

Tabela 5.5. Sistemi naginjanja, njima odgovarajuće prostorne grupe i globalni indeks nestabilnosti GII (a.u.) 11 modifikacija BiFeO<sub>3</sub> izračunatih pomoću SPuDSa.

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

Najnoviji eksperimentalni [19,113,114] i teorijski [115] rezultati ukazuju na visokotemperaturnu romboedarsku modifikaciju BiFeO<sub>3</sub> koja kristališe u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$  (br 167). Ova nedavno otkrivena struktura odgovara našoj BiFeO<sub>3</sub> – (1) predviđenoj strukturnoj modifikaciji (Tabela 5.5. i slika 5.14.). U strukturi BiFeO<sub>3</sub> – (1) atomi Bi se nalaze u kristalografskom položaju 6a (0 0 ¼) u koordinaciji 9 i formiraju poliedre oblika trostruke trigonalne piramide, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom položaju 6b (2/3 1/3 1/3) u oktaedarskoj koordinaciji. Oktaedri Fe su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih pljosni i zajedničkih atoma kiseonika, dok su oktaedri Fe međusobno povezani preko apikalnih kiseonika. Na slici 5.14. prikazano je oktaedarsko naginjanje u sistemu  $a^-a^-a^-$ , pri čemu je ugao rotacije isti za sve tri ose, što za posledicu može imati značajni uticaj na magnetne osobine BiFeO<sub>3</sub>.



Slika 5.14. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ - (1) proračunate pomoću SPuDS programa

U tabeli 5.6. predstavljeni su strukturni podaci 11 modifikovanih struktura dobijenih pomoću SpuDS programa.

Tabela 5.6. Strukturni podatki modificiranih struktur  $\text{BiFeO}_3$ , dobijenih modelovanjem pomoću SPuDS programa.

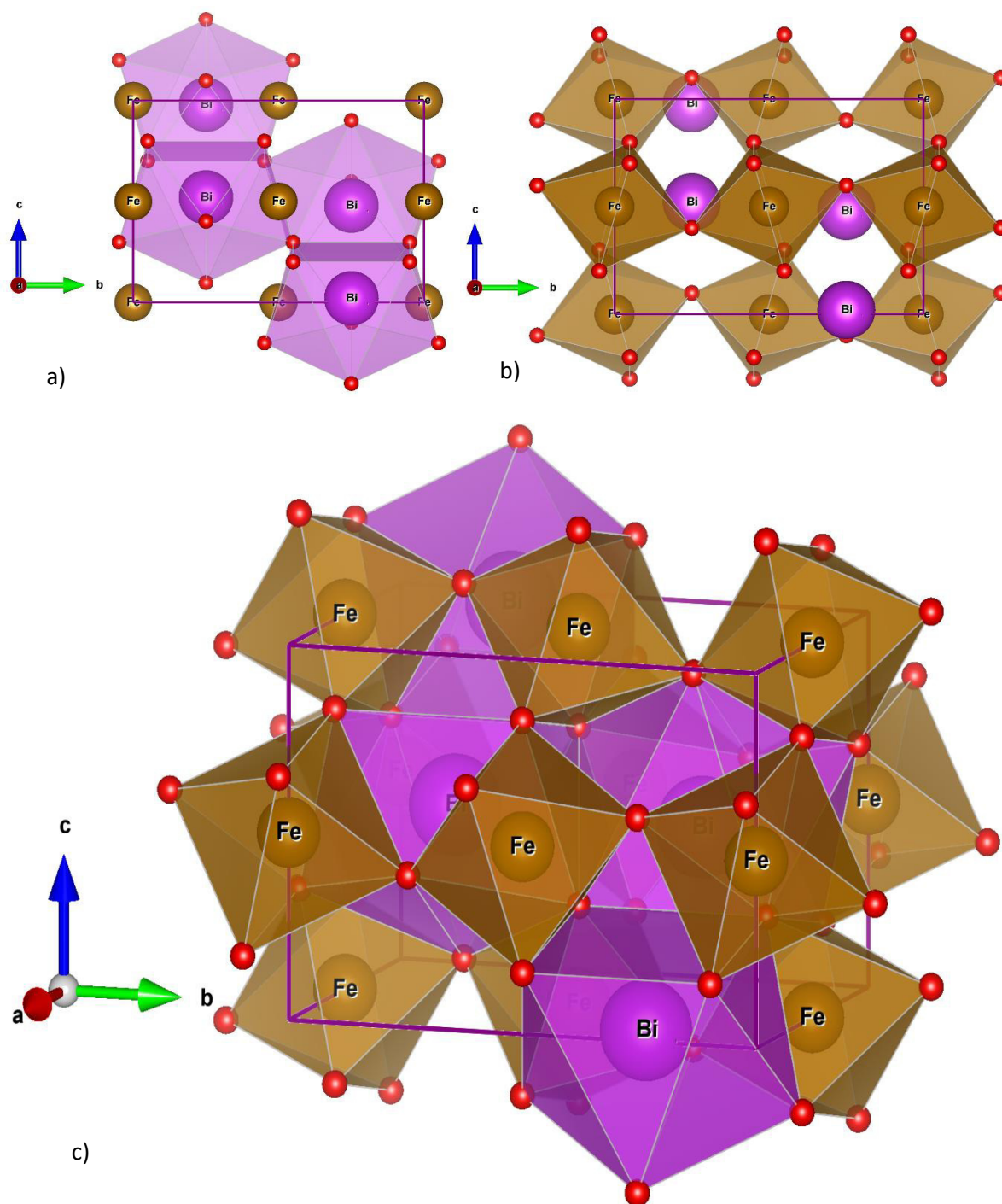
<b>Modifikacije prostorna grupa Vikohovi položaji</b>	<b>Parametri jedinične ćelije (Å) Zapremina jedinične ćelije (Å<sup>3</sup>) Francijone koordinate</b>
<b><math>\text{BiFeO}_3</math>-(1)</b> – $R\bar{3}c$ (167) Bi 6a Fe1 6b Fe2 6b O 18e	a=5.4415, c=13.9635 V=358.069 0 0 1/4 0.6667 0.3333 0.3333 0.6667 0.3333 0.3333 0.4099 0 1/4
<b><math>\text{BiFeO}_3</math>-(2)</b> $Pnma$ (62) Bi 4c Fe 4b O1 4c O2 8d	a=5.6008, b=7.7667, c=5.3958 V=234.720 0.5595 1/4 0.5205 1/2 0 0 -0.0180 1/4 0.4016 0.2957 0.0492 0.7008
<b><math>\text{BiFeO}_3</math>-(3)</b> $Imma$ (74) Bi 4e Fe 4a O1 4e O2 8g	a=5.7006, b=7.6683, c=5.4223 V=237.032 0 1/4 0.5180 0 0 0 0 1/4 0.1147 1/4 -0.0574 1/4
<b><math>\text{BiFeO}_3</math>-(4)</b> $P4/mbm$ (127) Bi 2c Fe 2a O1 2b O2 4g	a=5.3610, c=4.0309 V=115.851 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0.1596 0.6596 0
<b><math>\text{BiFeO}_3</math>-(5)</b> $I4/mcm$ (140) Bi 4b Fe 4c O1 4a O2 8h	a=5.3610, c=8.0619 V=231.702 0 1/2 1/4 0 0 0 0 0 1/4 0.3404 0.8404 0

<b>BiFeO<sub>3</sub>-(6)</b> <i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> (137) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 2 <i>b</i> Bi3 4 <i>d</i> Fe 8 <i>c</i> O1 8 <i>f</i> O2 8 <i>g</i> O3 8 <i>g</i>	a=7.5828, c=8.0617 V=463.541 3/4 1/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 0.7494 0 0 0 0.0011 -0.0011 1/4 1/4 0.0896 -0.0006 1/4 -0.0926 0.5009
<b>BiFeO<sub>3</sub>-(7)</b> <i>C2/c</i> (15) Bi 8 <i>f</i> Fe1 4 <i>d</i> Fe2 4 <i>e</i> O1 8 <i>f</i> O2 8 <i>f</i> O3 8 <i>f</i>	a=9.6636, b=5.5793, c=9.6636 β=109.4744, V=491.222 1/8 1/4 1/8 1/4 1/4 1/2 0 1/4 3/4 0.1197 0.3526 0.6197 0.1197 0.4434 0.3237 0.3803 0.4540 0.0737
<b>BiFeO<sub>3</sub>-(8)</b> <i>Cmcm</i> (63) Bi1 4 <i>c</i> Bi2 4 <i>c</i> Fe 8 <i>d</i> O1 8 <i>e</i> O2 8 <i>f</i> O3 8 <i>g</i>	a=7.6458, b=7.8538, c=7.8538 V=471.612 0 0.4689 1/4 0 -0.0188 1/4 1/4 1/4 0 -0.1939 1/2 0 0 0.1925 0.0575 0.3091 0.2566 1/4
<b>BiFeO<sub>3</sub>-(9)</b> $\bar{1}$ <i>Im3</i> (204) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 6 <i>b</i> Fe 8 <i>c</i> O1 24 <i>g</i>	a=7.8198 V=478.180 0 0 0 0 1/2 1/2 1/4 1/4 1/4 0 0.2020 0.2903
<b>BiFeO<sub>3</sub>-(10)</b> <i>I4/mmm</i> (139) Bi1 2 <i>a</i> Bi2 2 <i>b</i> Bi3 4 <i>c</i>	a=7.8787, c=7.6956 V=477.701 0 0 0 0 0 1/2 1/2 0 1/2

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

Na približnoj temperaturi i na visokom pritisku (do 10 GPa) pronađen je i drugi kandidat za  $\beta$  - BiFeO<sub>3</sub> modifikaciju, koji je bio eksperimentalno potvrđen [116,117,118] dodatne *ab initio* kalkulacije [119-122] su pokazale da ta modifikacija kristališe u ortorombičnoj prostornoj grupi *Pnma* (br. 62). Ova struktura odgovara našoj predviđenoj BiFeO<sub>3</sub> - (2) modifikaciji (Tabela 5.5. i slika 5.15.). U ovoj strukturi su atomi Bi u kristalografskom položaju *4c* (0,5595 ¼ 0,5205) u koordinaciji 8 formirajući poliedar oblika dodekaedra (slika 5.15. a), dok se atomi Fe u strukturi nalaze u kristalografskom položaju *4b* (1/2 0 0) u oktaedarskoj koordinaciji (slika 5.15. b). U ovoj strukturoj modifikaciji se javlja oktaedarsko nagnjanje u sistemu a-b+a- i može se primetiti da se ugao rotacije oko x- i z- ose razlikuje od ugla rotacije oko y- ose. Ukoliko su rotacije u susednim slojevima u fazi, odnosno u istom smeru, obeležavaju se znakom +, dok znak – pokazuje da ove rotacije nisu u fazi, odnosno imaju suprotan smer. Nepostojanje rotacije oko ose označava se znakom 0. Oktaedri Fe su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa dodekaedrima Bi povezani preko zajedničkih pljosni i atoma kiseonika (slika 5.15. c). Na osnovu gore navedenih podataka se vidi da je nagnjanje oktaedara u BiFeO<sub>3</sub> - (2) modifikaciji razlikuje od nagnjanja u BiFeO<sub>3</sub> - (1) modifikaciji, što dovodi do drugačijih magnetnih svojstava u materijalu. Takođe, dolazi i do promene poliedra bizmuta i njegovog koordinacionog broja u odnosu na ravnotežnu  $\alpha$  - BiFeO<sub>3</sub> fazu i metastabilnu BiFeO<sub>3</sub> - (1) fazu, što samim tim izaziva velike promene u električnim osobinama u ovoj fazi. Na osnovu podataka dobijenih putem proračuna urađena je vizualizacija BiFeO<sub>3</sub> - (2) strukture u programu Vesta koja je prikazana na slici 5.15.

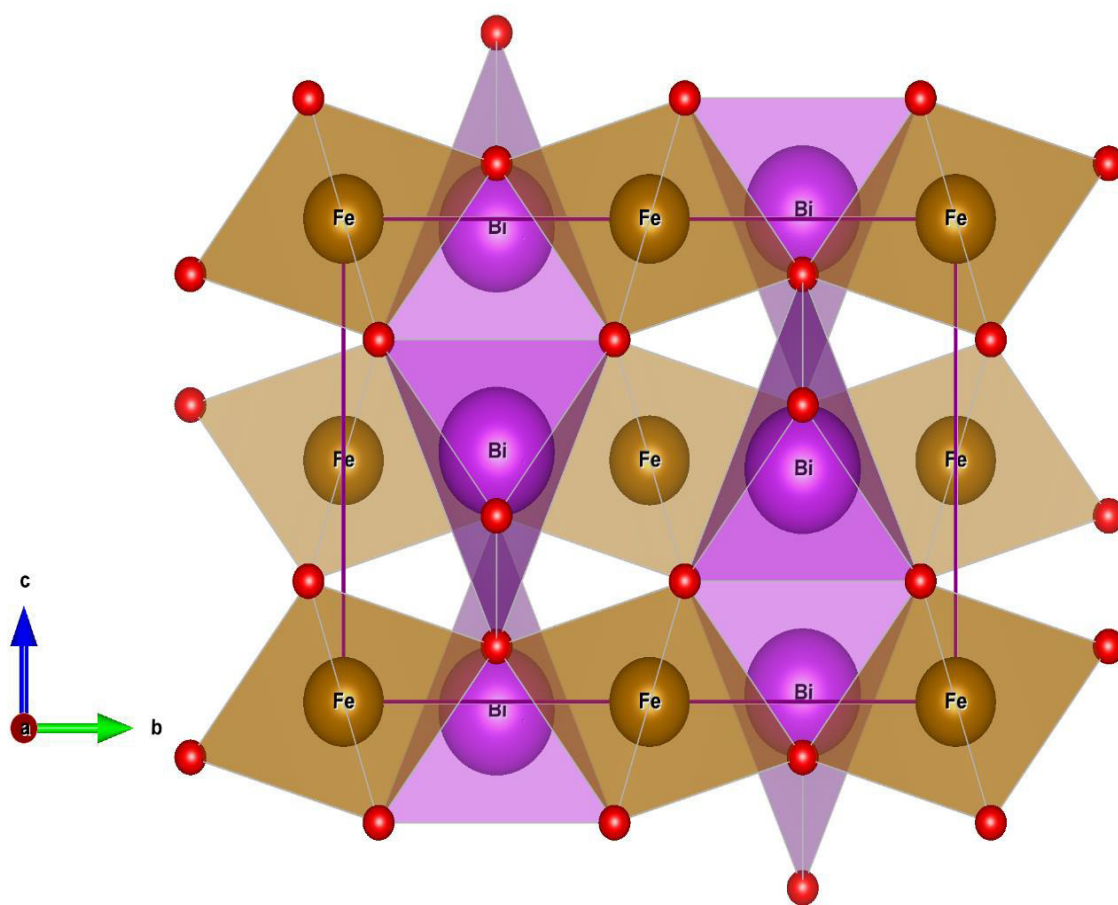




Slika 5.15. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3\text{-(2)}$  izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe

Sledeća predviđena struktura bizmut ferita pomoću SPuDS programa je ortorombična  $\text{BiFeO}_3\text{-(3)}$  modifikacija (Tabela 5.5. i slika 5.16.) i prema globalnom indeksu nestabilnosti ona pripada  $Imma$  prostornoj grupi (br. 74) i nije do sada poznata u literaturi. U predviđenoj modifikaciji  $\text{BiFeO}_3\text{-(3)}$ , atomi Bi su smešteni u kristalografski položaj  $4e$  ( $0 \frac{1}{4} 0,5205$ ) i

nalaze se u koordinaciji 8 (KB=8). Atomi Fe se u strukturi nalaze u ishodištu  $4a$  (0 0 0) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Oktaedri Fe su nagnuti u sistemu  $a^0b^-b^-$  i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika tako da duž osa  $b$  i  $c$  formiraju cik-cak lance. Poliedri Bi su sa jedne strane, preko baze, povezani sa gvožđem koje je u oktaedarskoj koordinaciji, a sa druge strane su povezani preko zajedničkih kiseonikovih atoma. S obzirom da ne dolazi do promene koordinacionog broja Bi i Fe u odnosu na  $\text{BiFeO}_3$  - (2) strukturu, a da je prethodna struktura stabilnija (tabela 5.5.), ne očekujemo značajni uticaj  $\text{BiFeO}_3$  - (3) modifikacije na multiferoične osobine materijala. Vizualizacija predviđene modifikacije  $\text{BiFeO}_3$  - (3) prikazana je na slici 5.16.



