

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Marija R. Šuljagić

STRUKTURNA I FUNKCIONALNA SVOJSTVA MATERIJALA NA BAZI SPINELNIH OKSIDA

doktorska disertacija

Beograd, 2023.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Marija R. Šuljagić

**STRUCTURAL AND FUNCTIONAL
PROPERTIES OF SPINEL OXIDE-BASED
MATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Mentori

dr Ljubica Anđelković,
viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu-Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

dr Milica Milenković,
vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu-Hemijski fakultet

Članovi komisije

dr Maja Gruden-Pavlović,
redovni profesor, Univerzitet u Beogradu-Hemijski fakultet

dr Vladimir Pavlović,
redovni profesor, Univerzitet u Beogradu-Poljoprivredni fakultet

dr Božidar Čobeljić,
vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu-Hemijski fakultet

dr Dalibor Stanković,
docent, Univerzitet u Beogradu-Hemijski fakultet

dr Ivan Petronijević,
naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu-Fizički fakultet

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija izrađena je pri katedri za Opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom dr Milice Milenković i dr Ljubice Anđelković.

Mom mentoru i pre svega prijatelju za ceo život, dr Ljubici Anđelković dugujem ogromnu zahvalnost na ukazanom poverenju od početka moje pustolovine zvane nauka, pa do sada. Ovih nekoliko reči je malo da se izrazi sva zahvalnost za neizmernu podršku, veru u mene i sve ono čemu me je naučila. Bezuslovna pomoć i moralna podrška koje mi je pružila tokom izrade ove disertacije za mene su neprocenjivi. Zahvaljujući njoj sam spremna da postanem samostalan istraživač, a naše prijateljstvo ima mnogo veću vrednost od ove disertacije.

Dr Milici Milenković se zahvaljujem na pomoći prilikom izrade ove disertacije, svim korisnim savetima koje mi je kao mentor pružila i beskrajno zanimljivim razgovorima koje smo vodile u laboratoriji 560.

Profesorki Maji Gruden sam veoma zahvalna na dugogodišnjoj podršci i pomoći, ne samo u toku trajanja izrade ove disertacije, već od momenta kad mi je kao diplomcu na osnovnim studijama ukazala poverenje i prihvatila da bude moj mentor.

Malo je reči da sam zahvalna profesoru Vladi Pavloviću na svemu što je učinio za mene od početka mojih doktorskih studija. Veoma cenim znanje koje mi je preneo i njegovu bezgraničnu podršku. Eone koje smo proveli snimajući SEM i TEM uz bezbroj tema za razgovore mnogo zanimljivijih od same problematike teze ću uvek pamtit.

Dragom Dejanu Jeremeću Jeri se zahvaljujem na ukazanom poverenju, prenesenom znanju i svim zanimljivim trenucima provedenim kako na poslu tako i na međunarodnim konferencijama. Čast je poznavati tako svestranu osobu.

Ogromnu zahvalnost dugujem i dr Ivanu Petronijeviću bez čijih eksperimenata i neprocenjivog znanja u oblasti fizike izrada ove teze ne bi bila moguća. Beskonačni sati koje smo Ljubica, on i ja proveli pokušavajući da odgovorimo na izazove koja su istraživanja vezana za ovu disertaciju postavila ostaće mi u jako lepom sećanju.

Dr Miljani Mirković se zahvaljujem na dobroj volji i spremnosti da uvek izade u susret kada je rendgenska difrakcija na prahu u pitanju. Takođe joj se zahvaljujem na pruženoj prilici i uključivanju u sopstvena istraživanja koja nisu deo ove teze.

Profesoru Aleksandru Kremenoviću sam veoma zahvalna na pomoći prilikom interpretacije rezultata fazne analize koji su značajno doprineli kvalitetu ove disertacije.

Dr Adisu Džunuzoviću se zahvaljujem na feroelktričnim merenjima i korisnim sugestijama koje su oplemenile ovu disertaciju.

Istraživačkoj grupi profesora Milorada Kuraice, pri čemu bih posebno izdvojila dr Predraga Iskrenovića, sam jako zahvalna na uspešnoj dugogodišnjoj saradnji vezanoj za spektralnu analizu pod uticajem magnetnog polja. Stečeno znanje koje mi je Peca preneo bilo je od krucijalne važnosti u mom istraživačkom radu.

Istraživačkoj grupi dr Lukasa Kilanskog iz Poljske dugujem veliku zahvalnost na izvedenim magnetnim merenjima materijala koje sam sintetisala. Njihove ekspertiza u velikoj meri je doprinela kvalitetu ove teze.

Dr Božidaru Čobeljiću i dr Daliboru Stankoviću se najlepše zahvaljujem na korisnim sugestijama tokom pisanja teze kao i pomoći prilikom izrade iste.

Na nesebičnoj podršci prilikom izrade ove disertacije jako sam zahvalna dr Suzani Filipović, dr Nini Obradović i dr Matiji Zlataru.

Vuki i Bošku zahvaljujem na svim lepim trenucima provedenim u laboratoriji 560.

Profesoru Mariu Zlatoviću i profesoru Milošu Milčiću se zahvaljujem na ukazanom poverenju da budem asistent na kursevima koji drže kao i na dugogodišnjoj uspešnoj saradnji. Mojim studentima sam takođe zahvalna jer sam kroz rad sa njima naučila mnogo.

Na svim korisnim savetima vezanim za hemiju kao i na prijateljstvu koje smo izgradili tokom ovih godina zahvaljujem se Mladenu Lakiću i Predragu Ristiću.

Dunji, Stefanu, Jeleni, Nataši, Ani, Neveni, Leni, Raji, Nemanji, Marku, Ivanu, Nikoli, Dušanu, Zoranu, Sneži, Mileni, Aleksandri, najdražem kumčetu Borisu i najdražem malom prijatelju Gagiju neizmerno se zahvaljujem na svakom lepom provedenom trenutku, pruženoj podršci i poverenju zbog kojih sam tu gde jesam. Divno je biti u okruženju takvih osoba.

Mojoj Katarini posebno zahvaljujem što je uvek bila pravi prijatelj i u pola noći dostupan za mene. Imati tebe za prijatelja je dragocenost.

Dragoj baki Miri, baki Anđi, tetkama, Lazaru, Milici, Sunčici, Marini i Mihailu neizmerno zahvaljuem što su mi bili podrška i uvek verovali u mene.

I na kraju, mojim roditeljima Oliveri i Radojki kao i bratu Marku dugujem najveću zahvalnost jer njihova podrška, vera u mene i moje sposobnosti, kao i volja da ostvare sve što sam ikad poželela su mi uvek davali vetar u leđa. Bez njih ne bih bila osoba kakva danas jesam, a zbog njih sve ovo i dobija smisao.

Ova disertacija je posvećena uspomeni na dr Aleksandra Nikolića i dr Predraga Vulića od kojih sam imala čast da kupim znanje, uz koje sam napravila prve korake u oblasti hemije materijala i koji su značajno doprineli mojoj izgradnji u mladog naučnika. Uvek će ostati u sećanju naše male, ali odabrane grupe.

Strukturna i funkcionalna svojstva materijala na bazi spinelnih oksida

SAŽETAK

U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno je ispitan uticaj metoda sinteze, oblaganja sintetisanih čestica i sinterovanja na magnetna i električna svojstva kako funkcionalizovanih spinelnih oksida, tako i njihovih kompozita, a u cilju njihove primene, sa akcentom na biomedicinsku upotrebu. Jedan deo istraživanja posvećen je magnetnim svojstvima skrobom funkcionalizovanih kobalt-ferita (CoFe_2O_4) sintetisanih na pet različitih načina (metodom koprecipitacije, mehanohemijski, metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, metodom mikroemulzije i mikrotalasno potpomognutim hidrotermalnim metodom). Dobijeni materijali su detaljno strukturno i morfološki okarakterisani standardnim tehnikama. Utvrđeno je da metod sinteze kao i način oblaganja značajno utiče na magnetna svojstva. Prateći uspešnost oblaganja i efekat aglomeracije preko pokazanih magnetnih svojstava, predloženi su najbolji materijali za primenu u magnetnoj rezonantnoj tomografiji. Drugi deo istraživanja bio je posvećen magnetoelektričnim perovskit/spinel kompozitima. Detaljno je ispitan uticaj metoda sinteze, faznog sastava i temperature sinterovanja na električna svojstva $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ kompozita. Ispitana je struktura i morfologija materijala pre i posle sinterovanja. Odnos perovskit/ferit faza imao je presudan uticaj na električna svojstva sintetisanih kompozita. Ispitivanje električnih svojstava na ovim kompozitima može predstavljati dobar *screening* metod za odabir magnetoelektričnih materijala kao višefaznih multiferoika za savremene primene u tehnologiji i/ili medicini.

Ključne reči: kobalt-ferit; funkcionalizacija; perovskit/spinel kompoziti; sinterovanje; fazni sastav; magnetna svojstva; električna svojstva

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Opšta i neorganska hemija

Structural and functional properties of spinel oxide-based materials

ABSTRACT

This doctoral dissertation deals with detailed investigation of synthesis methods, coating and sintering effects on magnetic and electrical properties of spinel oxide-based nanomaterials for the applications in biomedical field. Part of the investigations included magnetic properties study of starch-coated cobalt-ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by five different routes (coprecipitation, mechanochemical, ultrasonically assisted coprecipitation, microemulsion, and microwave-assisted hydrothermal syntheses). The synthesized materials were thoroughly characterized by standard techniques. The general conclusion was that the way of coating alongside with chosen preparation method had a crucial role for magnetic properties. The magnetic measurements served as a good platform to monitor agglomeration and coating effects, which helped to choose materials with best performances for applications in magnetic resonance imaging (MRI). Another part of the investigations was devoted to the influence of synthetic method, phase composition and sintering temperature on $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ electrical properties. The structure and morphology of as-prepared and sintered samples were examined in detail. The optimal perovskite/spinel phase ratio is a key factor for prominent electrical properties. The electrical measurements performed on this type of composites might be a good screening test for choosing magnetoelectric material for further investigations including usage in technology and/or medicine.

Keywords: cobalt ferrite; functionalization; perovskite/spinel composites; sintering; phase composition; magnetic properties; electrical properties

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: General and inorganic chemistry

LISTA SKRAĆENICA

ATR – Metoda prigušene totalne refleksije (*eng.* Attenuated total reflectance)

CTAB – Cetiltrimetilamonijum-bromid

DTA – Diferencijalna termička analiza (*eng.* Differential thermal analysis)

EDS – Energetska disperzivna spektroskopija (*eng.* Energy Dispersive Spectroscopy)

FC – Hlađenje uzorka u prisustvu polja (*eng.* Field Cooled)

FTIR – Furijeova transformacija infracrvena spektroskopija (Fourier transform infrared)

G – Kristalno zrno (*eng.* Grain)

GB – Granice zrna (*eng.* Grain boundary)

LCR – L-indukcija, C-kapacitivnost, R-otpornost (*eng.* L-inductance, C-capacitance, R-resistance)

MRT – Magnetna rezonantna tomografija

RIR – Metoda odnosa referentnih intenziteta (*eng.* The Reference Intensity Ratio)

SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija (*eng.* Scanning Electron Microscopy)

TEM – Transmisiona elektronska mikroskopija (*eng.* Transmission electron microscopy)

TGA – Termogravimetrijska analiza (*eng.* Thermogravimetric analysis)

XRPD – Rendgenska difrakcija na prahu (*eng.* X-Ray Powder Diffraction)

ZFC – Hlađenje uzorka bez polja (*eng.* Zero-field Cooled)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	4
2.1. Magnetni materijali.....	4
2.1.1. Podela magnetnih materijala	4
2.1.2. Jednodomenske čestice.....	6
2.1.3. Magnetni histerezis.....	6
2.2. Feriti spinelne strukture	7
2.2.1. Spinelna struktura ferita.....	7
2.2.2. Sinteza feritnih (nano)čestica	8
Metoda koprecipitacije	8
Mehanohemijaska metoda.....	9
Metoda mikroemulzije.....	10
Hidrotermalne i mikrotalasno-hidrotermalne metode	10
Termalna dekompozicija	10
Sol-gel metoda.....	11
2.2.3. Biomedicinska primena spinelnih nanoferita	11
Oblaganje magnetnih nanočestica	13
Magnetna hipertermija.....	13
Magnetna rezonantna tomografija (MRT).....	14
Sistemi za ciljanu isporuku lekova	14
2.3. Feroelektrici.....	15
2.4. Barijum-titanat.....	15
2.4.1. Strukturni fazni prelazi barijum-titanata.....	15
2.4.2. Feroelektrična svojstva barijum-titanata	16
2.4.3. Dielektrična svojstva barijum-titanata.....	17
2.4.4. Piezoelektrična svojstva barijum-titanata.....	17
2.5. Multiferoici.....	18
2.5.1. Istorijski razvoj multiferoičnih materijala	19
2.5.2. Monofazni multiferoični materijali.....	19
2.5.3. Mehanizmi indukovanja feroelektričnosti u monofaznim multiferoičnim materijalima	20
2.5.4. Višefazni multiferoični materijali.....	20
2.5.5. Izbor faza kod višefaznih multiferoika	21
2.5.6. Magnetoelektrični materijali i neurostimulacija	22
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	23
3.1. Sinteza i karakterizacija kobalt-ferita obloženih skrobom.....	23
3.1.1. Supstance korišćene za sinteze	23
3.1.2. Sinteza CoFe_2O_4 metodom koprecipitacije.....	23
3.1.3. Mehanohemijaska sinteza CoFe_2O_4	23

3.1.4.	Sinteza CoFe_2O_4 metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom.....	23
3.1.5.	Sinteza CoFe_2O_4 metodom mikroemulzije	23
3.1.6.	Mikrotalasno potpomognuta hidrotermalna sinteza CoFe_2O_4	24
3.1.7.	Oblaganje dobijenih CoFe_2O_4 čestica škrobom.....	24
3.1.8.	Pravljenje ferofluida za spektralnu analizu.....	24
3.1.9.	Metode karakterizacije obloženih i neobloženih CoFe_2O_4 čestica	24
3.2.	Sinteza i karakterizacija $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita.....	25
3.2.1.	Hemikalije korišćene prilikom sinteza	25
3.2.2.	Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita metodom termalne dekompozicije.....	25
3.2.3.	Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita metodom koprecipitacije.....	26
3.2.4.	Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita metodom mikroemulzije.....	26
3.2.5.	Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita sol-gel metodom	26
3.2.6.	Sinterovanje sintetisanih kompozita	26
3.2.7.	Metode karakterizacije $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita	27
3.3.	Sinteza i karakterizacija $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$)	27
3.3.1.	Hemikalije korišćene prilikom sinteza	27
3.3.2.	Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita	27
3.3.3.	Sinterovanje $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita.....	28
3.3.4.	Metode karakterizacije $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita	28
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	30
4.1.	Uticaj metode sinteze i oblaganja škrobom na strukturalna i funkcionalna svojstva CoFe_2O_4	30
4.1.1.	XRPD merenja.....	30
4.1.2.	SEM/EDS i TEM merenja.....	32
4.1.3.	FTIR spektroskopija	35
4.1.4.	TG i DT analize	36
4.1.5.	Magnetna merenja	38
4.1.6.	Spektralna analiza ferofluida CoFe_2O_4 obloženih škrobom pod uticajem magnetnog polja ...	41
4.1.7.	Zaključak	43
4.2.	Uticaj metode sinteze i temperature sinterovanja na funkcionalna svojstva $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita	44
4.2.1.	XRPD merenja.....	44
4.2.2.	SEM i EDS merenja	47
4.2.3.	Dielektrična i impedansna spektroskopija	50
4.2.4.	Feroelektrična merenja	54
4.2.5.	Zaključak	57
4.3.	Uticaj faznog sastava i temperature sinterovanja na funkcionalna svojstva $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita.....	57
4.3.1.	XRPD merenja.....	57
4.3.2.	SEM i EDS merenja	59

4.3.3.	Magnetna merenja	64
4.3.4.	Dielektrična i impedansna spektroskopija	65
4.3.5.	Feroelektrična merenja	71
4.3.6.	Zaključak	75
5.	ZAKLJUČAK.....	76
6.	LITERATURA.....	78
7.	PRILOG 1	95
7.1.	Sinteza BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ kompozita sol-gel postupkom.....	95
7.2.	XRPD analiza BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ kompozita pripremljenog sol-gel postupkom	95
7.3.	SEM/EDS analize BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ kompozita pripremljenog sol-gel postupkom.....	96
	Biografija.....	97

1. UVOD

Svojstva magnetnih nanočestica, koja su značajno drugačija u poređenju sa njihovim mikrostrukturnim analogima [1], ne prestaju da privlače pažnju naučne zajednice što je dovelo do revolucije u primeni ovakvih sistema kako u tehnološke tako i u medicinske svrhe [2–9]. Magnetna svojstva na kojima počiva širok spektar primene ovih nanomaterijala su superparamagnetizam, saturaciona magnetizacija i koercitivno polje. Od svih magnetnih nanočestica, spinelni feriti se posebno izdvajaju usled izvanrednih magnetnih svojstava koja u odnosu na željenu primenu mogu lako biti kontrolisana veličinom i morfologijom čestica [10,11]. Pošto se na morfologiju i veličinu čestica može direktno uticati pažljivo odabranim sintetskim pristupom, dobijanje ultarfinih i neaglomerisanih feritnih nanočestica definisanog faznog sastava je jedan od ključnih izazova u hemiji nanomaterijala [12–17].

Magnetni nanomaterijali spinelnih struktura, na bazi oksida gvožđa, se u medicini koriste kao kontrastna sredstva u magnetnoj rezonantnoj tomografiji (MRT), kao na primer magnetit i hematit, komercijalno dostupni kontrastni agensi za dijagnostikovanje malignih bolesti u jetri, slezini i limfnim čvorovima. Danas, usled biokompatibilnosti, dostupnosti, raznovrsne funkcionalnosti, kao i zanemarljive toksičnosti, ovakvi nanomaterijali predstavljaju najčešće proučavane sisteme u medicini za terapiju tumora i ciljanu isporuku lekova. Kobalt-ferit (CoFe_2O_4) je jedan od široko proučavanih feritnih sistema usled velike vrednosti magnetokristalne anizotropije, koercitivnosti, kao i transverznog relaksacionog faktora što je od izuzetnog značaja za njegovu primenu kao kontrastnog sredstva u MRT i hipertermiji [18,19]. S druge strane, zahtevi za primenu materijala u medicinske svrhe su opsežni. Zbog toga posebna pažnja prilikom dizajna feritnih nanomaterijala za primenu u medicini mora biti usmerena na postizanje biokompatibilnosti i koloidne stabilnosti nanočestica njihovom funkcionalizacijom odgovarajućom oblogom [20–22]. Prirodne polimerne strukture poput skroba, hitozana i dekstrana predstavljaju lako dostupna i ekonomična rešenja za problem postizanja biokompatibilnosti i hidrofilitnosti [23–32]. Obložene magnetne čestice u tečnim medijumima formiraju stabilne koloidne suspenzije, ferrofluide. U formi ferrofluida magnetne čestice interaguju sa spoljašnjim magnetnim poljem što predstavlja osnov savremene primene ovih sistema u dijagnostici i terapiji. S obzirom na činjenicu da odabir sinteze kao i reakcionih uslova diktira strukturalna, a preko strukturalnih i funkcionalna svojstva materijala, ključni korak koji vodi ka njihovoj uspešnoj medicinskoj primeni jeste detaljno ispitivanje uticaja metoda sinteze na magnetna svojstva funkcionalizovanih CoFe_2O_4 [33]. Značajnu prepreku za primenu ferrofluida CoFe_2O_4 u dijagnostici može predstavljati i formiranje aglomerata nakon primene spoljašnjeg magnetnog polja. Formiranje aglomerata može biti u značajnoj meri ili u potpunosti suzbijeno izborom odgovarajuće sinteze, obloge, kao i načina oblaganja. Stoga je od izuzetnog interesa ispitati ponašanje ferrofluida na bazi različito sintetisanih obloženih CoFe_2O_4 nanočestica pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja.