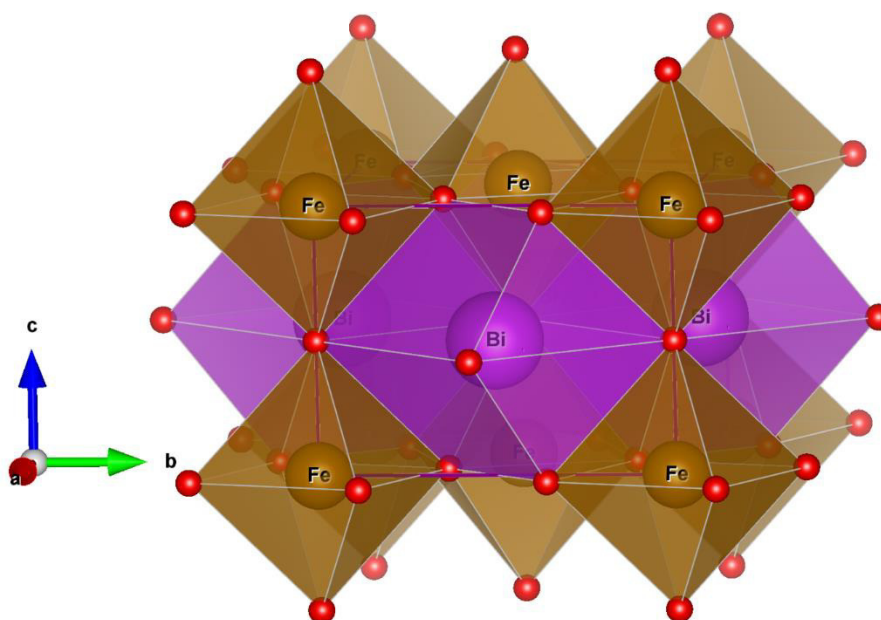
Slika 5.16. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ -(3) dobijene proračunima pomoću SPuDS programa

### 5.2.1.2. Tetragonalne faze $\text{BiFeO}_3$

Raniji eksperimenti [16,123] su pokazali postojanje tetragonalne faze  $\text{BiFeO}_3$  na visokim temperaturama, što je potvrđeno i proračunima [122, 124]. Primenom SPuDS programa dobijeni su rezultati koji ukazuju na mogućnost postojanja četiri tetragonalne modifikacije  $\text{BiFeO}_3$  jedinjenja:  $\text{BiFeO}_3$ -(4) koja kristališe u prostornoj grupi  $P4/mbm$  (br. 127),

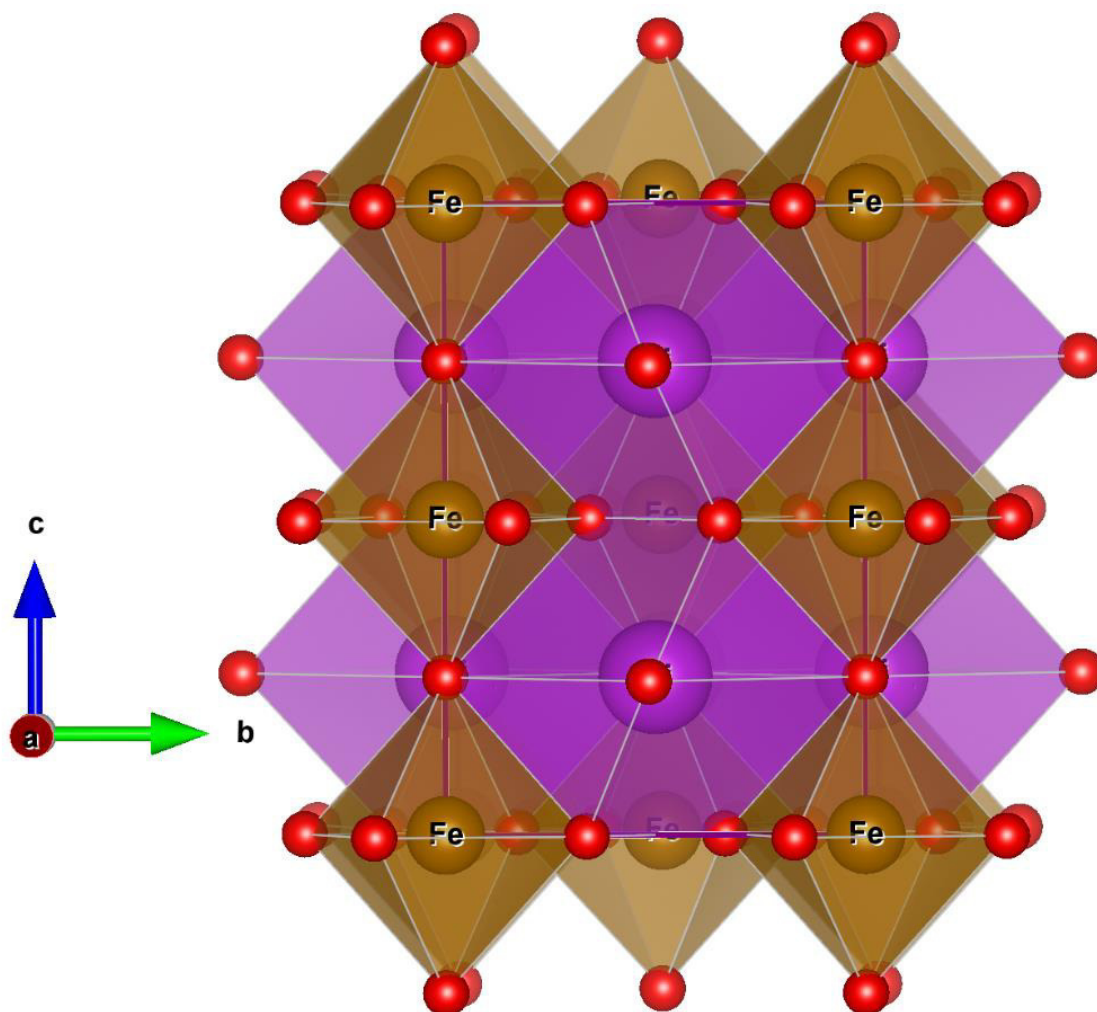
BiFeO<sub>3</sub>- (5) koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/mcm$  (br. 140), BiFeO<sub>3</sub>- (6) koja kristališe u prostornoj grupi  $P4_2/nmc$  (br. 137) i BiFeO<sub>3</sub>- (10) koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/mmm$  (br. 139) (Tabela 5.6.). Prve tri modifikacije imaju istu vrednost globalnog faktora nestabilnosti dok, BiFeO<sub>3</sub> - (10) ima veću vrednost ovog faktora i znatno je nestabilnija (Tabela 5.5.).

U predviđenoj strukturi BiFeO<sub>3</sub> - (4) atomi Bi se nalaze u kristalografskom položaju  $2c$  ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) u koordinaciji 8 (KB=8), formirajući heksaedarski poliedar. Atomi Fe su u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) smešteni u strukturi u ishodištu  $2a$  ( $0 \ 0 \ 0$ ). Oktaedru Fe odgovara sistem nagnjanja  $a^0a^0c^-$  i atomi Fe su međusobno povezani preko apikalnih kiseonika, dok su preko pljosni i zajedničkih kiseonika povezani sa poliedrima Bi što je prikazano na slici 5.17.



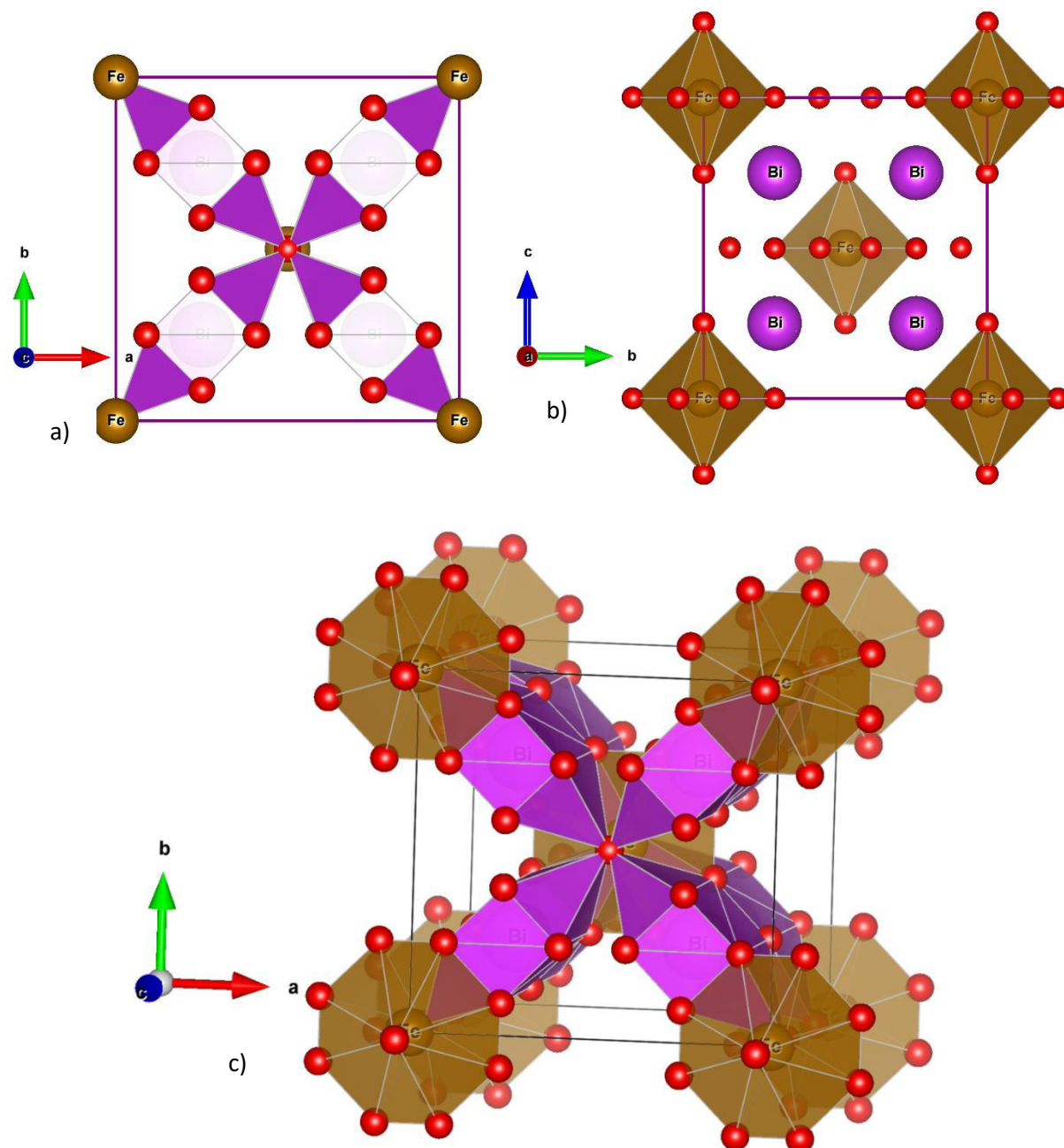
Slika 5.17. Vizualizacija predviđene strukture BiFeO<sub>3</sub>-(4) izračunate pomoću SPuDS programa

U struktornoj modifikaciji BiFeO<sub>3</sub>- (5) atomi Bi su smešteni u kristalografskom položaju  $4b$  ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ) u koordinaciji 8 (KB=8), formirajući nepravilni poliedar, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom ishodištu  $4c$  ( $0 \ 0 \ 0$ ) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Oktaedri Fe su nagnuti duž  $a^0a^0c^-$  i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su poliedri Bi preko zajedničkih pljosni i kiseonika povezani sa oktaedrima Fe (slika 5.18.).



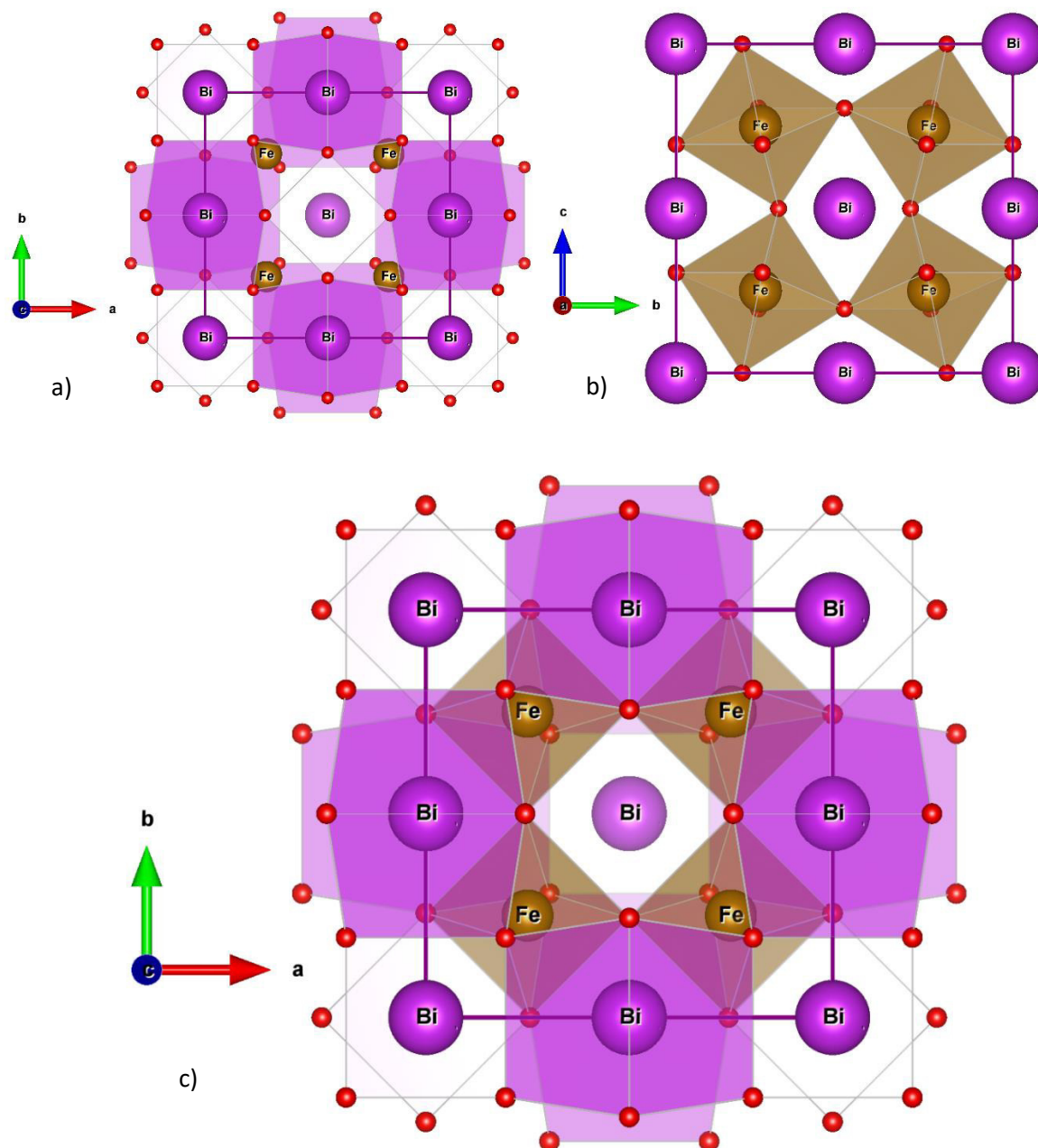
Slika 5.18. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3\text{-(5)}$  dobijene proračunima pomoću SPUDS programa

U strukturi  $\text{BiFeO}_3\text{-(6)}$  atomi Bi se nalaze u tri različita kristalografska položaja (slika 5.19. a): u položaju  $2a$  ( $3/4 \ 1/4 \ 3/4$ ),  $2b$  ( $3/4 \ 1/4 \ 1/4$ ) i  $4d$  ( $1/4 \ 1/4 \ 0,7494$ ) u koordinaciji 10 (KB=10), dok se atomi Fe nalaze u ishodištu  $8c$  ( $0 \ 0 \ 0$ ) u koordinaciji 10 i sa poliedrima Bi su povezani preko zajedničkih pljosni i atoma kiseonika (slika 5.19. c). Za razliku od prethodnih modifikacija,  $\text{BiFeO}_3\text{-(6)}$  jedini ima Fe atome u koordinaciji deset (KB=10) koji su nagnuti u pravcu  $a^+a^+c^-$ , što može značajno da utiče na multiferoička svojstva materijala.