Multiferoični materijali kod kojih dolazi do kuplovanja magnetnih i feroelektričnih svojstava se u poslednjih 20-ak godina intenzivno proučavaju i konstantno unapređuju jer su od izuzetne tehnološke važnosti kao deo mikrotalasnih uređaja, aktuatora, spintronika, itd. [34–41]. Treba naglasiti i da je u poslednje vreme sve više pažnje posvećeno primeni multiferoičnih materijala kao neurostimulatora za uspešan tretman neurodegenerativnih poremećaja kao što je Parkinsonova bolest [42–47]. Pošto je magnetoelektrični (ME) efekat prvo uočen kod monofaznih sistema, mnogobrojne studije su se bavile unapređenjem multiferoičnih svojstava u ovim materijalima s krajnjim ciljem uspešne implementacije u tehnologiji. Međutim, glavni problem primene monofaznih multiferoičnih materijala je niska temperatura uređenja, što u značajnoj meri ograničava dalju upotrebu [48–51]. Kako bi se prevazišli nedostaci monofaznih materijala, dolazi do razvoja višefaznih multiferoičika [52–54]. Višefazne multiferoične materijale čine heterostrukture kompozitnog tipa koje se sastoje od magnetostruktivne i piezoelektrične faze. Najčešće korišćene faze za magnetostruktivnu komponentu u multiferoičiku su ferimagnetične spinelne strukture [55–58], heksagonalni feriti [59–62], ili pak

itrijum gvožđe garnet (YIG) [63–65]. Feroelektričnu komponentu najčešće čine barijum-titanat (BaTiO_3) [66–69], ili olovo cirkonat-titanat (PZT) [70–73], jer poseduju izražen feroelektrični signal na sobnoj temperaturi i odlikuje ih velika hemijska, termalna i mehanička stabilnost. Perovskit/spinel ME kompoziti na bazi barijum-titanata i ferita prelaznih metala jedan su od najproučavanijih sistema i imaju značajan potencijal za primenu u tehnološke i medicinske svrhe, prvenstveno u granama kao što su histopatologija i citodijagnostika [69,74–78]. Jedinstvena svojstva ovih sistema, kao što su njihove veličine i ME efekat mogu zasigurno pružiti značajna poboljšanja u odnosu na trenutno korišćene tehnike za lečenje neurodegenerativnih bolesti, u pogledu efikasnosti, tačnosti i penetracije u tkivo za neinvazivnu stimulaciju mozga. Sposobnost ME čestica da pređu krvno-moždanu barijeru i da se akumuliraju u tkivu mozga bez izazivanja inflamatornog odgovora, kao i mogućnost derivatizacije čestica za ciljane terapijske tretmane predstavljaju njihove glavne prednosti u razvoju potencijalnih neinvazivnih neuroterapeutika. Dalje, odsustvo olova kao i lantanoida u ovim strukturama predstavlja još jednu značajnu prednost za medicinsku primenu ovakvih kompozita, kako iz ekoloških razloga, tako i iz bezbednosnih, a usled njihove niske toksičnosti i visoke stabilnosti. Savremeni izazov naučne zajednice leži u postizanju što boljeg magnetoelektričnog kuplovanja u barijum-titanat/ferit kompozitima. Fazni sastav, odnos faza i uslovi sinterovanja su ključni faktori koji utiču na intenzitet ME signala, pa je od izuzetnog značaja detaljno ispitati uticaj metoda sinteze, faznog sastava, kao i uslova sinterovanja na funkcionalna svojstva perovskit/spinel kompozita.

Jedan deo istraživanja ove disertacije odnosio se na uticaj sinteze i funkcionalizacije skrobom na strukturalna i magnetna svojstva CoFe_2O_4 sintetisanog na pet načina: metodom koprecipitacije, mehanohemijski, metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, metodom mikroemulzije i mikrotalasno potpomognutim hidrotermalnim metodom. U cilju sticanja što boljeg uvida u fazni sastav, morfologiju, količinu obloge i promene nakon oblaganja, obloženi i neobloženi materijali su detaljno okarakterisani uz pomoć XRPD, FTIR, SEM/EDS, TEM i TGA/DTA tehnika. Magnetna svojstva ispitivanih sistema opsežno su ispitana pri čemu se došlo do zaključka da pored metode sinteze značajan uticaj na magnetna svojstva ima i način oblaganja feritnih čestica. Kako je ideja bila da sintetisane i skrobom obložene nanočestice CoFe_2O_4 nađu primenu kao kontrastna sredstva za MRT, a usled ograničenosti njihove upotrebe aglomeracionim efektom, proučavan je i uticaj spoljašnjeg magnetnog polja na ferrofluide sintetisanih magnetnih nanosistema koji je praćen merenjem transmitancije laserskog zračenja od 655 nm propuštenog kroz ferrofluid. Ovakvim pristupom stečen je potpun uvid u prednosti i mane pojedinih sintetskih metoda kao i načina oblaganja skrobom obloženih CoFe_2O_4 za primenu kao kontrastnih sredstava.

Drugi deo istraživanja bio je posvećen uticaju sintetskog puta, faznog sastava i temperature sinterovanja na električna svojstva titanat/ferit kompozita preko kojih može da se predvidi uspešnost magnetoelektričnog kuplovanja. Prvu grupu uzoraka činili su $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompoziti kod kojih je ferit *in situ* sintetisan na površini titanatnih čestica metodama termalne dekompozicije, koprecipitacije, mikroemulzije i sol-gel tehnikom. Za drugu grupu uzoraka odabrani su $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompoziti kod kojih je feritna faza dobijena termalnom dekompozicijom. Obe grupe uzoraka sinterovane su na dve temperature, 1150 °C i 1300 °C. Fazni sastav i morfologija ispitani su uz pomoć XRPD i SEM/EDS tehnika. Analiza električnih svojstava je obavljena na osnovu električnih parametara dobijenih dielektričnom spektroskopijom i feroelektričnim merenjima. Dobijeni rezultati olakšali su selekciju kompozita za dalja ME ispitivanja u svrhu njihove potencijalne primene kao funkcionalnih multiferoika u tehnologiji i medicini.

Ovaj rad se sastoji iz četiri dela:

- U OPŠTEM DELU prikazan je osvrt na magnetna, električna i multiferoična svojstva neorganskih oksidnih materijala u korelaciji sa njihovom strukturom. Posebna pažnja posvećena je spinelnim i perovskitnim strukturama. Prednosti, mane i glavne karakteristike metoda sinteze feritnih

nanosistema korišćenih za potrebe ove disertacije, detaljno su prikazane. Istaknuti su i glavni zahtevi i osnovi primene spinelnih oksida u biomedicinske svrhe.

- EKSPERIMENTALNI DEO sadrži detaljan opis korišćenih metoda sinteze i tehnika karakterizacije, kako strukturnih i morfoloških, tako i magnetnih i električnih svojstava ispitivanih sistema.
- Poglavlje REZULTATI I DISKUSIJA obuhvata rezultate istraživanja postignute pri izradi ove doktorske disertacije. Opisani su uticaji sintetskih puteva i procesa funkcionalizacije na magnetna svojstva nanočestičnih kobalt-ferita. Prikazan je i uticaj metoda sinteze uz efekat sinterovanja, kao i uticaj samog hemijskog sastava na dielektrična i feroelektrična svojstva barijum-titanat/ferit kompozitnih struktura.
- U odeljku ZAKLJUČAK dat je osvrt na najznačajnije rezultate proistekle iz ove teze, uz objektivnu opservaciju prednosti i mana korišćenih pristupa, kao i predlozi za buduća istraživanja u ovoj oblasti.

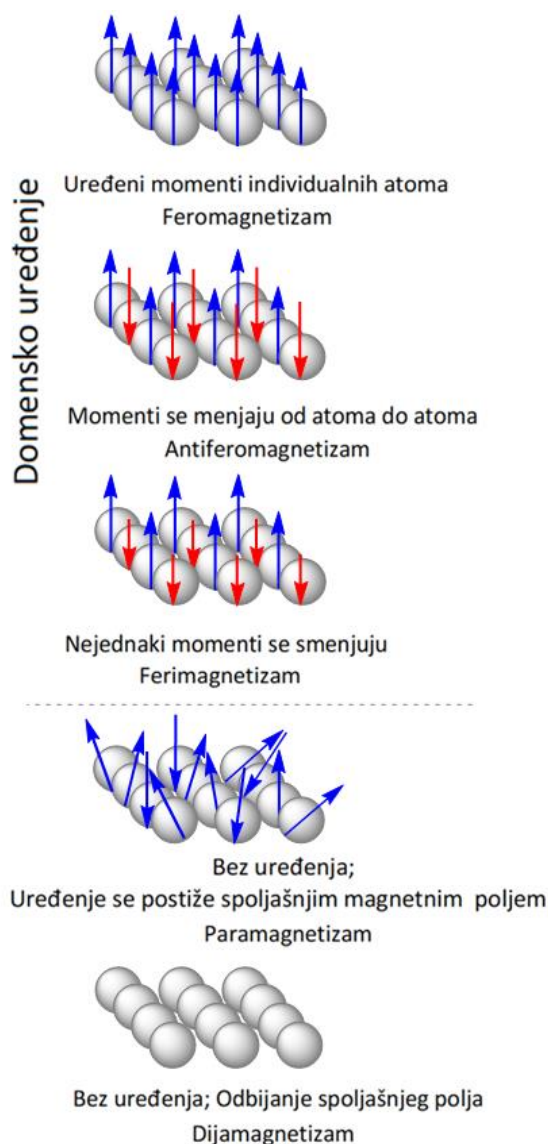
2. OPŠTI DEO

2.1. Magnetni materijali

2.1.1. Podela magnetnih materijala

Na osnovu ponašanja pri primeni spoljašnjeg magnetnog polja materijali se mogu klasifikovati u pet kategorija, Slika 1:

- Dijamagnetike (npr. kvarc (SiO_2), kalcit (CaCO_3));
- Paramagnetike (npr. montmorilionit ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), pirit (FeS_2));
- Feromagnetike (npr. Fe, Co, Ni);
- Antiferomagnetike (troilit (FeS), ilmenit (FeTiO_2));
- Ferimagnetike (npr. magnetit (Fe_3O_4) i (Fe_3S_4)).