Slika 5.19. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3(-6)$  izračunate pomoću SPU DS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10); b) Atomi Fe u koordinaciji 10 (KB=10); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe

U strukturi  $\text{BiFeO}_3(-10)$  atomi Bi se nalazi u tri različita kristalografska položaja:  $2a$  ( $0\ 0\ 0$ ),  $2b$  ( $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ) i  $4c$  ( $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ ). Bi u položaju  $2b$  je u heksaedarskoj koordinaciji (KB=10), dok Bi u položaju  $2a$  sa kiseonikom gradi nepravilne poliedre (slika 5.20. a). Oktaedri Fe su nagnuti u pravcu  $a^0b^+b^+$  i međusobno su povezani preko apikalnih atoma kiseonika (slika 5.20. b). Bi u heksagonalnoj koordinaciji je duž ose  $c$  preko jedne plosni povezan sa susednim oktaedrom Fe, dok poliedri Bi dele zajedničke plosni sa po dva oktaedra gvožđa (slika 5.20. c).



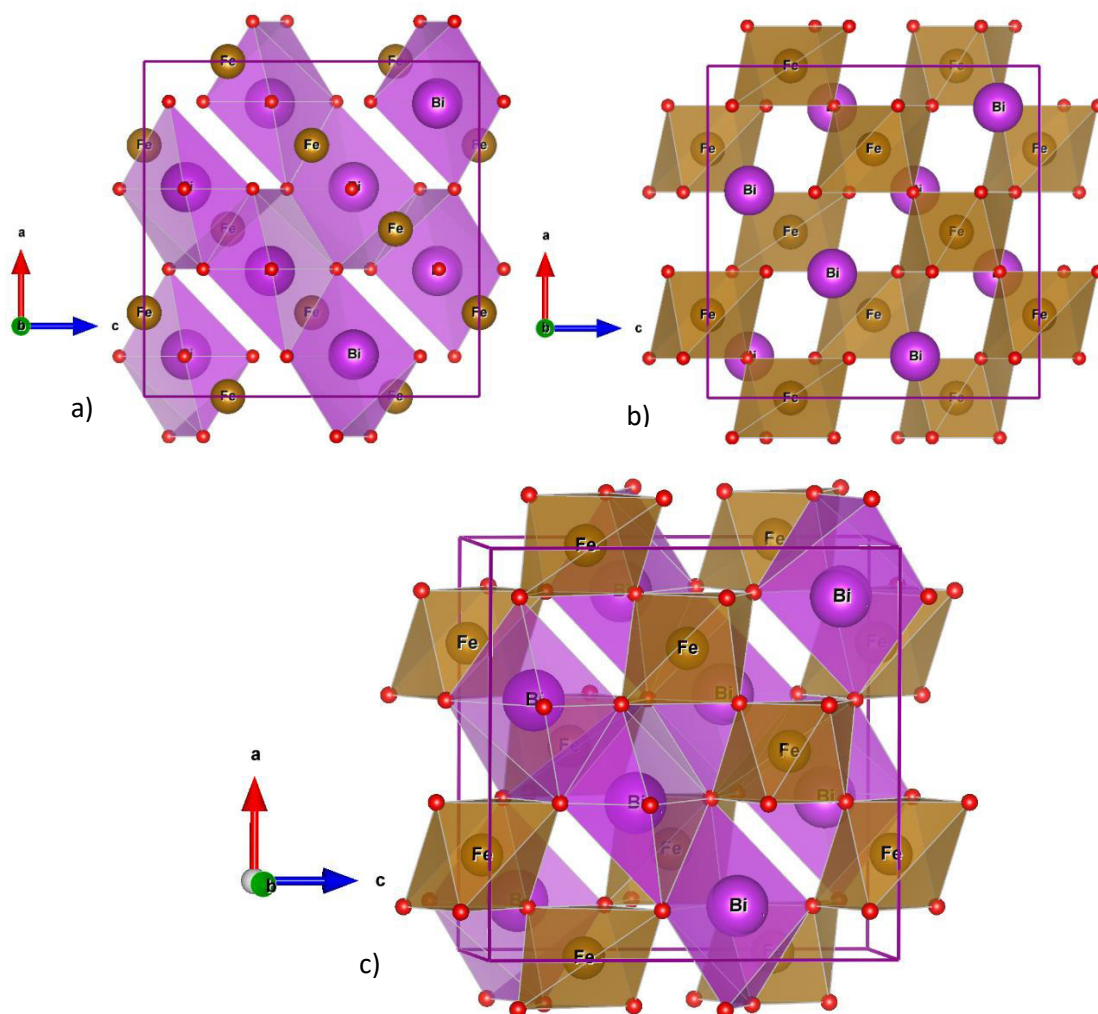
Slika 5.20. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ - $(10)$  izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 8 (KB=8); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe

### 5.2.1.3. Nestabilne modifikacije $\text{BiFeO}_3$

U istom temperaturnom opsegu kao i za prethodne modifikacije bizmut ferita, pronađene su dodatne monoklinične [16,116,125-127] i romboedarske [113-115,125,128] strukture u različitim prostornim grupama. Na osnovu modelovanja je pronađena monoklinična  $\text{BiFeO}_3$  - (7) modifikacija u prostornoj grupi  $C2/c$  (br. 15) i ortorombična  $\text{BiFeO}_3$ - $(8)$  modifikacija, u prostornoj grupi  $Cmcm$  (br. 63) (Tabela 5.6.). Međutim, njihov globalni indeks

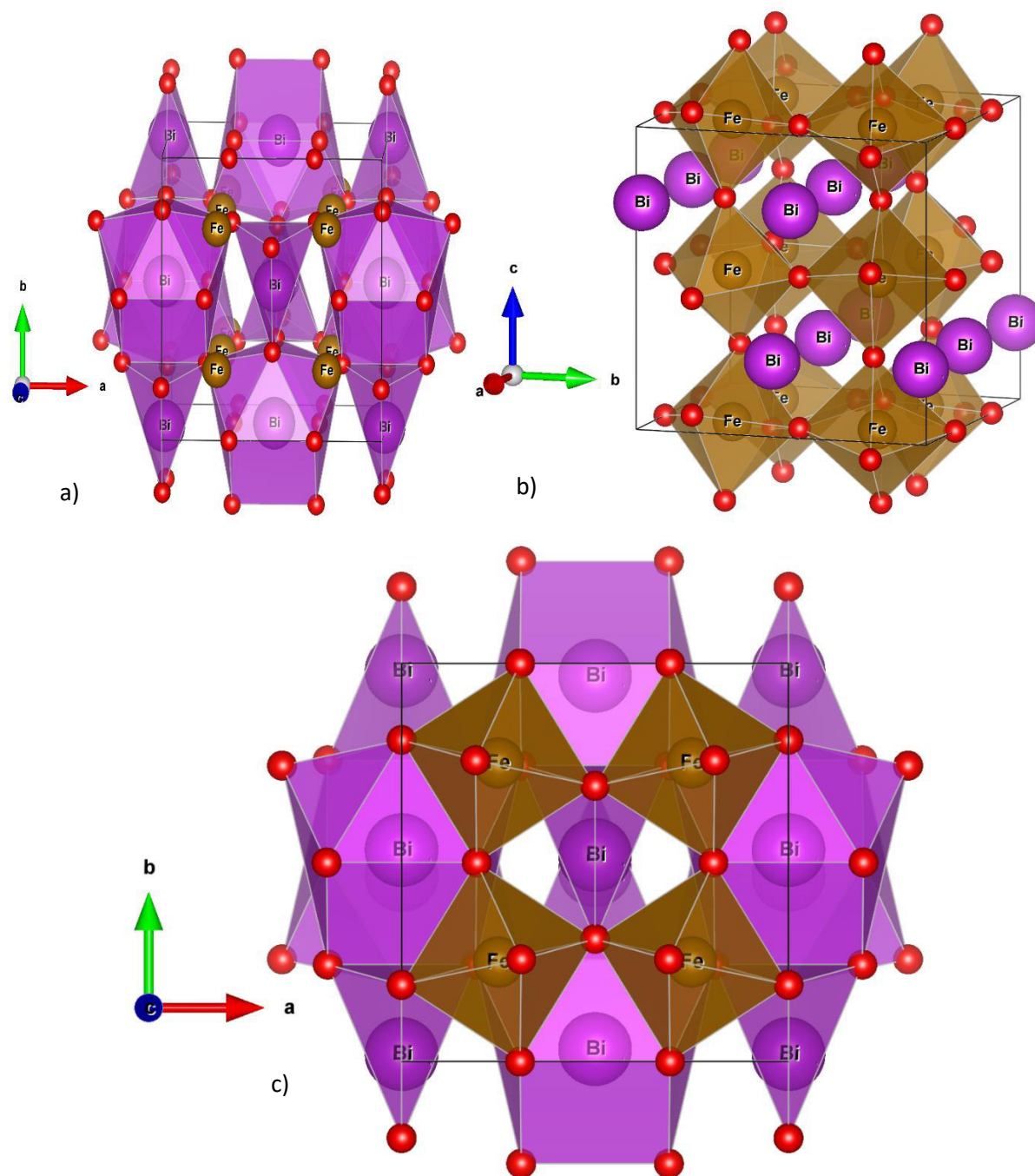
nestabilnosti pokazuje da su ove strukture nestabilne u ravnotežnim uslovima i samim tim pokazuju malu mogućnost proučavanja na niskim temperaturama i niskim pritiscima (Tabela 5.5.).

U  $\text{BiFeO}_3$ -(7) modifikaciji atomi Bi su smešteni u kristalografski položaj  $8f$  ( $1/8 \ 1/4 \ 1/8$ ) u koordinaciji 6 (KB=6), formirajući nepravilan poliedar (slika 5.21. a). U strukturi atomi Fe se nalaze u dva različita kristalografska položaja,  $4d$  ( $1/4 \ 1/4 \ 1/2$ ) i  $4e$  ( $0 \ 1/4 \ 3/4$ ), u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) i dolazi do nagninjanja sistema u pravcu  $a^*b^*c^*$  (slika 5.21. b). Oktaedri Fe su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih pljosni i atoma kiseonika (slika 5.21. c). Za razliku od prethodnih modifikacija,  $\text{BiFeO}_3$ -(7) je jedini koji ima atome Bi u koordinaciji 6, ali i izuzetno nagnute oktaedre gvožđa. Samim tim  $\text{BiFeO}_3$ -(7) kao i  $\text{BiFeO}_3$ -(6) čine modifikacije koje mogu imati veliki uticaj na multiferoičnost bizmut ferita.



Slika 5.21. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ -(7) izračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 6 (KB=6); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe

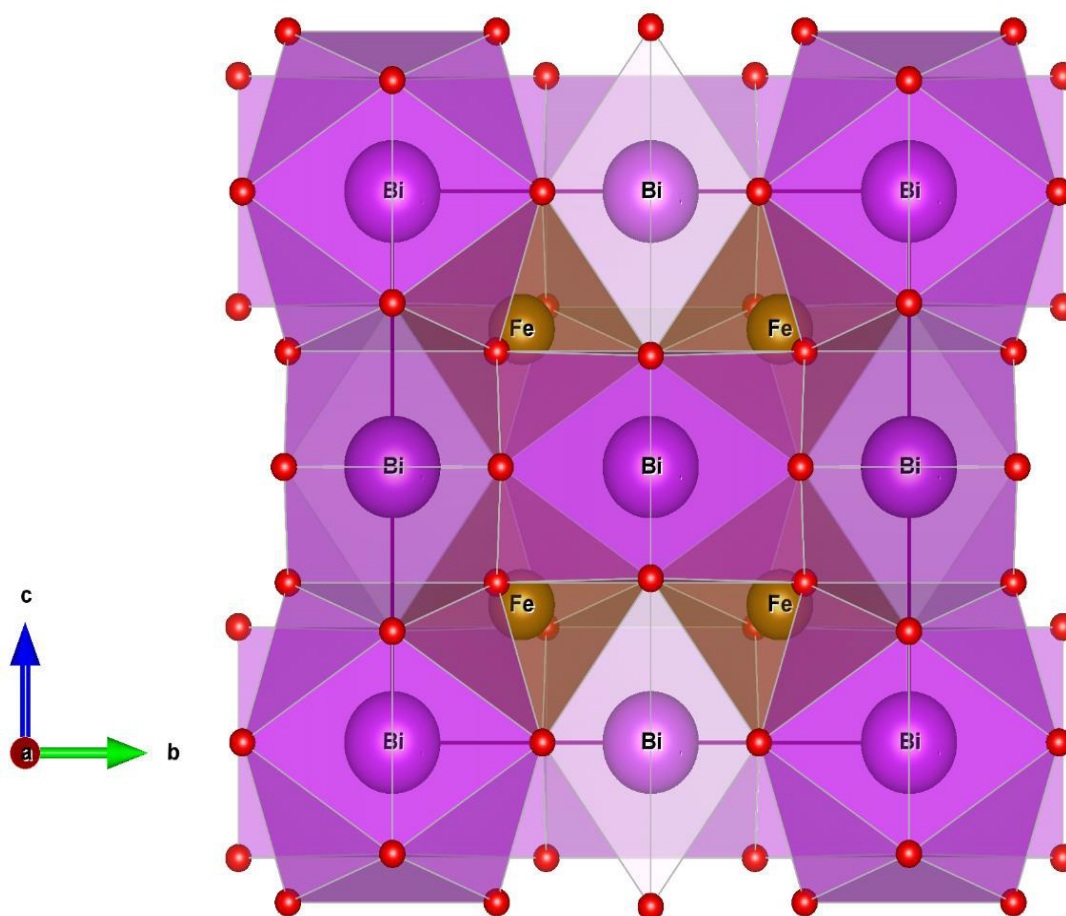
U strukturi  $\text{BiFeO}_3$ - $(8)$  atomi Bi su smešteni u dva različita kristalografska položaja,  $4c$  ( $0\ 0,4689\ \frac{1}{4}$ ) i  $4c'$  ( $0\ -0,0188\ \frac{1}{4}$ ) u koordinaciji 10 (KB=10) i 6 (KB=6), formirajući nepravilne poliedre (slika 5.22. a), dok je Fe u kristalografskom položaju  $8d$  ( $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0$ ) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) i dolazi do naginjanja sistema u pravcu  $a^+b^0c^-$  (slika 5.22. b). Oktaedri Fe su međusobno spojeni preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih pljosni i atoma kiseonika, kao i u većini  $\text{BiFeO}_3$  modifikacija (slika 5.22.).



Slika 5.22. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ - $(8)$  proračunate pomoću SPuDS programa: a) Atomi Bi u koordinaciji 10 (KB=10) i 6 (KB=6); b) Atomi Fe u koordinaciji 6 (KB=6); c) prikaz zajedničkih poliedara Bi i Fe



Na slici 5.23. prikazana je vizualizacija modifikovane strukture  $\text{BiFeO}_3$ -(9) u kojoj se atomi Bi nalaze u dva različita kristalografska položaja,  $2a$  (0 0 0) i  $6b$  ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ). Atom Bi u položaju  $2a$  ima tetraheksaedarsku koordinaciju, dok u položaju  $6b$  ima heksaedarsku koordinaciju. Atomi Fe se nalaze u kristalografskom položaju  $8c$  ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6) i nagnuti su u pravcu  $a^+a^+a^+$  i čine nagnute cik-cak lance. Oktaedri gvožđa su međusobno povezani preko apikalnih atoma kiseonika, dok su sa poliedrima Bi povezani preko zajedničkih pljosni i atoma kiseonika.



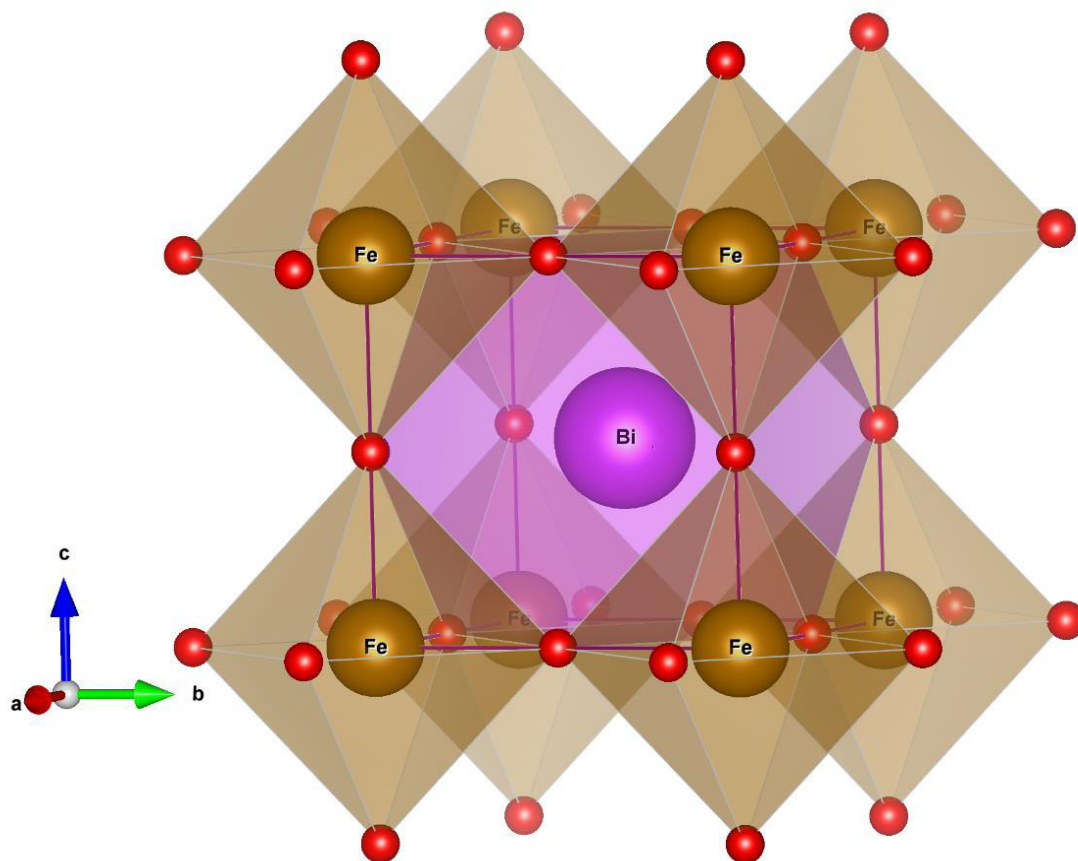
Slika 5.23. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ -(9) izračunate pomoću SPuDS programa

#### 5.2.1.4. Visoko temperaturne faze $\text{BiFeO}_3$

Na visokoj temperaturi od oko  $930^\circ\text{C}$ , proučavana je teseralna  $\gamma$ - $\text{BiFeO}_3$  faza [113,124] koja je bila izračunata [118,18] u navedenim radovima. Ova  $\gamma$ - $\text{BiFeO}_3$  struktura odgovara našoj  $\text{BiFeO}_3$ -(11) modifikaciji koja kristališe u prostornoj grupi  $Pm-3m$  (br. 221) (Tabela 5.6.).

Na slici 5.24. je prikazana struktura  $\text{BiFeO}_3$ -(11) u kojoj se atomi Bi nalaze u kristalografskom položaju  $1b$  ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) u koordinaciji 12 (KB=12) i formiraju

rombododekaedre, dok se atomi Fe nalaze u kristalografskom položaju  $1a$  (0 0 0) u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Bi u rombododekaedarskoj koordinaciji je preko trigonalnih pljosni povezan sa oktaedrima Fe, dok su oktaedri Fe međusobno povezani preko apikalnih kiseonikovih atoma.



Slika 5.24. Vizualizacija predviđene strukture  $\text{BiFeO}_3$ -(11) izračunate pomoću SPuDS programa

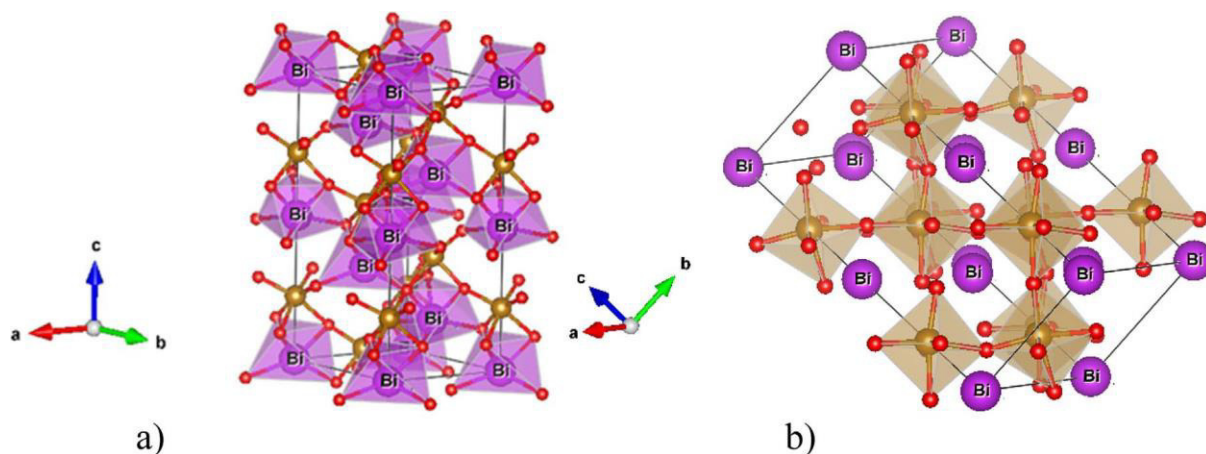
Druge teseralne strukture mogu da se jave u prostornoj grupi  $Im-3$  (br. 204) (Tabela 5.5.) ili u  $Fm-3m$  (br. 225) [114]. Nažalost,  $\text{BiFeO}_3$  je veoma nestabilan na visokim temperaturama, na kojima dolazi do  $\beta$ - $\gamma$  faznog prelaza i  $\text{BiFeO}_3$  se brzo razlaže na stabilnije faze  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [68-126]. Shodno tome, postoji još puno nepoznanica vezano za  $\gamma$ - $\text{BiFeO}_3$  fazu, kao i za druge  $\text{BiFeO}_3$  modifikacije uočene pri faznim prelazima na visokim temperaturama ili visokim pritiscima.

### 5.2.2. *Ab initio* strukturna optimizacija

S obzirom na cilj ove doktorske disertacije i na široki dijapazon teorijskih metoda koje su korišćene pri ovom istraživanju, sproveli smo *ab initio* ispitivanja. Skup strukturnih kandidata generisanih na osnovu gore navedenog postupka, kao i ravnotežna struktura iz

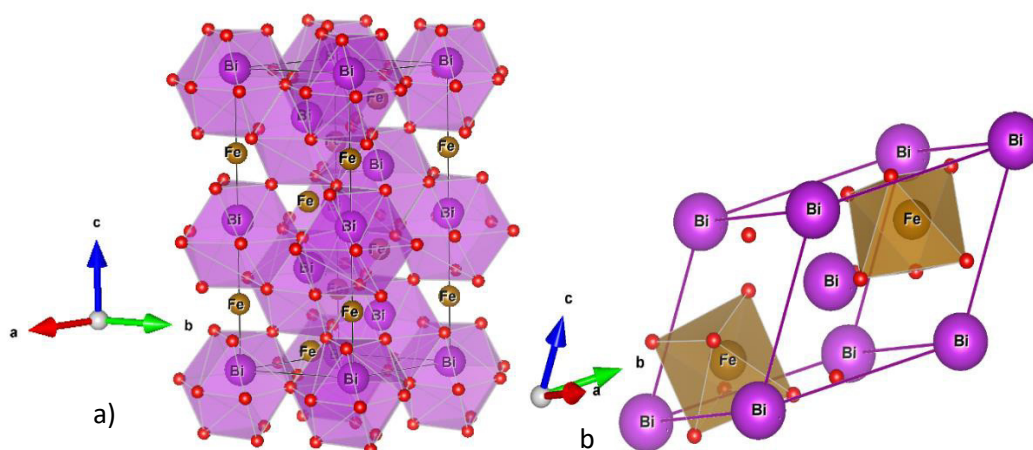
eksperimentalne sinteze, su korišćene za *ab initio* lokalnu optimizaciju. Ova lokalna optimizacija je urađena korišćenjem linearizovanog proširenog ravnog talasa sa kompletnim potencijalom plus lokalne orbitale (FP(L)APW+lo) metoda koji se zasniva na teoriji funkcionala gustina (DFT). Efekti razmene i efekti korelacije su uključeni unutar generalizovanog gradijenta aproksimacije (GGA). Rezultati primene navedene metode su predstavljeni u tabelama 5.5. i 5.6., u kojima su prikazani parametri rešetke proračunatih struktura i ukupna energija svih optimizovanih struktura na *ab initio* nivou.

Kao polazna osnova za proučavanje elektronske strukture na *ab initio* nivou, strukturni parametri sintetisane  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> faze su optimizovani (slika 5.25. i tabela 5.1.). Dobljene vrednosti parametara jedinične ćelije su bili:  $a = b = 5.55 \text{ \AA}$  i  $c = 13.84 \text{ \AA}$ , što je bilo u dobroj saglasnosti sa eksperimentalnim podacima dobijenim posle Ritveldovog utajavanja i prethodnim eksperimentima [68-71,72-73,86]. Na slici 5.25. a) prikazani su poliedri Bi koji je u koordinaciji 6 i njihova međusobna povezanost preko apikalnih kiseonika, dok su na slici 5.25. b) prikazani oktaedri gvožđa koje je u koordinaciji 6 (KB=6) postojanje i dolazi do izraženog nagnjanja oktaedara.



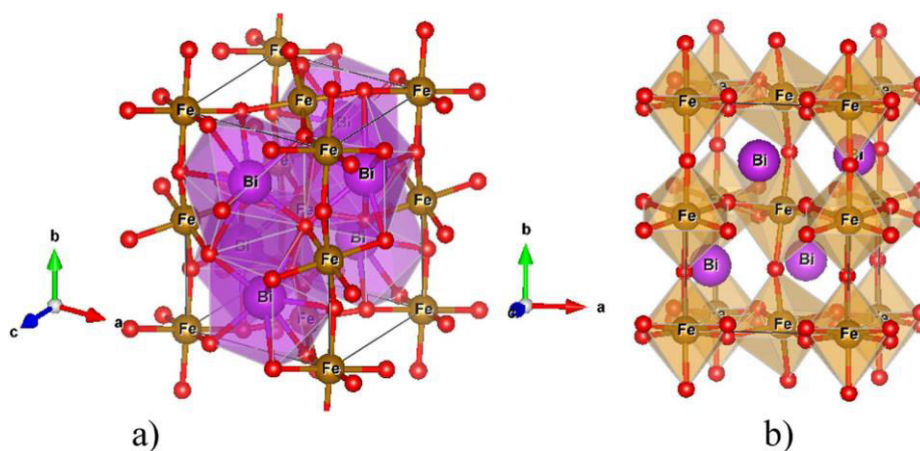
Slika 5.25. Vizualizacija sintetisane i izračunate  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> strukture: a) Bi u koordinaciji šest (KB=6); Fe u koordinaciji šest (KB=6)

Na slici 5.26. prikazana je vizualizacija sintetisane i izračunate  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> strukture uzimajući u obzir i drugi koordinacioni poliedar (tabela 5.5.). Uračunavanjem drugog koordinacionog poliedra došlo je do promene koordinacionog broja Bi, koji iz koordinacije 6 (KB=6) prelazi u koordinaciju 12 (KB=12), gradeći nepravilne poliedre, dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6);. Takođe, može se primetiti da uračunavanjem drugog koordinacionog poliedra dolazi i do povećanja srednjeg rastojanja veze Bi-O (Tabela 5.5.).



Slika 5.26. Vizualizacija sintetisane i izračunate  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  strukture (drugi koordinacioni poliedar): a) Bi u koordinaciji dvanaest (KB=12); b) Fe u koordinaciji šest (KB=6)

Iako je  $\text{BiFeO}_3$ - (1) u prostornoj grupi  $R-3c$  najbliža struktura ravnotežnoj  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  modifikaciji prema globalnom indeksu nestabilnosti, vrednost indeksa nestabilnosti za  $\text{BiFeO}_3$ - (1) je blizu 0, što ukazuje na nestabilnost strukture koja lako može da se prevedu u ravnotežnu  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  strukturu i ne postoji kao poseban minimum. Ovo je i potvrđeno u našim *ab initio* proračunima, koji se slažu sa već objavljenim proračunima [32]. Razlog ovog neslaganja leži u SPuDS programu koji ne uzima Bi—O i O—O rastojanja koja su suviše kratka [106], što rezultira nerealno niskom vrednošću globalnog indeksa nestabilnosti (GII). Proučavanjem  $\text{BiFeO}_3$  - (2) strukture koja kristališe u prostornoj grupi  $Pnma$  sa globalnim indeksom nestabilnosti  $GII = 0.01123$ , zaključeno je da ona može da se uporedi sa već objavljenim eksperimentalnim [116,117,118] i teorijskim rezultatima [119-122] o  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  strukturi uz pomoć CMPZ algoritma [60] implementiranog u KPLOt program (slika 5.27.) [57].