Slika 1. Klasifikacija magnetnih svojstva materijala na osnovu ponašanja pri primeni spoljašnjeg magnetnog polja

U prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja dijamagnetici se slabo namagnetišu pri čemu je njihovo unutrašnje (sopstveno) magnetno polje suprotnog smera u odnosu na primenjeno magnetno polje. Iz tog razloga je rezultujuće magnetno polje unutar dijamagnetnog materijala slabije nego izvan njega. S druge strane, sam efekat dijamagnetizma je slab i ukoliko postoji drugi oblik magnetnog ponašanja koji materijal poseduje, ovaj efekat biva nadjačan. Kod dijamagnetika elektronski podnivoi su u potpunosti popunjeni, odnosno svi elektroni su spareni, što dovodi do poništavanja magnetnih momenata. Stoga, dijamagnetne materijale odlikuje negativna vrednost susceptibilnosti ($\chi < 0$) i oni blago odbijaju primenjeno magnetno polje. Dijamagnetizam kao posledica otpora spoljašnjem magnetnom polju prevazilazi se ukoliko materijal pokazuje neto magnetni moment ili ima dugodometno uređenje magnetnih momenata.

Drugi vidovi ponašanja materijala u prisustvu magnetnog polja bar delom mogu biti povezani sa prisustvom nesparenih elektrona na elektronskim podnivoima. Obično se radi o $3d$ ili $4f$ podnivoima. Paramagnetici su materijali koji pokazuju magnetizam samo u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja. Kod ovakvih sistema javljaju se dva momenta impulsa koji se međusobno kupuju, moment impulsa orbitale i moment impulsa spina. Usled polupopunjenih atomskih ili molekulskih orbitala ovakvih materijala, javlja se moment impulsa različit od nule, pa se materijal ponaša kao magnetni dipol. Bez prisustva magnetnog polja magnetni momenti paramagnetika su haotično usmereni, pa je ukupni magnetni moment jednak nuli usled međusobne kompenzacije magnetnih momenata. Samim tim paramagnetni materijali ne poseduju dugodometno uređenje i kod njih je vrednost magnetne susceptibilnosti oko 0 ($\chi \approx 0$).

Feromagnetici, sa druge strane, poseduju visoko uređene magnetne momente istog intenziteta, a kristalna struktura ovakvih materijala omogućava direktno kuplovanje među magnetnim momentima što izuzetno doprinosi povećanju gustine fluksa. Visoko uređenje magnetnih momenata kod feromagnetika je odgovorno za spontanu magnetizaciju i u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja.

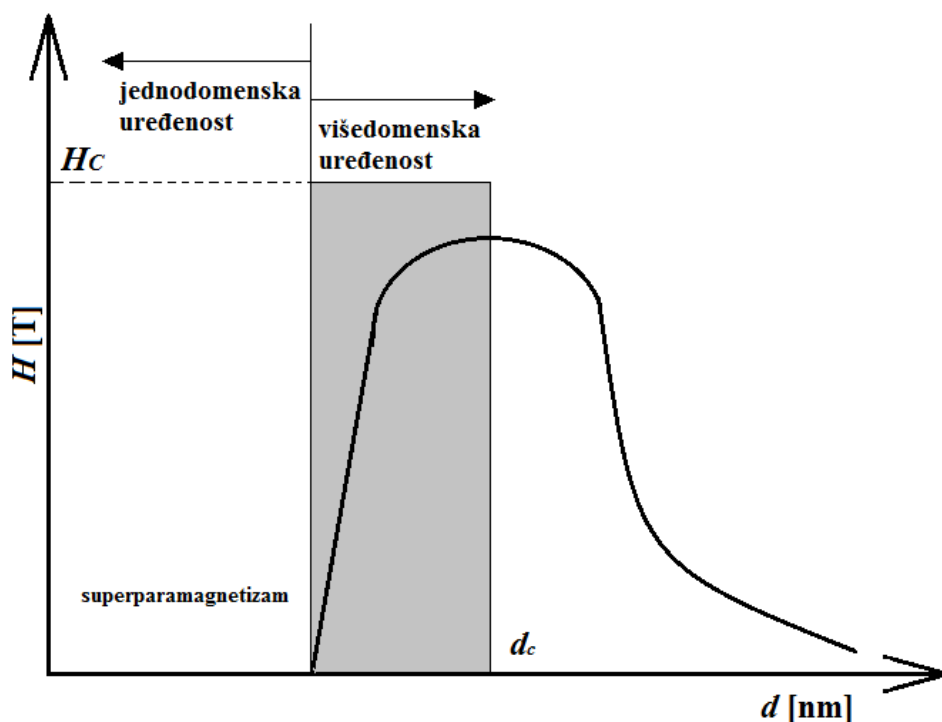
Materijali sa magnetnim momentima istog intenziteta, ali međusobno antiparalelne orijentacije su antiferomagnetični. Interakcija izmene spreže magnetne momente tako da budu antiparalelni što za posledicu ima nultu neto magnetizaciju. Na temperaturama iznad Neelove (T_N), toplotna energija je i više nego dovoljna da izazove nasumične fluktuacije po intenzitetu jednakih, ali suprotno usmerenih magnetnih momenata što dovodi do nestanka njihovog dugodometnog uređenja i tada se ovakvi materijali ponašaju kao paramagnetici.

Ferimagnetizam se javlja kod materijala čiji atomi ili joni pokazuju tendenciju ka uređenim magnetnim momentima, ali ovi momenti nisu usmereni paralelno ispod Neel-ove temperature. Obično je prisutna neto magnetizacija rezultat postojanja antiparalelnog uređenja susednih neekvivalentnih kristalnih podrešetki, odnosno antiparalelnog uređenja magnetnih momenata nejednakih intenziteta. Na makroskopskom nivou ponašanje ovakvih materijala je slično feromagneticima. Iznad Neelove temperature i ferimagnetici pokazuju paramagnetno ponašanje. Ovakvi materijali se dele na magnetno tvrde i magnetno meke. Magnetno tvrde materijali je teže namagnetisati i razmagnetisati i odlikuju ih široke histerezisne petlje, dok se magnetno meki materijali lako namagnetišu i razmagnetišu, a imaju uske magnetne histerezise.

Redukcija veličine čestica u magnetnom materijalu za posledicu ima formiranje jednodomenskih čestica što vodi do pojave superparamagnetizma. Ukratko, do superparamagnetizma dolazi kada usled termalnih fluktuacija ili primene spoljašnjeg magnetnog polja dođe do pomeraja magnetnih momenata nanočestica dalje od kristalografske ose kako bi došlo do usmerenja magnetnog momenta. U ovom slučaju, svaka čestica se ponaša kao paramagnetik, ali sa ogromnim neto magnetnim momentom, s obzirom na činjenicu da i dalje postoji visok stepen magnetne uređenosti u nanočesticama [79].

2.1.2. Jednodomenske čestice

Kod feromagnetika u odsustvu magnetnog polja prisutni su rezultujući magnetni momenti orjentisani paralelno jedan u odnosu na drugi u definisanim oblastima koje se nazivaju domeni. Domeni su međusobno odvojeni domenskim zidovima. Domenske zidove odlikuje karakteristična debljina, kao i energija usko povezana sa samim formiranjem i održavanjem domenskih struktura. Kretanja domenskih zidova vode do promene u magnetizaciji. Zavisnost magnetne koercitivnosti* od veličine čestice prikazana je na Slici 2. Nezavisno od vrste magnetnog materijala vrednost koercitivnog polja je obrnuto proporcionalna veličini čestice dijametra d , odnosno raste sa njenim smanjenjem do veličine od otprilike 40 nm. Ovo se može objasniti činjenicom da je pri ovakvim uslovima formiranje zatvorenog magnetnog fluksa manje povoljno, a veličina magnetnog domena ujednačene magnetizacije sve se više primiče veličini čestice. Vrednost d_c predstavlja kritičnu veličinu pri kojoj materijal iz višedomenske uređenosti prelazi u monodomensku uređenost i d_c vrednost je karakteristična za svaki materijal. Usled ovoga dolazi do naglog povećanja koercitivnosti. Smanjenjem veličine čestice ispod 20 nm, dolazi do pojave superparamagnetizma. U superparamagnetnom stanju, toplotna energija na sobnoj temperaturi je dovoljna da bi se prevazišla magnetostatička energetska barijera domena ili čestice, što dovodi do pojave nultog histerezisa. Iako je nanočestica sama po sebi jednodomenski feromagnetik, njena sposobnost da kao magnetna „tačka“ sačuva informaciju o magnetnoj orijentaciji se gubi smanjenjem veličine. Zbog toga dolazi do pojave superparamagnetnih relacija usled brzih rotacija magnetnih domena.