Slika 5.27. Vizualizacija izračunate  $\beta$ - $\text{BiFeO}_3$ - (2) strukture: (a) Bi u koordinaciji osam (KB=8); (b) Fe u koordinaciji šest (KB = 6)

$\text{BiFeO}_3$ - (2) struktura može da se opiše dodekaedrima bizmuta koji su u koordinaciji 8 (KB=8) i preko stranica su povezani sa oktaedrima gvožđa, gde je gvožđe u koordinaciji šest (KB=6). Poznato je iz literature da se na temperaturi od oko 825 °C pojavljuje prvi fazni prelaz iz  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$  modifikacije u visoko temperaturnu  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  fazu i ovaj romboedarski u ortorombični fazni prelaz je zajednički za veliki broj perovskita [20,106]. Postoje literaturni podaci koji opisuju ovaj  $\alpha \rightarrow \beta$  fazni prelaz i magnetno ponašanje  $\text{BiFeO}_3$  jedinjenja sa nagnutim oktaedrima [80,81]. Bitno je primetiti promenu koordinacionog broja Bi koji je šest u  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$  modifikaciji, dok je osam u  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$ , što može u velikoj meri uticati na polarizaciju jedinjenja (Tabela 5.7.) [80,81]. Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji iz koordinacije 8 (KB=8) prelazi u koordinaciju 12 (KB=12), dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji (KB=6). Takođe je uočeno (Tabela 5.7.) da pri  $\alpha \rightarrow \beta$  faznom prelazu dolazi do povećanja srednjeg rastojanja veze Bi-O.

Tabela 5.7. Prostorna grupa, koordinacija i katjon-anjon rastojanje u  $\text{BiFeO}_3$  modifikacijama optimizovanih na *ab initio* nivou pomoću GGA+U

Modifikacija	Prostorna grupa	Rastojanje Bi-O	$\text{Bi}^{3+}$ KB i srednje rastojanje	Rastojanje Fe-O	$\text{Fe}^{3+}$ KB i srednje rastojanje
$\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$	<i>R3c</i>	3 x 2,3388 3 x 2,4325 3x 3.2417 3x 3.3660	6 2.3857 6+6* 2.8447	3 x 1.9667 3x 2.0937	6 2.0302
$\beta$ - $\text{BiFeO}_3$ -(2)	<i>Pnma</i>	2.3440 2x 2.4125 2.4478 2x2.6187 2x 2.7326 3.1856 3.3252 2x 3.4879	8 2.5399 8+4* 2.8172	2 x 2,0076 2 x 2,0281 2x 2,0529	6 2.0296
$\text{BiFeO}_3$ -(4)	<i>P4/mbm</i>	4 x 2,5164 4 x 2,7060 4 x 3.1458	8 2.6112 8+4* 2.7894	4 x 1,9693 2 x 2,0582	6 1.9989
$\gamma$ - $\text{BiFeO}_3$ -(11)	$\bar{3}m$ <i>Pm</i>	12 x 2,7958	12 2.7958	6 x 1.9769	6 1.9769

\*Koordinacioni broj i srednje rastojanje drugog koordinacionog poliedra

Povećanjem temperature iznad 930 °C, eksperimentalno je uočena teseralna  $\gamma$ - BiFeO<sub>3</sub> faza [90,18], koja može uspešno da se uporedi sa našom BiFeO<sub>3</sub> – (11) predviđenom strukturom i koju smo optimizovali na *ab initio* nivou. Utačnjeni strukturni parametri teseralne  $\gamma$ - BiFeO<sub>3</sub> faze su prikazani u tabeli 5.8. što do sad nije poznato u literaturi. Takođe je poznato u literaturi da distorzije koje su daleko od idealne teseralne strukture izazvane različitim naginjanjem osa sistema, rezultiraju promenom simetrije sistema (tabela 5.5.) [18,106,129]. Zbog toga predlažemo najrealniji visoko temperaturni tranzicioni prelaz u BiFeO<sub>3</sub> iz romboedarske  $\alpha$  - BiFeO<sub>3</sub> (KB=6) preko intermedijarne ortorombične  $\beta$  - BiFeO<sub>3</sub> (KB=8) u teseralnu  $\gamma$  - BiFeO<sub>3</sub> (KB=12) modifikaciju.

Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar u  $\gamma$ - BiFeO<sub>3</sub> strukturi ne dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji oostaje u koordinaciji 12, dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji. Pored toga, naše strukturno predviđanje favorizuje tetragonalnu fazu u BiFeO<sub>3</sub> jedinjenju dok su alternativne tetragonalne faze u BiFeO<sub>3</sub> jedinjenju ranije bile primećene [16,116] i proračunate [119,124] na visokoj temperaturi. Mi smo optimizovali strukturu BiFeO<sub>3</sub>-(4) u prostornoj grupi *P4/mbm* (br. 127) na *ab initio* nivou i rezultati su prikazani u tabelama 5.7 i 5.8. i slici 5.28. Na slici 5.28 a) prikazani su poliedri bizmuta koji su međusobno povezani preko ivica i zajedničkih atoma kiseonika, dok su na slici 5.28 b) prikazani oktaedri gvožđa koji su međusobno povezani preko apikalnih kiseonika. Uračunavajući drugi koordinacioni poliedar dolazi do promene koordinacionog broja Bi koji iz koordinacije osam prelazi u koordinaciju 12 i dolazi do povećanja srednjeg rastojanja između Bi-O (tabela 5), dok Fe ostaje u oktaedarskoj koordinaciji.

Prethodno navedena tetragonalna faza u bizmut feritu je prvi put opisana u literaturi. BiFeO<sub>3</sub>-(4) je veoma dobar energetski kandidat (Tabela 5.9.) smešten između  $\beta$  i  $\gamma$  faze, i strukturno, gde je Bi u koordinaciji 8 sličan  $\beta$  fazi u tetragonalnoj simetriji, blizu teseralne  $\gamma$  faze. Smatramo da tetragonalna BiFeO<sub>3</sub>-(4) može biti dobar kandidat duž  $\beta \rightarrow \gamma$  fazne transformacije u BiFeO<sub>3</sub>. Takođe, smatramo da su drugi tetragonalni kandidati manje realni, na primer BiFeO<sub>3</sub>-(6) modifikacija gde koordinacioni broj Fe raste do 10 (KB=10), ali ga čini interesantnim zbog uticaja na multiferoičnost sistema.

Tabela 5.8. Strukturalni podaci favorizovane BiFeO<sub>3</sub> modifikacije perovskita pre i posle ab initio optimizacije uz pomoć GGA+U metodaTabela 5.8. Strukturalni podaci favorizovane BiFeO<sub>3</sub> modifikacije perovskita pre i posle ab initio optimizacije uz pomoć GGA+U metoda

Modifikacija, prostorna grupa i Vikofovi položaji	Parametri ćelije (Å), Zapremina jedinične ćelije (Å <sup>3</sup> ) i frakcije koordinate *	Parametri ćelije (Å), Zapremina jedinične ćelije (Å <sup>3</sup> ) i frakcije koordinate optimizovane sa FP(L)APW+lo	Birch–Murnaghan EOS bulk moduli (GP)
<b>α-BiFeO<sub>3</sub></b> <b>R3c(161)</b> <b>Bi 6a</b> <b>Fe 6a</b> <b>O 18b</b>	a=5.5870, c=13.8898 V=375.47 0 0 0 0 0 0.2208 0.4474 0.0175 0.9528	a=5.550 c=13.840 V <sub>0</sub> =369.192, V <sub>p</sub> =61.53 0 0 0 0 0 0.7755 0.08363 0.31631 0.37511	B <sub>0</sub> =112.61 BP=6.56
<b>β-BiFeO<sub>3</sub></b> <b>Pnma(62)</b> <b>Bi 4c</b> <b>Fe 4b</b> <b>O1 4c</b> <b>O2 8d</b>	a=5.6008, b=7.7667, c=5.3958 V=234.720 0.5595 1/4 0.5205 1/2 0 0 -0.0180 1/4 0.4016 0.2957 0.0492 0.7008	a=5.662, b=7.852, c=5.455 V <sub>0</sub> =242.519, V <sub>p</sub> =60.63 0.5551 1/4 0.0119 1/2 0 1/2 0.9761 1/4 0.9099 0.2976 0.0452 0.2049	B <sub>0</sub> =140.88 BP=3.778
<b>BiFeO<sub>3</sub>-(4)</b> <b>P4/mbm(127)</b> <b>Bi 2c</b> <b>Fe 2a</b> <b>O1 2b</b> <b>O2 4g</b>	a=5.3610, c=4.0309 V=115.851 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0.1596 0.6596 0	a=5.4212, c=4.11635 V <sub>0</sub> =120.577, V <sub>p</sub> =60.29 0 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2 0.18917 0.68917 0	B <sub>0</sub> =148.86 BP=2.530
<b>γ-BiFeO<sub>3</sub></b> <b>Pm3̄m(221)</b> <b>Bi 1b</b> <b>Fe 1a</b> <b>O 3d</b>	a=4.0309 V=65.496 1/2 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2	a=3.9538 V <sub>0</sub> =61.808, V <sub>p</sub> =61.81 1/2 1/2 1/2 0 0 0 0 0 1/2	B <sub>0</sub> =162.96 BP=4.112

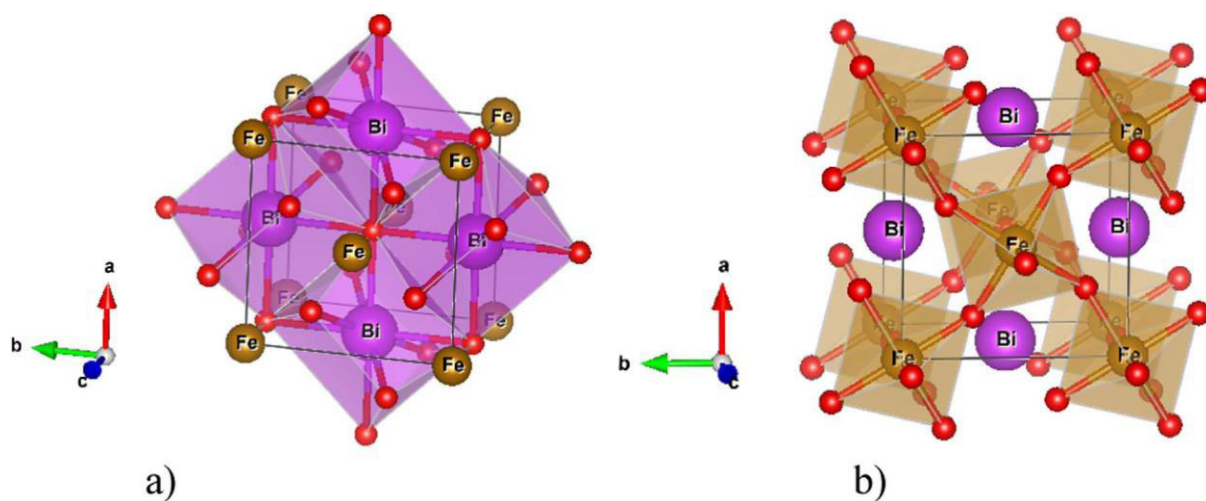
Konačno, *GII* rangiranje iz BVC proračuna je upoređeno sa *ab initio* energijom rangiranom pomoću kalkulacija koje koriste GGA (prilog, Tabla S4). Primećeno je da predviđena strukturalna optimizacija pomoću GGA metoda ima dobro slaganje sa *GII*

rangiranjem koje je saglasno sa prethodnim teorijskim proračunima [32]. Postojanje predviđenih struktura  $\text{BiFeO}_3$  je potvrđeno sa velikom preciznošću pomoću GGA+ $U$  korigovanog metoda. U tabeli 5.6. su prikazani rezultati dobijeni primenom tog metoda iz kojih se može videti da je  $\alpha \rightarrow \beta$  fazna transformacija praćena naglom kontrakcijom zapremine (Tabela 5.7.), što je poznato iz literature [81,106].  $\alpha \rightarrow \beta$  fazni prelaz je praćen maksimumom dielektrične konstante [119,106] koji se uzima kao indikator feroelektričnog- paramagnetnog prelaza [81]. Međutim, povećanje zapremine primećeno u  $\beta \rightarrow \gamma$  faznom prelazu (Tabela 5.7.) do sada nije bilo objavljeno. Poređenje ukupne energije i stabilnosti predviđenih  $\text{BiFeO}_3$  struktura i ravnotežne  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  (AFM) faze je prikazano u Tabeli 5.7. Jasno je da se *GII* rangiranje stabilnosti predviđenih  $\text{BiFeO}_3$  struktura poklapa sa *ab initio* rangiranjem totalne energije izračunate pomoću GGA i GGA+ $U$  metoda.

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

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

\* $1\text{Ry}=13.6\text{eV}$



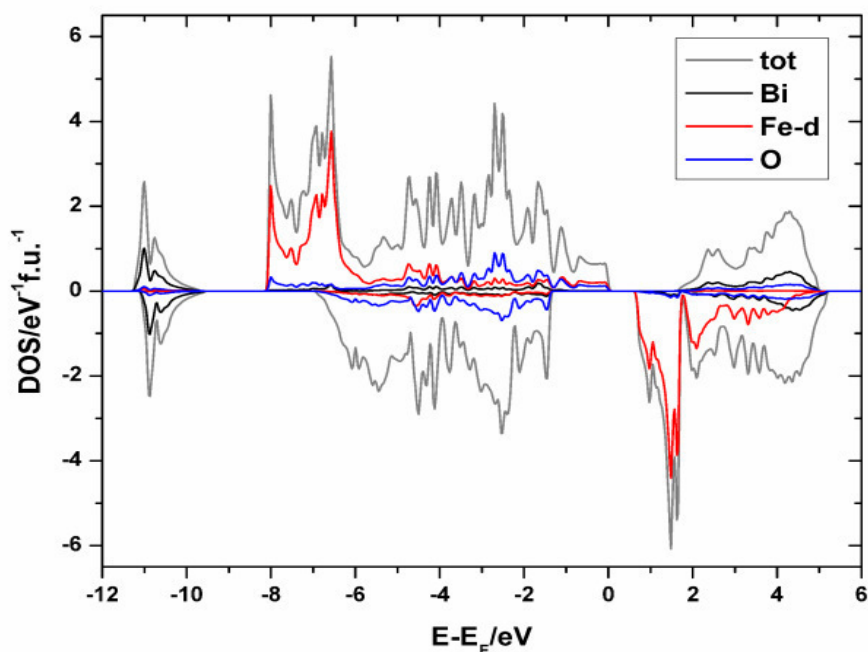
Slika 5.28. Vizualizacija  $\text{BiFeO}_3$  – (4) strukture: a) Bi atom u koordinaciji osam (KB=8) ; b) Fe u koordinaciji šest (KB=6)



### 5.2.3. Proračunata svojstva $\text{BiFeO}_3$ na *ab initio* nivou

Prethodne studije su pokazale da osnovno elektronsko stanje jako zavisi od prirode magnetnog uređenja, čak i ako spin - polarizaciju uključimo u proračun [56,115]. Elektronska struktura  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  je proučavana uzimajući u obzir ponašanje spinova orijentisanih gore i dole gustine elektronskog stanja (DOS) u blizini Fermijevog nivoa. Slika 5.29. pokazuje ukupnu gustinu elektronskog stanja i gustinu elektronskog stanja razloženu prema individualnim Bi i O atomima, pored Fe d elektrona za  $\text{BiFeO}_3$  feromagnetik. Gustina elektronskog stanja je prisutna za oba usmerenja spina, a po konvenciji Fermijev nivo je podešen na 0 eV.

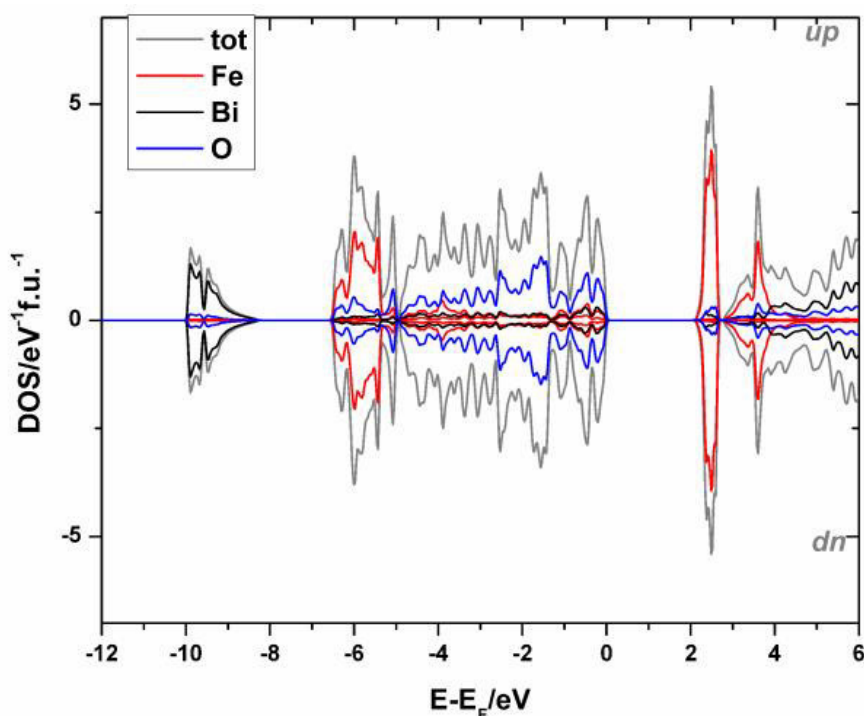
Ukupna gustina elektronskog stanja pokazuje efekat spinske - polarizacije u regionu okupiranih stanja od -8 eV do 0 eV, ali i u oblasti gde se nalaze stanja neokupirana elektronima, naime od 0,5 do 5 eV. Kada se ukupna gustina elektronskog stanja projektuje na individualne atome ispitivanog jedinjenja, evidentno je da je spinska - polarizacija prisutna uglavnom na atomu Fe. Ovo je očekivano, uzimajući u obzir magnetnu prirodu ovog atoma. U cilju jednostavnijeg pregleda, d elektronska stanja Fe su izdvojena i prikazana na istoj slici. Ovde želimo naglasiti da su dva izražena pika dve orijentacije spina d stanja redom prisutna u regionu od -8 eV do -6 eV i od 0,5 do 5 eV. Takođe, treba navesti da se stanja Bi nalaze na oko 10 eV ispod Fermijevog nivoa, dok se široka stanja O preklapaju sa Fe d stanjima.



Slika 5.29. Spin-gore (pozitivno) i spin-dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za feromagnetan  $\text{BiFeO}_3$

Pored proučavanja gustine elektronskih stanja, proračunat je magnetni moment Fe atoma koji iznosi oko  $3.98 \mu\text{B}$ , što se dobro slaže sa eksperimentalnom vrednošću za teseralnu feromagnetnu fazu od  $3.75(2) \mu\text{B}$  [130].

Na slici 5.30. je predstavljena ukupna gustina elektronskih stanja, kao i gustina elektronskih stanja razložena prema atomima Bi, O i Fe u spinski polarisanom  $\text{BiFeO}_3$ . Proračuni elektronske strukture su izvršeni nametanjem suprotne orijentacije magnetnog momenta na atomu gvožđa i stoga je rezultiralo nultim magnetnim momentom jedinične ćelije, što se slaže sa prethodnim magnetnim merenjima.



Slika 5.30. Spin gore (pozitivno) i spin dole (negativno) ukupna i parcijalna gustina stanja za antiferomagnetan  $\text{BiFeO}_3$

Elektronska stanja Bi se nalaze oko 10 eV ispod Fermijevog nivoa, slično kao na slici 5.29., dok su stanja O u širem opsegu i kao u prethodnom slučaju preklapaju se sa elektronskim stanjima Fe. Energetski procep („band gap“), izračunat korišćenjem DFT-GGA metodologije iznosi 2,1 eV. Imajući u vidu da izračunata vrednost energetskog procepa zavisi mnogo od vrednosti efektivnog potencijala korišćenog u proračunima, kao i od veličine merenih čestica, dobijena vrednost se dobro slaže sa rezultatima naše elektronske spektroskopije, kao i sa ostalim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima [80-82,56,115,131].

Takođe, ispitan je transfer naelektrisanja pomenutog jedinjenja korišćenjem Baderove teorije o atomima u molekulima [132]. Vrednost Baderovog naelektrisanja je jednaka razlici u

broju elektrona izolovanog atoma i broja elektrona atoma kada se nalazi u proučavanom jedinjenju. Za proučavanu  $\alpha$ -BiFeO<sub>3</sub> modifikaciju, izračunata vrednost Baderovog naelektrisanja je +1,86 za Fe i Bi i -1,24 za O. Ovaj rezultat pokazuje da je transfer isti sa Fe i Bi na atom kiseonika, i to se dobro slaže sa opštim trendom Baderovog naelektrisanja koje je praćeno elektronegativnošću atoma [133].

## 6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljene su rezultati istraživanja multiferoičnog materijala  $\text{BiFeO}_3$ . Pored eksperimentalnog istraživanja sinteze i karakterizacije pomenutog materijala, istraživanja su rađena i kompjuterskim proračunima, baziranim na teoriji funkcionala gustine u programskom paketu Win2k, kao i programskom paketu SPuDS. Ispitivana je elektronska struktura materijala kao i njegove magnetne osobine i analizom rezultata ove doktorske disertacije kao i literaturno dostupnih teorijsko-eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Primenom hidrotermalne metode iz nitrata bizmuta i gvožđa sintetisan je monofazni bizmut ferit. Pokazano je da najznačajniju ulogu u ovom procesu predstavlja čistoća početnih reaktanata od koje i zavisi sam ishod sinteze.
- Struktura i mikrostruktura dobijenog nanopraha bizmut ferita određena je Ritveldovom analizom podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom. Utvrđeno je da bizmut ferita, kristališe u romboedarskoj strukturi (prostorna grupa  $R3c$ ) i da sa povećanjem temperature termičkog tretmana veličina kristalita eksponencijalno raste od 29,3 nm koliko iznosi na temperaturi od  $200^\circ\text{C}$  do 52 nm koliko iznosi veličina kristalita za uzorak odgrevan na  $800^\circ\text{C}$ .
- Skenirajuća elektronska mikroskopija bizmut ferita potvrdila je prisustvo čestica pravilnog poliedarskog oblika prosečne veličine od 30 nm.
- Transmisiona elektronska mikroskopija je pokazala prisustvo jasnih difrakcionih tačaka koje su tipične za monokristale. Analiza indeksa pokazuje prisustvo romboedarske faze  $\text{BiFeO}_3$ . Analize sa HRTEM individualnog zrna potvrđuju ultra-fine kristalne strukture, sa međupljosnim rastojanjem od  $2.97 \text{ \AA}$  ( $d = 2.97 \text{ \AA}$ ).
- Ramanskom spektroskopijom bizmut ferita i FTIR spektroskopija je potvrđena monofaznost dobijenog bizmut ferita.
- EPR rezultati su sugerisali postojanje  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_V$  defekta je praćeno formiranjem trovalentnog jona gvožđa koji obezbeđuje lokalne 3d momente.
- Za određivanje osnovnih optičkih svojstava nanočestičnog bizmut ferita korišćena su elipsometrijska merenja. Dobijena vrednost energetske procepa ("band gap") od 2,71 eV se dobro slaže sa literaturnom vrednošću koja iznosi oko 2,77 eV.

- Zavisnost temperature od magnetizacije je pokazala antiferomagnetni-paramagnetni fazni prelaz na temperaturi  $T_N=220\text{K}$ , dok je na nižoj temperaturi od ove detektovano slabo feromagnetno ponašanje.
- Teorijska istraživanja su obuhvatala predviđanje kristalnih struktura u sistemu  $\text{BiFeO}_3$ . Korišćenjem metode pretrage baze podataka u sistemu  $\text{ABX}_3$  i praćenjem naginganja oktaedara u strukturi dobijeno je 11 strukturnih kandidata. Na osnovu vrednosti globalnog indeksa nestabilnosti izvršeno je rangiranje 11 predviđenih modifikacija  $\text{BiFeO}_3$ . Utvrđeno je da je najstabilnija modifikacija označena kao  $\text{BiFeO}_3$  - (1), koja kristališe u prostornoj grupi  $R\bar{3}c$ , sa  $GII=0,00047$ , dok je najnestabilnija predviđena struktura teseralna  $Pm\bar{3}m$ , obeležena kao  $\text{BiFeO}_3$  - (11) sa  $GII=0,74669$ . Vrednost globalnog indeksa nestabilnosti, koji je blizu nule za  $\text{BiFeO}_3$ - (1) modifikaciju, ukazuje na nestabilnost strukture i mogućnost lakog prelaska u ravnotežnu  $\alpha\text{-BiFeO}_3$  strukturu, pri čemu se na ne javlja kao poseban energetski minimum. Prethodno navedeno je potvrđeno u našim *ab initio* proračunima.
- Rezultati dobijeni SPuDS modelovanjem ukazali su na postojanje tri ortorombične strukture bizmut ferita:  $\text{BiFeO}_3$ - (2), koja kristališe u prostornoj grupi  $Pnma$  (br. 62),  $\text{BiFeO}_3$ - (3), koja kristališe u  $Imma$  (br. 74) i  $\text{BiFeO}_3$ - (8), koja kristališe u prostornoj grupi  $Cmcm$  (br. 63). Predviđena strukturalna modifikacija  $\text{BiFeO}_3$ - (3) do sada nije bila poznata u literaturi.
- Predložene su četiri tetragonalne modifikacije bizmut ferita:  $\text{BiFeO}_3$ - (4) koja kristališe u prostornoj grupi  $P4/mbm$  (br. 127),  $\text{BiFeO}_3$ - (5), koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/mcm$  (br. 140),  $\text{BiFeO}_3$ - (6), koja kristališe u prostornoj grupi  $P4_2/nmc$  (br. 137) i  $\text{BiFeO}_3$ - (10), koja kristališe u prostornoj grupi  $I4/mmm$  (br. 139). Prve tri strukture imaju istu vrednost globalnog faktora nestabilnosti dok  $\text{BiFeO}_3$  - (10) ima veću vrednost globalnog indeksa nestabilnosti i znatno je nestabilnija.
- Pored monoklinične modifikacije  $\text{BiFeO}_3$  - (7), koja kristališe u prostornoj grupi  $C2/c$  (br. 15) predložene su i dve teseralne modifikacije,  $\text{BiFeO}_3$ - (9) koja kristališe u prostornoj grupi  $Im\bar{3}$  (br. 204) i  $\text{BiFeO}_3$ - (11) koja kristališe u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  (br. 221).
- Za četiri dobijene strukture ( $\alpha\text{-BiFeO}_3$ ,  $\beta\text{-BiFeO}_3$ - (2),  $\text{BiFeO}_3$ - (4),  $\text{BiFeO}_3$ - (11)) je urađene su lokalne optimizacije korišćenjem linearizovanog proširenog

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

- Predviđena  $\text{BiFeO}_3$  - (2) struktura je upoređena sa literaturnim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima o  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  strukturi. Bitno je naglasiti da dolazi do promene koordinacionog broja  $\text{Bi}^{3+}$ , čija je vrednost je šest u  $\alpha$ -  $\text{BiFeO}_3$  modifikaciji, dok je u  $\beta$  -  $\text{BiFeO}_3$  strukturi u koordinaciji osam što može u velikoj meri uticati na polarizaciju jedinjenja.
- Eksperimentalno proračunata teseralna  $\gamma$ -  $\text{BiFeO}_3$  faza, koja se javlja na temperaturama iznad  $930^\circ\text{C}$ , uspešno je upoređena sa predviđenom strukturom  $\text{BiFeO}_3$  - (11) i optimizovana je na *ab initio* nivou.  $\gamma$ -  $\text{BiFeO}_3$  faza kristališe u prostornoj grupi  $Pm\bar{3}m$  (221) i  $a=3.9538$ , što do sada nije poznato u literaturi.
- Optimizovana je struktura  $\text{BiFeO}_3$ -(4) u prostornoj grupi  $P4/mbm$  (br. 127) na *ab initio* nivou sa parametrima ćelije  $a=5.4212\text{Å}$  i  $c=4.11635\text{Å}$ . Ovo je prvi izveštaj o ovakvoj tetragonalnoj fazi u bizmut feritu. Tetragonalna  $\text{BiFeO}_3$ -(4) može biti dobar kandidat duž  $\beta \rightarrow \gamma$  fazne transformacije u  $\text{BiFeO}_3$ . Takođe, drugi tetragonalni kandidati su manje realni.
- Proračun magnetnih svojstava bizmut ferita na *ab initio* nivou je bio u odličnoj korelaciji sa prezentovanim magnetnim merenjima u ovoj doktorskoj disertaciji. Proračunat je magnetni moment Fe atoma i on iznosi oko  $3.98 \mu\text{B}$ , što je u saglasnosti sa eksperimentalnom vrednošću za teseralnu feromagnetnu fazu od  $3.75(2) \mu\text{B}$ .
- Proračun električnih svojstava na *ab initio* nivou je takođe u dobroj korelaciji sa prezentovanim električnim merenjima i pored gustine elektronskog stanja izračunata je i vrednost energetskog procepa („band gap“), koja iznosi  $2,1 \text{ eV}$ . Izračunate su vrednosti Baderovih naelektrisanja koje iznose  $+1,86$  za Fe i Bi, i  $-1,24$  za O.

## 7. LITERATURA

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

- Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature. *Nat. Mater.*, 5 (2006) 823-829.
- [13] W. Prellier, M. P. Singh, P. Murugavel, The single-phase multiferroic oxides: From bulk to thin film. *J. Phys-Condens. Mat.*, 17 (2005) R803-R832.
- [14] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, S. Fusil, Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO<sub>3</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*, 76 (2007)024116.
- [15] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-Ray and Neutron Diffraction Study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32 (1971) 1315-1320.
- [16] S. M. Selbach, T. Tybell, M. A. Einarsrud, T. Grande, The ferroic phase transitions of BiFeO<sub>3</sub>. *Adv. Mater.*, 20 (2008) 3692-3696.
- [17] J. Lu, L. J. Qiao, P. Z. Fu, Y. C. Wu, Phase equilibrium of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary system and growth of BiFeO<sub>3</sub> single crystal. *J. Cryst.Growth*, 318 (2011) 936-941.
- [18] M. Polomska, W. Kaczmarek, Z. Pajak, Electric and magnetic properties of (Bi<sub>1-x</sub>Lax)FeO<sub>3</sub> solid solutions. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 23 (1974) 567-574.
- [19] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott, The beta phase of multiferroic bismuth ferrite and its betagamma metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 014110.
- [20] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil, Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 134108.
- [21] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, P. Lightfoot, Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO<sub>3</sub>: crystal structure of the orthorhombic β phase, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 027602.
- [22] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Phase transitions, electrical conductivity and chemical stability of BiFeO<sub>3</sub> at high temperatures. *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 1205-1208.
- [23] E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, E. Y. Rode, V. A. Terekhova, The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *B. Acad. Sci.USSR Ch+*, 14 (1966) 873-874.
- [24] M. I. Morozov, N. A. Lomanova, V. V. Gusarov, Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. *Russ.J. Gen. Chem.*, 73 (2003) 1676-1680.