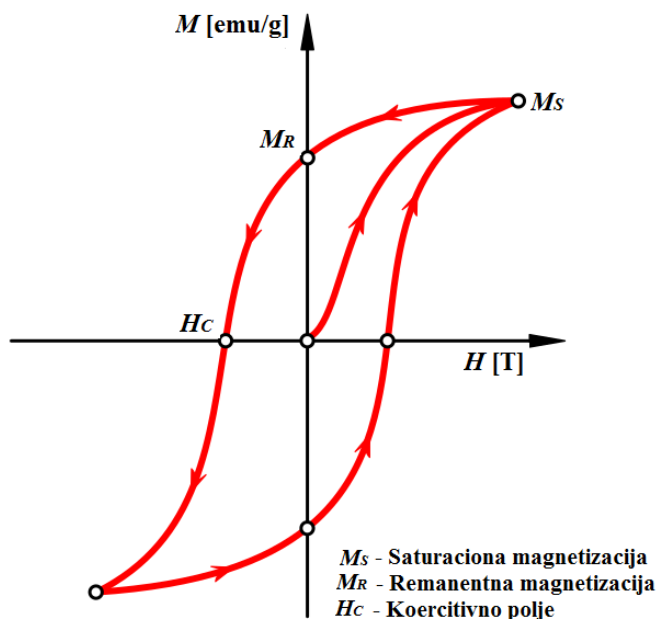
Slika 2. Koercitivno polje (H) u funkciji veličine čestice (d) za ultrafine sisteme

2.1.3. Magnetni histerezis

Ponašanje feromagnetika i ferimagnetika pri prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja opisuje se histerezisnom petljom, Slika 3. Uvođenjem spoljašnjeg magnetnog polja dolazi do uređenja domena

* Magnetna koercitivnost, koercitivno polje ili koercitivna sila (H_C) je mera sposobnosti feromagnetnog materijala da se u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja ne demagnetizuje.

u pravcu polja. Kada se primeni dovoljno jako spoljašnje magnetno polje dolazi do uređenja svih magnetnih domena u pravcu spoljašnjeg polja. Maksimalna vrednost magnetizacije postignuta u ovakvom stanju naziva se saturaciona magnetizacija, M_S . Smanjenjem jačine magnetnog polja, dolazi do opadanja magnetizacije. Na nultoj vrednosti spoljašnjeg magnetnog polja, zaostaje izvesna vrednost magnetizacije u materijalu i ovakva magnetizacija naziva se remanentna magnetizacija M_R . Odnos remanentne i saturacione magnetizacije (M_R/M_S) naziva se remanentni odnos i kreće se između 0 i 1. Koercitivno polje, H_C je vrednost polja koja se mora primeniti u suprotnom smeru kako bi se materijal razmagnetisao.



Slika 3. Magnetni histerezis[†] [80]

2.2. Feriti spinelne strukture

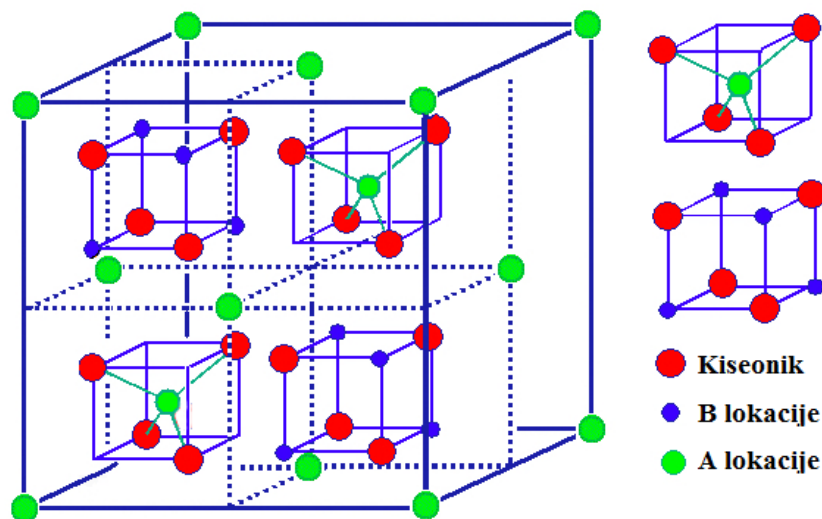
2.2.1. Spinelna struktura ferita

Za magnetno meke feritne sisteme karakteristična je spinelna struktura opšte formule MFe_2O_4 , gde M predstavlja dvovalentni metalni jon. Kristalna rešetka spinela je kubna rešetka. Atomi kiseonika su gusto pakovani, a joni dvovalentnog metala i trovalentnog gvožđa mogu se naći na dve različite lokacije u kojima kiseonik može biti tetraedarski ili oktaedarski koordinovan, Slika 4. Lokacije sa tetraedarskom koordinacijom nazivaju se A mesta, dok se lokacije sa oktaedarskom koordinacijom nazivaju B mesta. Postoji 8 dostupnih A mesta i 16 dostupnih B mesta. Ukoliko dvovalentni metalni joni zauzmu A mesta, a joni gvožđa B mesta, takva struktura se naziva normalna spinelna struktura. Primer normalne spinelne strukture sreće se kod cink-ferita ($ZnFe_2O_4$). Inverzna spinelna struktura podrazumeva da su A mesta potpuno zauzeta Fe^{3+} jonima, a B mesta nasumično zauzeta Fe^{3+} i M^{2+} jonima (Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$). Postoji i mešovita spinelna struktura kod kojih su i dvovalentni i trovalentni metalni joni raspoređeni u različitom stepenu na obe lokacije ($MnFe_2O_4$).

Spinelni feriti su ferimagnetični jer su na A i B lokacijama spinovi međusobno orijentisani antiparalelno, ali s obzirom na duplo veći broj B lokacija postoji neto magnetni momenat. Stoga, pažljivim odabirom dvovalentnog metalnog jona kao i rasporedom jona na lokacijama mogu se

[†] Iako je zvanična jedinica SI Sistema za jačinu magnetnog polja (H) Tesla (T) u praksi se se i dalje često koristi Ersted (Oe) što će biti korišćena jedinica u ovoj disertaciji

podešavati magnetna svojstva sistema. Magnetna svojstva feritnih sistema objasnio je Nil pretpostavljajući da je ukupni magnetni moment ferita zapravo zbir magnetnih momenata pojedinačnih podrešetki. Interakcije izmene između različitih podrešetki nisu iste. A-B interakcije izmene su najjače, A-A interakcije su otprilike 10 puta slabije, dok su B-B interakcije najslabije. A-B interakcije su zapravo najodgovornije za ferimagnetni efekat. Kod inverzne spinelne strukture pošto na A i B lokacijama postoji jednak broj Fe^{3+} jona antiparalelno usmerenih, ukupnom magnetnom momentu doprinose M^{2+} katjoni. Kod mešovitog mangan-ferita (MnFe_2O_4 , odnosno $\text{Mn}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{3+}[\text{Mn}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{1,8}^{3+}]$, stepen inverzije je 0,2). Zamenom jona mangana jonima cinka dolazi do povećanja saturacione magnetizacije s obzirom da joni cinka zauzimaju A lokacije. Ovo se može objasniti činjenicom da ukupni magnetni moment postaje veći supstitucijom jona mangana sa tetraedarskih lokacija nemagnetičnim jonima cinka i samim tim, rasta magnetizacije. Porastom udela cinka u strukturi do 0,4 dolazi do linearnog rasta magnetizacije. Ukoliko je udeo cinka veći (0,4, 0,5) dolazi do inverzije u normalnu spinelnu strukturu. To znači da su Zn^{2+} joni potpuno istisnuli Fe^{3+} i Mn^{2+} jone sa tetraedarskih lokacija. Zbog svega navedenog A-B interakcije izmene slabe, dok B-B interakcije jačaju. Pošto se u ovom slučaju joni gvožđa nalaze samo na B lokacijama, deo Fe^{3+} se spontano reverzno orijentiše što slabi ukupni magnetni moment, a samim tim i magnetizaciju. Na većim temperaturama, takođe slabe A-B interakcije izmene zbog termalnih fluktuacija što takođe dovodi do smanjenja magnetizacije [79].



Slika 4. Spinelna struktura ferita [81]

2.2.2. Sinteza feritnih (nano)čestica

Odabir odgovarajuće metode za sintezu feritnih (nano)sistema je od ključnog značaja jer sama sinteza kao i njeni uslovi diktiraju veličinu, faznu čistoću, morfologiju i uniformnost čestica. Navedeni faktori su ključni za funkcionalna svojstva pa samoj sintezi treba posvetiti poseban značaj kako bi se dobio materijal optimalnih svojstava koji će naći primenu u medicini ili tehnologiji. S obzirom na veoma velik broj metoda sinteze kojima se može dobiti feritni (nano)sistem odgovarajućih karakteristika u okviru ove disertacije biće opisane samo metode korišćene prilikom istraživanja vezanih za ovu tezu.

Metoda koprecipitacije

Metoda koprecipitacije je jedna od konvencionalnih i relativno jednostavnih metoda za sintezu feritnih nanomaterijala. Prednosti koprecipitacije ogledaju se u tome što se primenom ove metode mogu dobiti čestice visoke čistoće kao i homogene strukture. S druge strane, distribucija veličina nastalih čestica može biti jako široka. Sama metoda podrazumeva korišćenje neorganskih soli metala,

najčešće hlorida, nitrata ili sulfata kao prekursora u vodenim rastvorima ili nekom drugom pogodnom medijumu. Zatim se uz pomoć baze (najčešće hidroksidi alkalnih metala ili amonijak) pH vrednost podešava između 7 i 9 ili više čime dolazi do formiranja taloga (precipitata) oksihidroksidnog sastava. Uparavanjem rastvarača ili filtriranjem, nastali talog se ispira od viška baze i jona soli, suši i zatim se kalciniše kako bi se obezbedila fazna čistoća, to jest, nastanak feritnih čestica čiste spinelne strukture. Kod ove sinteze treba pažljivo odabrati i kontrolisati parametre kao što su koncentracija polaznih soli u rastvoru, temperatura, pH i brzina promene pH jer oni znatno utiču na rast kristala i pojavu agregata u strukturi [82].

Mehanohemijaska metoda

Mehanohemijaska sinteza materijala odvija se u različitim mlinovima kao što su atricioni mlinovi, planetarni kuglični mlinovi, razni šejkeri i vibro-mlinovi. Mehanohemijske sinteze za potrebe ove disertacije rađene su u planetarnom mlinu, stoga će princip rada ovog mlina ukratko biti predstavljen. Planetarni mlin sadrži rotirajući disk na koji su postavljene posude koje se istovremeno rotiraju i oko svoje ose. Pored materijala za mlevenje u posudama se nalaze i kuglice za mlevenje čiji maseni odnos zavisi od svojstava željenog materijala kojima se teži. Prilikom procesa mlevenja u planetarnom mlinu deluju centrifugalne sile uzrokovane rotacijama diska i posude.

Mehanohemijaska reakcija prema IUPAC-u predstavlja svaku hemijsku reakciju koju direktno pobuđuje mehanička energija. Pored mehanohemijske reakcije važan je i pojam mehaničke aktivacije jer se samom mehaničkom aktivacijom povećava reakciona sposobnost prekursora u sintezi materijala. Mehanička aktivacija dovodi do različitih procesa koji mogu uključivati: povećanje specifične površine materijala uzrokovano smanjenjem veličine čestica, kao i povećanje površinske reaktivnosti, proces rekristalizacije i prelazak iz kristalnog u amorfno stanje, strukturne promene u okviru jedinične ćelije i različite hemijske reakcije. Mehanička aktivacija utiče na formiranje defekata u posmatranom sistemu koji se ogledaju u većem broju granica zrna, pojavi vakancija i dislokacija, a dolazi i do kidanja i deformacija hemijskih veza. U procesu mlevenja narušava se stabilnost strukture i ona se deformiše pri čemu se menjaju međuatomska ili međujonska rastojanja što za direktnu posledicu ima nastanak i transport tačkastih defekata i povećanje koeficijenta difuzije. Nastanak dislokacija uzrokuje lokalna naprezanja, a njihova pokretljivost dovodi do ubrzanja mehanohemijske reakcije. Prisustvom defekata u kombinaciji sa svojstvima prekursora, nastaje aktivirani prah odgovarajućeg reaktivnog kapaciteta. Mehaničkom aktivacijom dolazi do značajnog povećanja hemijske aktivnosti, što znači da će se planirana hemijska reakcija koja vodi do nastanka željenog materijala odvijati na znatno nižoj temperaturi, pri čemu se izbegava pobuđivanje svih čvorova kristalne rešetke prekursora koje se dešava klasičnim zagrevanjem. Mehaničkom aktivacijom dolazi do parcijalnog pobuđivanja ovih čvorova, odnosno, ona se odvija na dodirnim površinama zrna i na tim lokacijama dolazi do naglog skoka temperature, a zatim dolazi do hlađenja [83].

Mehanohemijske reakcije se mogu odvijati pod kontrolisanim uslovima ili usled naglih lokalnih zagrevanja (mehanohemijasko sagorevanje, pri čemu može doći do nekontrolisanih pobuđivanja). Ukoliko se mehanohemijske reakcije odvijaju pod kontrolisanim uslovima dobijene čestice materijala biće u nano opsegu, dok usled nekontrolisanih uslova u mlinu usled velikih temperatura nastaju čestice mikronske veličine. Kako bi se sprečilo mehanohemijsko sagorevanje i smanjila energija sudara, potrebno je pažljivo podesiti parametre mlevenja. Takođe, ukoliko je potrebno, smanjenje reakcione brzine se može ostvariti i dodavanjem inertnih materijala u početnu smesu prekursora. Dakle, za mehanohemijsku sintezu nanočestica fine strukture potrebno je pažljivo kontrolisati reakcione puteve, stehiometriju polaznih materijala, uslove mlevenja i po potrebi dodati inertni materijal. Nanočestice veličine od samo 5 nm mogu biti sintetisane mehanohemijski u okviru

disperzije u matriksu od rastvorljivih soli. Ovaj matriks se lako može ukloniti ispiranjem odgovarajućim rastvaračem [84].

Metoda mikroemulzije

Najveća prednost metode mikroemulzije ogleda se u tome što se ovim načinom sinteze može kontrolisati veličina čestica, a distribucija veličina dobijenih čestica je u uskom opsegu. Metode mikroemulzije se mogu klasifikovati u dve grupe, odnosno metoda normalne micelle, ili ulje u vodi (*eng. oil in water (o/w)*) i metoda reverzne micelle, ili voda u ulju (*eng. water in oil (w/o)*). U oba slučaja neophodno je prisustvo surfaktanta u količinama iznad kritične micelarne koncentracije. Tokom samog procesa dolazi do agregacije molekula surfaktanta, pri čemu se formiraju micelle čija veličina obično varira između 10 nm i 100 nm [85]. Samim tim, i veličina nanočestica može se kontrolisati veličinom micelle, a veličina micelle se kontroliše postavljenim reakcionim uslovima kao što su količina uljane i vodene faze, udeo surfaktanta, itd. Metoda reverzne micelle, koja je i korišćena za sintezu čestica ispitivanih u okviru ove disertacije, podrazumeva odigravanje koprecipitacije u okviru kapljice vode obložene surfaktantom i tako dispergovane u ulju, odnosno reverzne micelle. Reverzne micelle zapravo predstavljaju mikroreaktore za sintezu čestica čija se veličina kontroliše veličinom micelle koja je termodinamički određena. Veličina micelle može biti fino podešena odnosom vode i surfaktanta kao i temperaturom reakcione smeše [86].

Hidrotermalne i mikrotalasno-hidrotermalne metode

Hidrotermalna metoda obuhvata metode koje koriste vodeni rastvor kao reakcioni sistem koji se nalazi u specijalnim zatvorenim posudama kako bi se formirali reakcioni uslovi visoke temperature i pritiska. Tokom ovog procesa dolazi do rastvaranja i rekristalizacije čestica koje su inače slabo rastvorne ili nerastvorne pri normalnim uslovima. Glavne faze prilikom nastanka i rasta kristala pri hidrotermalnom tretmanu su:

- Rastvaranje reaktanata u hidrotermalnom okruženju, odnosno pri uslovima visoke temperature i pritiska pri čemu se stvaraju rastvorni joni ili molekulske grupe;
- Razdvajanje jona ili molekulskih grupa temperaturnom razlikom na vrhu i dnu posude;
- Formiranje kristalne klice u niskotemperaturnom regionu, pri čemu se ostali joni ili molekulske grupe transportuju do nje;
- Adsorpcija, razlaganje i desorpcija jona ili molekulskih grupa na kristalnoj klici;
- Kretanje adsorbovanog materijala;
- Kristalizacija rastvorene supstance i formiranje materijala.

Morfologija nastalih čestica je direktno povezana sa uslovima rasta kristala i može se kontrolisati uslovima hidrotermalne sinteze [86].

Kod mikrotalasno-hidrotermalne metode, toplotu neophodnu za reakciju generišu mikrotalasi čija je prednost ogromna prodorna moć (mikrotalasi mogu prodreti i zagrejati uzorak na tačno određenim dubinama). Prmenom mikrotalasno-hidrotermalne metode veoma brzo dolazi do zagrevanja i dobijaju se materijali uniformne veličine i odgovarajuće distribucije veličina čestica. U odnosu na konvencionalnu hidrotermalnu metodu, ova metoda je brža, čistija i ekonomičnija [82].

Termalna dekompozicija

Glavna prednost metode termalne dekompozicije u odnosu na klasični keramički postupak (sinterovanje) jeste znatno niža temperatura pri kojoj se reakcija odvija, što omogućava nastanak čestica u nano opsegu. Ova „suva“ metoda podrazumeva prethodnu sintezu prekursora (najčešće koordinaciona i organometalna jedinjenja ili karbonatne i karboksilatne soli). Sama termalna

dekompozicija se odvija na relativno niskim temperaturama. U okviru ove disertacije za sintezu ferita metodom termalne dekompozicije korišćeni su acetilacetonatni kompleksi odgovarajućih metala kao prekursori. Razlozi izbora acetilacetonatnih kompleksa, koji pripadaju grupi β – diketonatnih kompleksa, za prekursore ogledaju se u činjenicama da je sama priprema ovakvih kompleksa vrlo pristupačna i laka za izvođenje i da većina metala gradi komplekse sa β – diketonatima, dok su temperature raspadanja β – diketonatnih kompleksa relativno niske. Pored acetilacetonata, neki od β – diketonata koji se mogu koristiti kako prekursori u svrhu pripreme feritnih nanomaterijala su benzilaceton, dibenzoilmetan, trifluoroacetilaceton, heksafluoroacetilaceton, dipivaloilmetan, diizobutilmetan, itd. Ono što acetilacetonatne komplekse izdvaja u odnosu na druge β – diketonatne komplekse jeste visok reakcioni prinos [87].

Sol-gel metoda

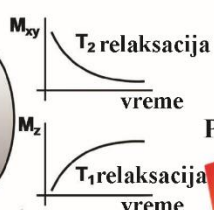
Sol-gel metoda predstavlja „mokri“ postupak, odnosno uključuje prisustvo tečne faze. Prednost ove metode su relativno niske temperature pri sintezi što rezultuje dobijanjem fine strukture dobijenih čestica i zrna. Ova sinteza obuhvata prethodnu pripremu rastvora jona odgovarajućih metala koji se zatim stabilišu kompleksiranjem i/ili polimerizacijom uz pomoć pogodnog organskog jedinjenja. Nakon toga, organski deo se razgrađuje hidrolizom i/ili ispravljanjem i termalnom dekompozicijom pri čemu nastaje proizvod. Ovom metodom dobijaju se čestice fine strukture i uniformne veličine, a lako se može modifikovati za industrijsku proizvodnju. Najpoznatije sol-gel sinteze su Pećini (Peccini) metoda i „meki postupak“. Pećini metoda uključuje pravljenje rastvora polibaznih kiselih helata (izvedenih iz hidroksi-karboksilnih kiselina) sa odgovarajućim metalnim katjonima. Zatim se dodaje polietilen glikol čijim zagrevanjem nastaje polimer u kome su homogeno raspoređeni katjoni. Kao izvor metalnih jona najčešće se koriste nitratne soli, dok se limunska kiselina koristi kao polidentatni ligand. Na finalni proizvod znatno utiče polazni odnos prekursora. Nastali gel se greje na otprilike 300 °C. Prilikom zagrevanja gel se transformiše u porozan prah uz oslobađanje azotnih oksida, a finalni proizvod nastaje nakon mlevenja i kalcinacije. Umesto dodatka sredstva za polimerizaciju, rastvor se može samo upariti i ovakva sol-gel sinteza se naziva „meki“ postupak. Ovaj postupak ne uključuje formiranje klasične gelaste faze. Uz limunsku kiselinu se kao kompleksirajuća sredstva mogu koristiti i oksalna, vinska i malonska kiselina. Hidroliza prekursora alkoksidne strukture u rastvoru alkohola, praćena kalcinacijom jeste još jedan uobičajeni vid sol-gel sinteze.