- [25] A. Maitre, M. Francois, J. C Gachon, Experimental study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system. *J. Phase Equilib. Diff.*, 25 (2004) 59-67.
- [26] G. D. Achenbac, W. J. James, R. Gerson, Preparation of single phase polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 437.
- [27] M. Valant, A. K. Axelsson, N. Alford, Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$ . *Chem. Mater.*, 19(2007) 5431- 5436.
- [28] T. T Carvalho, P. B. Tavares, Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *Mater. Lett.*, 62 (2008) 3984-3986.
- [29] S. M Selbach, M. A Einarsrud, T. Grande, , On the Thermodynamic Stability of  $\text{BiFeO}_3$ . *Chem. Mater.*, 21 (2009) 169-173.
- [30] J. C. Schön, M. Jansen, First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: determination of promising structure candidates by global optimization, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1286–1304 (in English).
- [31] D. Zagorac, J. C. Schön, J. Zagorac, M. Jansen, Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 075201.
- [32] J. Zagorac, D. Zagorac, A. Zarubica, J. C. Schön, K. Djuris, B. Matovic, Prediction of possible  $\text{CaMnO}_3$  modifications using an ab initio minimization data mining approach, *Acta Crystallogr. B* 70 (2014) 809-819.
- [33] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDS, *Acta Crystallogr. B* 57 (2001) 725–738.
- [34] M. W. Lufaso, P. M. Woodward, Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites, *Acta Crystallogr. B* 60 (2004) 10–20.
- [35] A. Salinas-Sanchez, J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche, J. L. Martinez, Structural characterization of  $\text{R}_2\text{BaCuO}_5$  ( $\text{R}=\text{Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu}$  and  $\text{Sm}$ ) oxides by X-ray and neutron diffraction, *J. Solid State Chem.* 100 (1992) 201–211.
- [36] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann Phys* 84(1927)457-484.
- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 136(1964) B864- 871
- [38] W. Kohn, L. J. Sham, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys Rev* 140(1965) A1133.
- [39] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev Mod Phys* 71(1999)1253-1266.

- [40] K. Batalović, Hidridi legura prelaznih metala 4.grupe sa gvožđem i niklon- od elektronske strukture do primene za skladištenja vodonika, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u beogradu 2013.
- [41] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 136(1964) B864- 871
- [42] W. Kohn, K. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects *Physical Review* 140A (1965) 1133.
- [43] J. Radaković, Energetska struktura i gradijenti električnih polja intermetalnih jedinjenja HfV2 i ZrV2 -čistih, dopiranih tantalom i kadmijumom i njihovih hidrida, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2013.
- [44] M. Petković „, Primenjena kvantna hemija“, Fakultet za fizičku hemiju 2013
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136:B864,1964
- [46] A. D. Khein, J Singh, CJ Umrigar: *All-electron study of gradient corrections to the localdensity functional in metallic systems*, *Phys. Rev. B* 51 (1994) 4105
- [47] J. Kohanoff: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*, Cambridge University Press (2006)
- [48] A. D. Becke: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple* *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [50] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais: *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [51] M. Perić „, Struktura i spektri molekula“ Srpska akademija nauka i umetnosti (2009) 278-291.
- [52] J. C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846
- [53] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001

- [56] I. A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, L. Bellaiche, Finite-temperature properties of multiferroic, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 227602.
- [57] R. Hundt, KPLOT-program, University of Bonn, Germany 1979, Version 9, 6.15, ([www.crystalimpact.com/download/kplot.htm](http://www.crystalimpact.com/download/kplot.htm)), 2012.
- [58] R. Hundt, J. C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 413–416
- [59] A. Hannemann, R. Hundt, J. C. Schön, M. Jansen, A new algorithm for space-group determination, *J. Appl. Crystallogr.* 31 (1998) 922–928.
- [60] R. Hundt, J.C. Schön, M. Jansen, CMPZ—an algorithm for the efficient comparison of periodic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 6–16.
- [61] R. Hundt, J.C. Schön, S. Neelamraju, J. Zagorac, M. Jansen, CCL: an algorithm for the efficient comparison of clusters, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 587–593.
- [62] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658.
- [63] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u beogradu, 1996.
- [64] Search/Match (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-phase-analysis.html>)
- [65] DiffractPlus (<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/eva-evaluation-options.html>)
- [66] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192 (1993) 55–69.
- [67] V. Jokanovic, Instrumentalne metode ključ razumevanja nanotehnologije I nanomedicine, Inžinjerska akademija Srbije I Institut za nuklearne nauke „Vinča”, (2014) 61-64.
- [68] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James, Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 1315.
- [69] R. A. Young, R. A. *The Rietveld method*. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford University Press, Oxford, UK, (1996) 132-166.
- [70] S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (1993) 119-120.
- [71] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. V. Popović, Optička svojstva nanomaterijala, Institut za fiziku, Akademska misao, Beograd (2011).

- [72] A. Antić-Jovanović, Molekulska spektroskopija -spektrohemijski aspekti, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2002, 408-409.
- [73] N. Paunović, Magnetizam u oksidnim nanomaterijalima, Univerzitet u Beogradu, Fizički Fakultet (2013)
- [74] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer Rev. Sci. Instrum (1959) 548.
- [75] H. Fujiwara, Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2007., R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized light. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1977.
- [76] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry. Norwich: William Andrew Inc., 2005.
- [77] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Application, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan, (2007).
- [78] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of ellipsometry, Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, (2005).
- [79] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, A. W. Hewat, Atomic displacements in BiFeO<sub>3</sub> as a function of temperature: neutron diffraction study, Acta Crystallogr. 63 (2007) 537–544.
- [80] L. W. Martin, S. P. Crane, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 434220–434233.
- [81] G. Catalan, J. F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, Adv. Mater. 21(2009) 2463–2485.
- [82] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J. L. Jones, J. E. Daniels, D. Damjanovic, BiFeO<sub>3</sub> ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1993–2011.
- [83] F. Kubel, H. Schmid, Structure of a ferroelectric and ferroelastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>, Acta Crystallogr. B 46 (1990) 698–702.
- [84] H. J. Feng, Magnetism and electronic properties of BiFeO<sub>3</sub> under lower pressure, J. Magn. Mater. 322 (2010) 3755–3759.
- [85] M. Čebela, B. Janković, R. Hercigonja, M. J. Lukić, Z. Dohčević-Mitrović, D. Milivojević, B. Matović, Comprehensive characterization of BiFeO<sub>3</sub> powder synthesized by the hydrothermal procedure, Processing and Application of Ceramics 10 [4] (2016) 201–208

- [86] J. Rodríguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001) 12–9, <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>.
- [87] A. Palewicz, R. Przeniosło, S. Sosnowska and A. W. Hewatb, Atomic displacements in BiFeO<sub>3</sub> as a function of temperature: neutron diffraction study, *Acta Cryst.* (2007). B63, 537–544.
- [88] I. M. Sosowska, Neutron scattering studies of BiFeO<sub>3</sub> multiferroics: a review for microscopists, *Journal of Microscopy*, 236, 109–114.
- [89] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil, “Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B*, 78 (2008) 134108
- [90] V. I. Zinenko, M. S. Pavlovskii, Lattice dynamics of BiFeO<sub>3</sub>: The untypical behavior of the ferroelectric instability under hydrostatic pressure, *JETP Lett.*, 87 (2008) 288–291.
- [91] S. Komarneni, V.C. Menon, Q.H. Li, R. Roy, F. Ainger, Microwave-hydrothermal processing of BiFeO<sub>3</sub> and CsAl<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1409–1412.
- [92] E. Shi, C.T. Xia, W.Z. Zhong, B.G. Wang, C.D. Feng, “Crystallographic properties of hydrothermal barium titanate crystallites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1567–1572.
- [93] A. Z. Simões, E .C. Aguiar, A. H. M. Gonzalez, J. Andrés, E. Longo, J. A. Varela, Strain behavior of lanthanum modified BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared via soft chemical method, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 104115.
- [94] S. Kumar, Structural, dielectric and magnetic characterization of Gd doped BiFeO<sub>3</sub> nanopowders, *Mater. Focus*, 2 (2013) 48–52.
- [95] C. Chen, J. Cheng, S. Yu, L. Che, Z. Meng, Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites, *J. Cryst. Growth*, 291 (2006) 135–139.
- [96] I. O. Troyanchuk, A.N. Chobot, O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, “Magnetic properties of Bi(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (M = Mn, Ti), *Inorg. Mater.*, 46 (2010) 424–428.
- [97] G. S. Lotey, N .K. Verma, Multiferroic properties of Tb-doped BiFeO<sub>3</sub> nanowires, *J. Nanopart. Res.*, 15 (2013) 1553–1566.
- [98] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A.R.Moodenbaugh, S. S. Wong, Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *Nano Lett.*, 7 (2007) 766–772.
- [99] G. S. Lotey, N .K. Verma, Magnetodielectric properties of rare earth metal-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electr.*, 24 (2013) 3723–3729.

- [100] R. C. Lennox, M. C. Price, W. Jamieson, M. Jura, A. Daoud-Aladine, C. A. Murray, C. Tang, D. C. Arnold, Strain driven structural phase transformations in dysprosium doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 3345–3360.
- [101] Y. Hu, L. Fei, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Wang, H. Gu, Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles via a wet chemical route at low temperature, *J. Nanopart.*, 2011 (2011) 1–6.
- [102] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1997, 70–75.
- [103] A. V. Zalesskii, A. A. Frolov, T. A. Khimich, A. A. Bush, Composition-induced transition of spinmodulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a Bi<sub>1-x</sub>LaxFeO<sub>3</sub> system studied using <sup>57</sup>Fe NMR, *Phys. Solid State*, 45 (2003) 134–138.
- [104] H. Wang, J. J. Zhu, J. M. Zhu, X. H. Liao, S. Xu, T. Ding, H. Y. Chen Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 3794–3799.
- [105] D. Kothari, V. R. Reddy, V. G. Sathe, A. Gupta, A. Banerjee, A. M. Awasthi, Raman scattering study of polycrystalline magneto-electric BiFeO<sub>3</sub>, *J. Magn. Mag. Mater.*, 320 (2008) 548–552.
- [106] A. Kumar, R. Rai, N. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y. Chu, L. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. Collins, J. Musfeldt, V. Gopalan, Linear and nonlinear optical properties of BiFeO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 92121915, 2008.
- [107] P. Suresh, S. Srinath, Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO<sub>3</sub>, *J. Alloy. Compd.* 554 (2013) 271–276.
- [108] T. J. Park, G. C. Papaefthymiou, G. C. Viescas, A. R. Moodenbaugh, S. S. Wong, Sizedependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Nanoparticles, *Nano Lett.* 7 (2007) 766–772.
- [109] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, N. B. Ming, Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO<sub>3</sub> ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 262907.
- [110] X. Z. Chen, R. L. Yang, J. P. Zhou, X. M. Chen, Q. Jiang, P. Liu, Dielectric and magnetic properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics sintered with the powders prepared by hydrothermal method, *Solid State Sci.* 19 (2013) 117–121.

- [111] R. Safi, H. Shokrollahi, Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) as a ferroelectro-magnetic material, *Prog. Solid State Chem.* 40 (2012) 6–15.
- [112] D. C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot, Ferroelectric-paraelectric transition in  $\text{BiFeO}_3$ : crystal structure of the orthorhombic  $\beta$  phase, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 027602.
- [113] A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I.S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, M. Y. Hu, P. Chow, Another mechanism for the insulator-metal transition observed in Mott insulators, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 155112.
- [114] O. E. Gonzalez-Vazquez, J. Iniguez, Pressure-induced structural, electronic, and magnetic effects in  $\text{BiFeO}_3$ , *Phys. Rev. B* 79 (2009) 064102.
- [115] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, O. Eriksson, Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in  $\text{BiFeO}_3$ , *Phys. Rev. B* 74 (2006) 224412.
- [116] H. J. Feng, Magnetism and electronic properties of  $\text{BiFeO}_3$  under lower pressure, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 3755–3759.
- [117] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, F. Hippert, Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ , *Phys. Rev. B* 73 (2006) 132101
- [118] V. I. Zinenko, M. S. Pavlovskii, Lattice dynamics of  $\text{BiFeO}_3$ : the untypical behavior of the ferroelectric instability under hydrostatic pressure, *JETP Lett.* 87 (2008) 288–291.
- [119] O. Dieguez, O. E. Gonzalez-Vazquez, J. C. Wojdel, J. Iniguez, First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ , *Phys. Rev. B* 83 (2011)094105
- [120] H. D. Megaw, C.N.W. Darlington, Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites, *Acta Crystallogr. A* 31 (1975) 161–173.
- [121] Y. Liu, K.-K. Wang, L.-H. Ni, Z.-H. Ren, G. Xu, C.-L. Song, G.-R. Han, Soft-mode driven tetragonal-to-monoclinic phase transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ , *Phys. Lett. A* 376 (2012) 3303–3307.
- [122] J. H. Feng, F. Liu, First-principles prediction of coexistence of magnetism and ferroelectricity in rhombohedral  $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$ , *Phys. Lett. A* 372 (2008) 1904–1909.
- [123] 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  $\text{BiFeO}_3$  ceramics, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3345–3360.

- [124] A. A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, E. Takayama- Muromachi, Structural properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> under hydrostatic pressure, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3400–3405.
- [125] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J.X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C.-H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y.-H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D.G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, R. Ramesh, A strain-Driven morphotropic phase boundary in BiFeO<sub>3</sub>, *Science* 326 (2009) 977–980.
- [126] J. F. Scott, R. Palai, A. Kumar, M.K. Singh, N.M. Murari, N.K. Karan, R.S. Katiyar, New phase transitions in perovskite oxides: BiFeO<sub>3</sub>, SrSnO<sub>3</sub>, and Pb (Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)<sup>1/2</sup> Ti<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1762–1768.
- [127] I.D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 2002.
- [128] J.-G. Park, M.D. Le, J. Jeong, S. Lee, Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2014) 433202.
- [129] P. Suresh, S. Srinath, Observation of high coercivity in multiferroic lanthanumdoped BiFeO<sub>3</sub>, *J. Alloy. Compd.* 554 (2013) 271–276.
- [130] W. Sosnowska, W. Schäfer, K.H. Kockelmann, Andersen, I.O. Troyanchuk, Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO<sub>3</sub> doped with manganese, *Appl. Phys. A* 74 (2002) S1040.
- [131] K. A. McDonnell, N. Wadnerkar, N. J. English, M. Rahman, D. Dowling, Photoactive and optical properties of bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>): an experimental and theoretical study, *Chem. Phys. Lett.* 572 (2013) 78–84.
- [132] R. W. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893–928.
- [133] K. Batalović, V. Koteski, D. Stojić, Hydrogen storage in martensite Ti–Zr–Ni Alloy: a density functional theory study, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26914–26920.



## **8. PUBLIKACIJE PROISTEKLE IZ DOKTORSKE DISERTACIJE**

### ***Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M<sub>21</sub>***

**Maria Čebela**, Dejan Zagorac, Katarina Batalović, Jana Radaković, Bojan Stojadinović, Vojislav Spasojević, Radmila Hercigonja, " BiFeO<sub>3</sub> perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics ", Ceramics International 43 (2017) 1256-1264

### ***Rad u istaknutom časopisu međunarodnog značaja M<sub>22</sub>***

**Maria Čebela**, Bojan Janković, Radmila Hercigonja, Miodrag J. Lukić, Zorana Dohčević-Mitrović, Dušan Milivojević, Branko Matović, " Comprehensive characterization of BiFeO<sub>3</sub> powder synthesized by the hydrothermal procedure " Processing and Application of Ceramics 10 [4] (2016)

### ***Radovi saopštjeni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M<sub>34</sub>***

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

Jelena Maletaškić, Branko Matović, **Maria Čebela**, Marija Prekajski Đorđević, Aleksandar Matković, D. Kozlenko, S. Kichanov, „Combined magnetic and structural characterization of hidrothermal bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) nanoparticles“, 4<sup>th</sup> Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16,2017, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.110.

**Maria Čebela**, Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Milena Rosić, Miljana Mirković, Jana Radaković, Katarina Batalović, „Structural and electronic properties of BiFeO<sub>3</sub>“, ROSOV PIN Third Regional roundtable: Refractory, process industry, nanotechnology and nanomedicine, June 1-2, 2017. Belgrade, Serbia, Book of Abtracts, p.73.