2.2.3. Biomedicinska primena spinelnih nanoferita

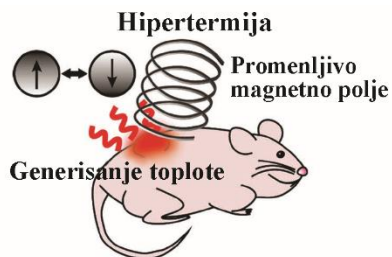
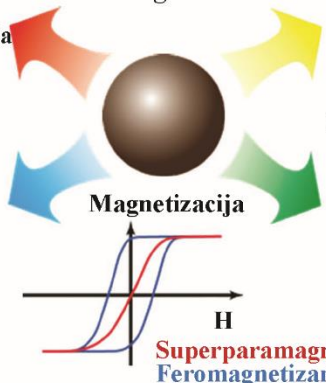
Velika specifična površina u odnosu na ukupnu zapreminu je ono što zapravo odvaja magnetne nanočestice od miksrostrukturnih anologa i čini ih pogodnim za medicinsku primenu jer je opštepoznato da svojstva mikrostrukturnih materijala i nanočestica nisu ista. Naime, nanočestice odlikuju niža temperatura topljenja, niže temperature potrebne za sinterovanje kao i drugačija magnetna svojstva [88]. Zbog svojih specifičnih svojstava magnetne nanočestice nalaze široku medicinsku primenu, Slika 5. Medicinska primena ovih sistema počiva na mogućnostima:

- kombinacije sa antitelima i korišćenja intravenski u dijagnostičke svrhe [89–92];
- upotrebe kao kontrastnih sredstava u MRT [93–97]);
- da budu deo sistema za ciljanu isporuku lekova i primenjuju se lokalno ili intravenski;
- da se koriste za magnetnu hipertermiju [98–103];
- da budu deo ELISA (enzimski imunosorbentni test, od *eng.* enzyme-linked immunosorbent assay) određivanja ukoliko su obloženi silikom ili lipozomima [104,105];
- da se u kombinaciji sa odgovarajućim antitelima koriste za *ex vivo* separaciju magnetno obeleženih ćelija od ostalih ćelija u uzorcima krvi [106–108].

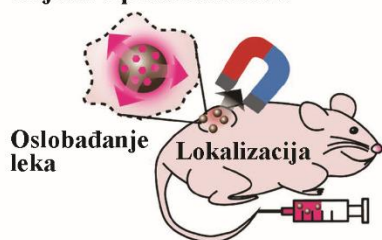
MRT kontrastna sredstva



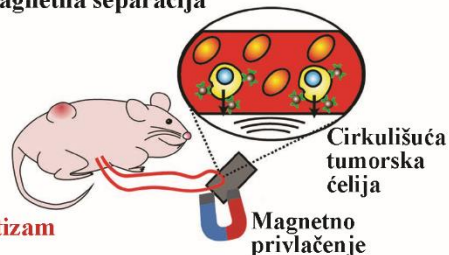
Primena magnetnih oksida



Ciljana isporuka lekova



Magnetna separacija

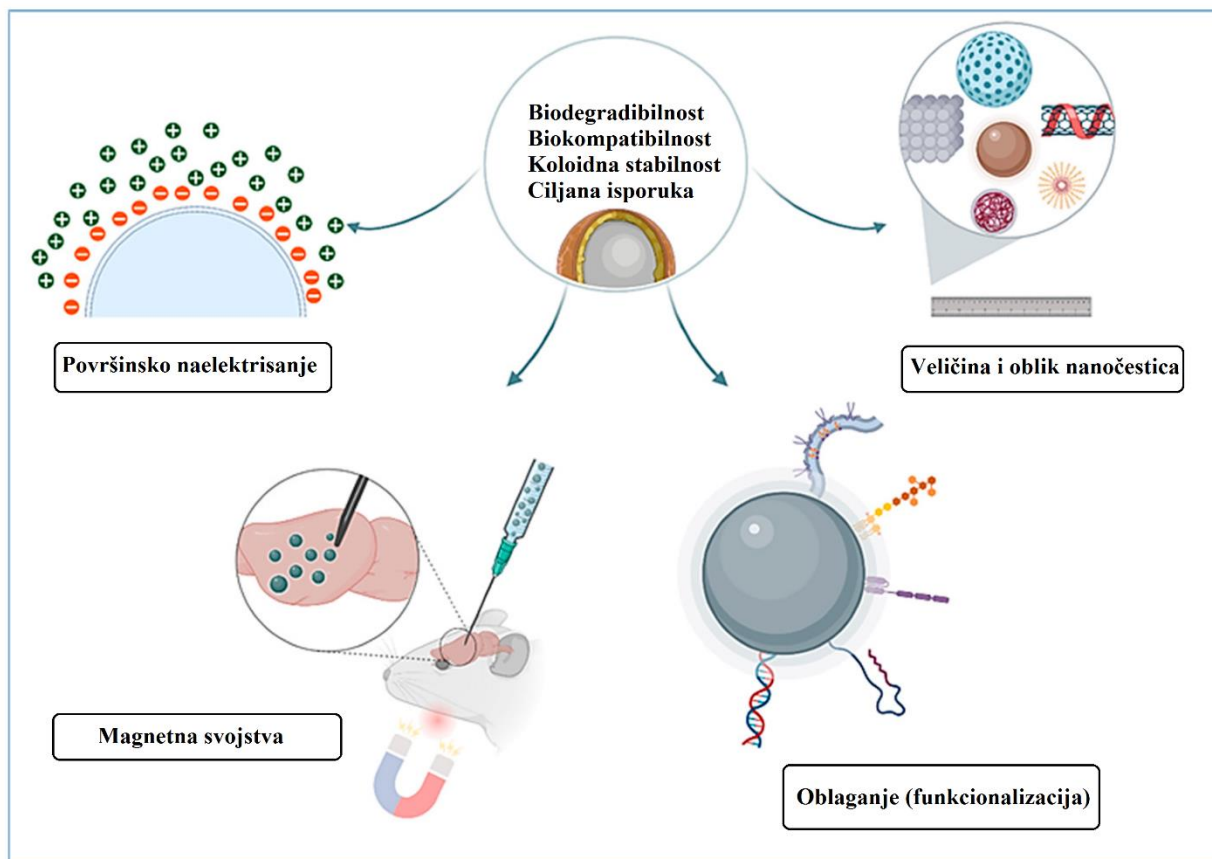


Slika 5. Primena magnetnih oksida u medicini [109]

U cilju efikasne i bezbedne primene magnetnih nanočestica u biomedicinske svrhe, magnetni nanomaterijali treba da ispune nekoliko zahteva, Slika 6. To su:

- netoksičnost;
- hemijska stabilnost u vodenom rastvoru i biološkim medijumima;
- biokompatibilnost;
- velika vrednost saturacione magnetizacije.

U svrhu postizanja minimalnog toksičnog efekta, biokompatibilnosti, kao i stabilnosti od krucijalne je važnosti funkcionalizovati površinu feritne nanočestice odgovarajućom oblogom.



Slika 6. Uslovi koje magnetni nanomaterijali moraju da ispune za biomedicinsku primenu [110]

Oblaganje magnetnih nanočestica

Oblaganje površine magnetnih nanočestica od izuzetnog je značaja kako za *in vivo*, tako i za *in vitro* primenu ovih sistema. Odlikuje ih hidrofobnost i velika specifična površina koja dovodi do intenzivne težnje ka aglomeraciji, pa je uvođenje obloge neophodno u svrhu povećanja stabilnosti magnetnih nanočestica i omogućavanja dispergovanja istih u homogene ferrofluide. Aplikacija magnetnih nanočestica u formi ferrofluida predstavlja osnov njihove biomedicinske primene. Najznačajnije grupe materijala koje se koriste za oblaganje feritnih nanočestica su:

- organski polimeri (polianilin, polisorbit, polietilen-glikol, dekstran, hitozan, skrob, itd.) [111–117];
- organski surfaktanti (natrijum-oleat, dodecilamin) [118–123];
- zlato [124–127];
- silicijum-dioksid [128–132];
- bioaktivni molekuli i strukture (peptidi, lipozomi, itd.) [133–140];

Od navedenih struktura posebno se izdvajaju biopolimeri kao što su skrob, dekstran i hitozan zbog svoje biokompatibilnosti i dostupnosti koja ih čini pogodnim oblogama za funkcionalizaciju nanočestica [18].

Magnetna hipertermija

Hipertermija predstavlja abnormalan rast telesne temperature i najčešće se javlja kao posledica reakcije imunog sistema na prisutnu infekciju. Efekat hipertermije može biti iskorišćen kako bi se uništile kancerozne ćelije i sprečio njihov dalji rast. Jedna od razlika tumorskih tkiva u odnosu na zdrava jeste nešto viša lokalna temperatura u tumorskom okruženju. Ovaj fenomen može biti objašnjen izuzetnom aktivnošću tumorskih ćelija koje abnormalno rastu i dele se. S druge strane,

odgovor imunog sistema kao posledice infiltracije leukocita u tumorske ćelije vodi do inflamacije koja dodatno povećava lokalnu temperaturu tumorskog tkiva. Kancerozne ćelije su veoma osetljive na hipertermiju, tako da kod ovih ćelija apoptoza nastupa na temperaturama između 42 °C i 45 °C. Kod magnetne hipertermije do lokalnog zagrevanja tumorskih ćelija dolazi primenom promenljivog magnetnog polja, a magnetne nanočestice unutar tumorskog tkiva konvertuju elektromagnetnu energiju u toplotnu. Kako bi se pri ovom procesu sprečila oštećenja okolnih zdravih tkiva, magnetne nanočestice se koriste u formi ferrofluida. Ferrofluidna suspenzija ovakvih čestica injektuje se u tumorsku regiju, gde može doći do aktivne ili pasivne akumulacije ovih čestica. Aktivna akumulacija podrazumeva prisustvo liganada specifičnih za receptore na tumorskim ćelijama na površini magnetne nanočestice. Pasivna akumulacija se zasniva na povećanim efektima permeabilnosti i retencije magnetnih nanočestica. Magnetna hipertermija predstavlja neinvazivnu metodu, s obzirom na činjenicu da nanovelicina magnetnih čestica omogućava prolaz kroz biološke barijere čime se smanjuje nivo toksičnosti, dok primena promenljivog magnetnog polja dovodi do rasta temperature, ali samo na lokalnom nivou čime se sprečava oštećenje okolnih zdravih tkiva [88].