**Maria Čebela**, Radmila Hercigonja, Marija Prekajski, Miljana Mirković, Jelena Pantić, Jelena Luković, Branko Matović „, BiFeO<sub>3</sub> CERAMICS: PROCESSING, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES“ The 4<sup>TH</sup> International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (2015 ) 121

**Maria Čebela**, Radmila Hercigonja, Svetlana Ilić, Miljana Mirković, Jelena Pantić, Jelena Luković, Branko Matović, „Synthesis, optical and magnetic properties studies of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>“, 11<sup>th</sup> Conference for Young Sciences in Ceramics ESR Workshop, COST IC1208, October 21-24, 2015, Novi Sad, Srbija, Book of Abstracts, p. 78.

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

**Maria Čebela**, Radmila Hercigonja, Svetlana Ilić, Miljana Mirković, Mia Omerašević, Branko Matović „Synthesis and characterization of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> powders fabricated by hydrothermal and mechanochemical method“ ROSOV PIN Fruška Gora, Serbia, October 23-24, 2014, p.87.

**Maria Čebela**, Radmila Hercigonja, Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Matović “Synthesis and characterization of BiFeO<sub>3</sub> nanopowder”, Twelfth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, December 11-13, 2013, in Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.10.

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

**Maria Čebela**, Marija Prekajski, Jelena Pantić, Mia Omerašević, Branko Matović “Hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO<sub>3</sub>”, The fifteenth annual conference Yucomat 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013. Book of Abstracts, p.126.

**Maria Čebela**, Marija Prekajski, Jelena Pantić, Mia Omerašević, Branko Matović “Hydrothermal synthesis and magnetic studies of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>” Programme and the book of abstract : 2<sup>th</sup> Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, 2013, Belgrade, Serbia ISBN 978-89-80109-18-3

**Maria Čebela**, Marija Prekajski, Mia Omerašević, Branko Martović, “Reducing the particle size of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for the synthesis of  $\text{BiFeO}_3$ ”, The joint event of the 11<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1<sup>st</sup> European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, December 3<sup>rd</sup>-5<sup>th</sup>, 2012, Belgrade, Serbia, book of abstracts, p.93.

## 9. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

**Maria (Žarko) Čebela** rođena je 28.01.1982. godine u Beogradu, Republika Srbija. Posle završene IX beogradske gimnazije, prirodno-matematičkog smera, upisala se na Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, 2001. godine.

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

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

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

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

- ka istraživanjima vezanim za teorijska ispitivanja novih materijala, od teorijskog predviđanja novih jedinjenja i novih (meta)stabilnih modifikacija već postojećih molekula i materijala, do teorijskog ispitivanja osobina istraživanih materijala;
- ka eksperimentalnom istraživanju multiferoičnih materijala, na bazi  $\text{BiFeO}_3$ . Proučavanju metoda sinteze i optimizaciji uslova postojećih sinteza za dobijanje monofaznog praha bizmut ferita, kao i detaljnoj karakterizaciji materijala

Maria Čebela je koautor na 11 naučnih radova, od toga 7 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima ( $M_{21}$ ), i rad u istaknutom međunarodnom časopisu ( $M_{22}$ ) i 25 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima ( $M_{34}$ ).

## BIBLIOGRAFIJA

**Radovi koji nisu ušli u sastav doktorske disertacije:**

- Conić Dragan, Gradišak Anton, Jana Radaković, Iordoc M, Miljana Mirković, **Maria Čebela**, Katarina Batalović, Influence of Ta and Nb on the hydrogen absorption kinetics in Zr-based alloys”, International Journal of Hydrogen Energy 40 [16] (2015) 5677-5682
- Aleksandar Jović, Aleksandar Đorđević, **Maria Čebela**, Ivana Stojković, Radmila Hercigonja, Biljana Šljukić, " Composite zeolite/carbonized polyaniline electrodes for p-nitrophenol sensing" , Journal of Electroanalytical 778 (2016) 137-147
- Miljana Mirković, Tamara Pašti, Anja Došen, **Maria Čebela**, Aleksandra Rosić, Branko Matović, Biljana Babić, Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite, RSC Advances 6 (2016) 12219-12225.
- Branko Matović, Jelena Pantić, Jelena Luković, **Maria Čebela**, Svetlana Dmitroviž, Miljana Mirković, Marija Prekajski , A novel reduction-oxidation synthetic route for hafnia, Ceramics International 42 (2016) 615-620.
- Stevan Mušicki, Ljiljana Kljajević, Miško Milanović, **Maria Čebela**, Slađana Milovanović, Snežana Nenadović, Miloš Nenadović, Predicting of lead distribution and immobilization in soil of the region of lignite mining (Rudovci, Serbia), Acta Montanistica Slovaca, 20 (2015) 192-199.
- Branko Matović, Biljana Babić, Dušan Bučevac, **Maria Čebela**, Vesna Maksimović, Jelena Pantić, Miljković Miroslav, Synthesis and characterization of hafnium carbide fine powders, Ceramics International 39 (2013) 719-723.
- Branko Matović, Jelena Pantić, Marija Prekajski, Nadežda Stanković, Dušan Bučevac, Tamara Minović, **Maria Čebela**, Synthesis and characterization of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nanopowders, Ceramics International 39 (2013) 3151-3155.
- Dragan Marković, Žarko Čebela, Nikola Mladenović, Slobodan Pokrajac, Vojislav Simonović, **Maria Čebela**, Ivana Marković, “The innovated technical design of vibratory system calibration, optical color sorting of frozen fruits, preparing the masses for raspberry crumble , milling, purification and packaging”

- Dragan Marković, Milan Veljić, Vojislav Simonović, **Maria Čebela**, “*Modeling the flow of fresh and deep frozen calibrated fruit by rotating sizing machines*”, Journal on Processing and Energy in Agriculture 15 (2011) 67-70.

***Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M<sub>34</sub>***

- Milica Vasić, Radmila Hercigonja, **Maria Čebela**, Diogo M.F. Santos, Biljana Šljukić, „ Pd – modified X zeolite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium“ 2<sup>nd</sup> International meeting on Materials Science for Energy Related Applications , September 29-30, 2016, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p. 63.
- Dejan Zagorac, Jelena Zagorac, Klaus Doll, Milena Rosić, Maria Čebela, Branko Matović, „ Computational studies of binary and ternary systems and connection to actual synthesis routes”, 24<sup>th</sup> Annual meeting of the German Crystallographic Society (DKG), 14-17 March 2016. Stuttgart, p.52.
- Miljana Mirković, Anja Došen, Biljana Babić, **Maria. Čebela**, Peđa Vulić, Aleksandra Rosić, Branko Matović, „Synthesis of monetite (CaHPO<sub>4</sub>) by mechanochemical treatment of Brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)“, 11<sup>th</sup> Conference for young scientists in Ceramics, SM-2015, October 21-24, 2015, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, p. 71.
- Svetlana Ilić, Slavica Zec, Marija Stojmenović, Jelena Pantić, **Maria Čebela**, Ljiljana Kljajević, Branko Matović, Phase development and thermal behaviour of hybrid sol-gel derived mullite precursor, 11th Conference for Young Scientists i Ceramics and ESR Workshop, COST IC1208 October 21-24, 2015 , Novi Sad, Serbia, Book of Abstract, p. 60.
- Svetlana Ilić, Slavica Zec, Vesna Maksimović, Vladimir Urbanovich, Adela Egelja, **Maria Čebela**, Branko Matović, The influence of temperature on microstructure of mullite sintered at high pressure, 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June15-17, 2015, Belgrade, Serbia, Book of Abstract, p. 103.
- Jelena Pantić, Jelena Luković, **Maria Čebela**, Tamara Minović, Miljana Mirković, Svetlana Ilić, Milena Rosić „ Synthesis and characterization of sphene based ceramics“, ROSOV PIN 2014, Centar for Industrial and Technological development "Adrevlje", Fruška Gora, Serbia, October 23-24, 2014, p. 136.

- Miljana Mirković, Anja Došen, Biljana Babić, **Maria Čebela**, Mia Omerašević, Branko Matović, Aleksandra Rosić, „Synthesis of Monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) by mechanochemical treatment of Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )“, Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology ROSOV PIN 2014, October 23-24, 2014. Andrevlje, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstracts, p.131.
- Svetlana Ilić, Slavica Zec, Vesna Maksimović, **Maria Čebela**, Mia Omerašević, Aleksandra Šaponjić, Branko Matović, Dopant effect of iron on the formation of sol-gel derived mullite, 2<sup>nd</sup> regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology, Rosov Pin 2014, October 23-24, 2014, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstract, p. 91.
- Mia Omerašević, Bojana Nedić Vasiljević, Svetlana Ilić, **Maria Čebela**, Miljana Mirković, Ana Radosavljević-Mihajlović, Branko Matović, „Thermal transformation of Cs-Exchanged zeolite“ 2<sup>nd</sup> regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology, Rosov Pin 2014, October 23-24, 2014, Fruška Gora, Serbia, Book of Abstract, pp.
- Mia Omerašević, **Maria Čebela**, Andrija Savić, Vesna Maksimović, Nikola Vuković, Slavko Mentus “Synthesis and characterization of cesium aluminosilicate phases from LTA zeolites as a precursor”, Twelfth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, December 11-13, 2013, in Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, p.9.
- Mia Omerašević, **Maria Čebela**, Andrija Savić, Snežana Nenadović, Ana Radosavljević-Mihajlović, Slavko Mentus “Thermal Induced Phase Transformation of Cs-Exchanged LTA framework zeolite”, Conference for Young Scientists in Ceramics, 10<sup>th</sup> Students Meeting and 3<sup>rd</sup> ESR COST MP0904 Workshop, Novi Sad, Serbia, November 6-9, 2013. Book of Abstracts, p.9.
- Mia Omerašević, Uroš Jovanović, Vladimir Pavlović, **Maria Čebela**, Snežana Nenadović, „Cesium adsorption and phase transformation of clinoptilolite“, Programme and the book of abstract : 2<sup>th</sup> Conference of The Serbian Ceramic Society, June 5-7, 2013, Belgrade, Serbia ISBN 978-89-80109-18-3
- Mia O. Omerašević, Miljana M. Mirković, Uroš D. Jovanović. Anja Došen, Ljiljana M. Kljajević, **Maria Ž. Čebela**, Snežana S. Nenadović, “Comparative

analysis of cesium sorption behavior of thermally, mechanochemically modified and raw diatomite”, The joint event of the 11<sup>th</sup> Young Researchers' Conference: Materials Science and Engineering and the 1<sup>st</sup> European Early Stage Researchers' Conference on Hydrogen Storage, December 3<sup>rd</sup>-5<sup>th</sup>, 2012, Belgrade, Serbia, book of abstracts, p.94, ISBN 978-86-7306-1221

- Mia. Omerašević, Uroš Jovanović, Ljiljana Kljajević, **Maria Čebela**, Snezana Nenadović, „Adsorption characteristics of metakaolin-based geopolymers“, Belgrade, Serbia, 19-20. oktobar 2012.
- **Maria Čebela**, Ana Radosavljević Mihajlović, Vesna Maksimović, Branko Matović, “Characterization of sintered magnesite microstructural and XRD analysis”, 1<sup>st</sup> Conference of the Serbian Ceramic Society 17-18.03.2011., Belgrade, Serbia, book of abstracts, p.28, ISBN 978-86-7306-107-8



**10. PRILOZI**Tabela S1. Skup parametara koji se koriste za kvantno mehaničke kalkulacije i strukturno predviđanje BiFeO<sub>3</sub>.

Metod	<b>BVC (Bond Valence Calculation)</b>
Kod	SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software)
Položaj B-katjona	AMX <sub>3</sub>
Tilt sign	+1
Faktor Tolerancije (BVC Parameter)	0.9146
Temperatura (K)	298.0
Metod	FP(L)APW+lo (DFT (Teorija funkcionala gustine))
Kod	Wien2k
Funkcional	GGA (generalizovani gradijent aproksimacije), GGA+ <i>U</i> (+ <i>U<sub>eff</sub></i> korekcija)
<i>U<sub>eff</sub></i> (eV)	3.8
<i>R<sub>mt</sub></i>	2.07 Bohr (Bi) 1.75 bohr (Fe) 1.6 bohr (O)
<i>R<sub>mt</sub>K<sub>max</sub></i>	8.5
Cutoff (Ry)	-7
<i>l<sub>max</sub></i> (Ry)	10
<i>G<sub>max</sub></i> (Ry)	20
Kriterijum konvergencije	
(mRy/bohr)	1<
<i>E<sub>tot</sub></i> (Ry)	0.001<

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

Metod	<b>XRD (difrakcija x- zračenja)</b>
Uređaj	Rigaku ULTIMA IV XRPD difraktometer
Tip radijacije	Cu $K\alpha_{1,2}$
Strukturno utičnjavanje	Rietveldova metoda
Kod	FullProf
Širenje veličine zrna	Lorentzian funkcija
Strain broadening	Gaussian gunkcija
$2\theta$ (°)	20 – 80
Step width (° $2\theta$ )	0.02
Time per step (s)	5
Temperatura (K)	298.0
FHWM	U = 0.4518 V = -0.5023 W = 0.1880
Metod	Elipsomerija
Uređaj	High resolution variable angle spectroscopic ellipsometer (SOPRA GES5E-IRSE)
Tip	Rotating polarizer
Upadni ugao $\theta_i$ (°)	65
oblast	UV–VIS
Metod	SQUID merenja
Uređaj	Quantum Design MPMS XL-5 SQUID magnetometer
Tip	Jednosmerna struja
Temperatura (K)	5 – 300
Magnetno polje (Oe)	100
Magnetizacija u funkciji magnetnog polja	
Temperatura (K)	5, 300
Magnetno polje (kOe)	50

Tabela S3. Izračunate vrednosti indeksa nestabilnosti (*GII*) za 11 predviđenih BiFeO<sub>3</sub> modifikacija uz pomoć BVC metode upoređenih sa *ab initio* energijom izračunatom GGA metodom.

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



```

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

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

=> Absorption parameters:
0.10040 0.00000
0.00000 0.00000

```

```

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

```

```

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

```

```

==> ATOM PARAMETERS:

```

```

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

```

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

==> MAGNETIC MOMENT PARAMETERS:

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

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

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

=> Overall scale factor : 0.370469481 0.011390570

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

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

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

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

=> Preferred orientation: 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

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

---

0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
=> Xtof and ytof params : 0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
=> Strain par. s2,s1,s0 : 0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
=> Size parameters z1,z0: 0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
  
=> T.O.F. FWHM gam-2,1,0: 0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
0.00000 0.00000  
=> Strain parameter LSTR: 0.00000 0.00000  
  
=> Absorption parameters:  
0.10040 0.00000  
0.00000 0.00000  
  
==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1  
  
=> Zero-point: 0.0000 0.0000  
=> Background Parameters (linear interpolation) ==>  
14.5793 0.00000  
14.8052 0.00000  
15.2501 1.17838  
17.2748 1.35058  
18.7539 1.20973  
19.3863 1.33660  
22.8013 1.33159  
25.5396 1.00209  
33.2101 0.968179  
37.4003 1.03891

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

-----  
**BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1**  
-----

**=> Phase: 1 bfo; DN-12**

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

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

**=> Phase: 2 mag**

**=> Magnetic R-factor: 6.57**



**Прилог 1.****Изјава о ауторству**

Потписана Марија Чебела

број индекса 315/10

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут-ферита (BiFeO<sub>3</sub>)

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут - ферита ( $\text{BiFeO}_3$ )Ментор др Радмила ХерцигонјаПотписана Марија Чебела

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

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада. Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Прилог 3.****Изјава о коришћењу**

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

**Синтеза и карактеризација наночестичног бизмут- ферита ( $\text{BiFeO}_3$ )**

---

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, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_