Magnetna rezonantna tomografija (MRT)

Tomografija predstavlja zlatni standard u dijagnostici kancera. MRT je radiološka metoda za utvrđivanje prisustva, lokalizacije i veličine tumora. Ipak, glavni nedostatak ove metode je nedovoljno dobra rezolucija za dijagnozu metastatičnog kancera ili individualnih kanceroznih ćelija. Iz tog razloga nameće se upotreba nanomaterijala u MRT dijagnostici. MRT signal potiče od promene uređenja protona molekula vode (^1H) u precesiji sa primenom radiofrekventnog (RF) signala. Nakon primene RF pulsa, vremena relaksacije (T_1^\ddagger i T_2^\S), to jest, vremena potrebna za vraćanje pobuđenih protona u osnovno stanje, su ključni faktor za formiranje MRT slike. Pri odabiru dobrog kontrastnog sredstva treba obratiti pažnju na r_1 (longitudinalni) i r_2 (transverzalni) relaksacione faktore. Ovi faktori određuju se pomoću nagiba na krivama relaksacije za kontrastne agense. Transverzalni relaksacioni faktor (r_2) proporcionalan je M_s i koncentraciji magnetnih nanočestica. Da bi materijal (kontrastni agens) imao dobro T_2 relaksaciono vreme poželjno je da r_2/r_1 vrednost bude velika. Uzimajući u obzir ove vrednosti kod najčešće ispitivanih feritnih sistema MnFe_2O_4 (12,2), Fe_3O_4 (23,1) i CoFe_2O_4 (62,3), kobalt-ferit predstavlja najbolje rešenje za efikasan kontrastni agens. U poređenju sa druga dva spinela, CoFe_2O_4 ima najveću magnetizaciju, susceptibilnost i magnetno anizotropni efekat, što ga čini boljim kontrastnim agensom čak i od komercijalno dostupnih MRT agenasa. Veći uticaj CoFe_2O_4 nanočestica na protonsku relaksaciju predstavlja značajno unapređenje u oblasti MRT kontrastnih agenasa čime se omogućava upotreba manjih čestica bez gubitka senzitivnosti metode [18].

Sistemi za ciljanu isporuku lekova

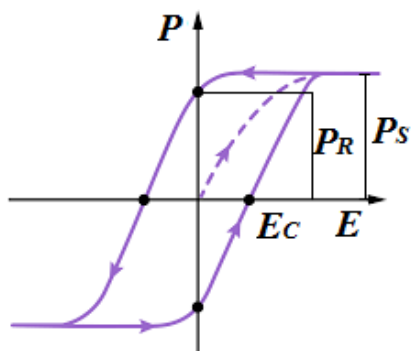
Dizajniranje sistema za ciljanu isporuku lekova je jedan od savremenih izazova nauke. Samim tim intenzivno naučno interesovanje za magnetne nanočestice kao deo ovakvih sistema ne jenjava [141–145]. Magnetne čestice u kombinaciji sa spoljašnjim magnetnim poljem ili magnetizabilnim implantima omogućavaju ciljanu isporuku i fiksiraju lekovitu supstancu na željenom mestu primene gde se ona i oslobađa. Uloga magnetnih čestica u transportu lekova do ciljanog mesta primene eliminiše neke neželjene efekte i smanjuje doze lekovite supstance. Za primenu feritnih sistema kao delova sistema za ciljanu isporuku lekova jako je važno izabrati odgovarajuću oblogu kako bi se postigla biokompatibilnost [18,110].

\ddagger T_1 – longitudinalna: spin–rešetka relaksacija

\S T_2 – transversalna: spin–spin relaksacija

2.3. Feroelektrici**

Pojava feroelektriciteta prvi put je opažena 1920. godine kod monokristala natrijum-tartarata tetrahidrata $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rošelova so). Da bi se materijal okarakterisao kao feroelektrik potrebno je postojanje spontane polarizacije kao i njena preorijentacija. Spontano usmerene polarizovane oblasti nazivaju se domeni. Od same simetrije u kristalu materijala zavisi kakvi će biti orijentacioni odnosi među domenima. Ponašanje feroelektričnih materijala najčešće se predstavlja električnim histerezisom, odnosno dijagramom polarizacije (P) u funkciji električnog polja (E), Slika 7. Primenom spoljašnjeg električnog polja, oni domeni koji su već bili orijentisani u pravcu polja neće promeniti smer, dok će se kod domena orijentisanih drugačije u odnosu na spoljašnje električno polje javiti težnja ka usmerenju u pravcu polja. Kada električno polje postigne dovoljnu jačinu za promenu orijentacije svih električnih dipola u materijalu dolazi do saturacije. Smanjenjem polja na nulu, feroelektrični materijal ostaje polarizovan i ovaj fenomen se naziva remanentna polarizacija, P_R . Vrednost spontane polarizacije (P_S) može se odrediti ekstrapolacijom linearnog dela krive iza ose polarizacije. Primenom električnog polja u suprotnom smeru, polarizacija će se smanjiti na nulu, a daljim povećanjem vrednosti polja ponovo se dostiže saturaciona vrednost. Vrednost električnog polja potrebnog za smanjenje polarizacije na nulu naziva se koercitivno polje (E_C) [146].



Slika 7. Histerezisna petlja tipičnog feroelektrika

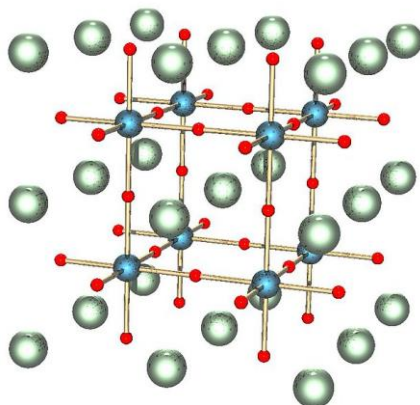
2.4. Barijum-titanat

2.4.1. Strukturni fazni prelazi barijum-titanata

Barijum-titanat je feroelektrično jedinjenje koje kristališe sa strukturom perovskita (Slika 8), karakterističnom za okside opšte formule ABO_3 , gde A predstavlja metalni katjon čiji oksidacioni broj može biti 1, 2 ili 3, a B je metalni katjon oksidacionog broja 5, 4 ili 3. Sam naziv perovskit potiče od prirodnog analoga minerala perovskita (CaTiO_3). Kristalna rešetka perovskita je kubna, sa većim katjonima (A) smeštenim na ćoškovima kocke dok su manji katjoni (B) raspoređeni u centru kocke. Atomi kiseonika se nalaze u centru stranica kocke. Koordinacioni broj katjona A je 12, a koordinacioni broj katjona B je 6 [146]. Dakle, elementarnu ćeliju BaTiO_3 u paraelektričnoj fazi odlikuju kubna kristalna struktura, što odgovara prostornoj grupi $Pm3m$, odnosno Oh . Zanimljivo je napomenuti i da odabir jona u perovskitnoj strukturi diriguje pojavu različitih svojstava od superprovodnosti [147,148], preko magnetnih svojstava [149,150], i spintronike [151,152], do katalitičkih svojstava [153–155], što predstavlja pogodno tlo za razna multidisciplinarna istraživanja. Na primer, perovskiti opšte formule ABX_3 uspešno su našli primenu u čvrstim solarnim ćelijama

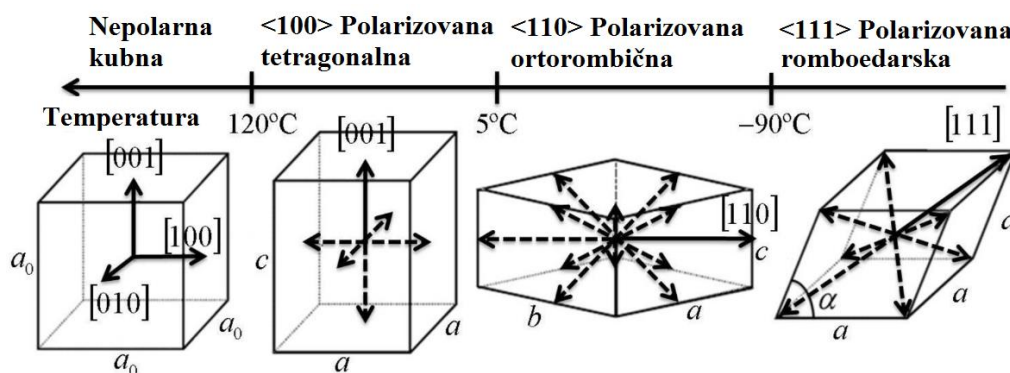
** Feroelektričnost je svojstvo materijala koje karakteriše prisustvo spontane električne polarizacije bez prisustva električnog polja.

[156–158]. Kod ovakvih struktura A je obično organski katjon (metilamonijum, formamidinijum...), B je veliki neorganski katjon kao na primer Pb^{2+} , dok X predstavlja halogeni anjon (Cl^- , Br^- , I^-).



Slika 8. Perovskitna struktura [159]

Hlađenjem monokristala $BaTiO_3$ odigravaju se tri fazna prelaza, Slika 9. Sve nastale kristalne modifikacije su feroelektrične faze. Fazni prelaz iz nepolarnog (paraelektričnog) u polarno tetragonalno stanje ($P4mm$ prostorna grupa, odnosno C_{4v}) ima najveći uticaj na feroelektrična svojstva. Ovaj fazni prelaz odvija se na Kirijevoj (Curie) temperaturi: $t_c \approx 120 - 135^\circ C$. Prema teoriji displazivnih prelaza pri ovom procesu dolazi do pomeranja jona titanijuma iz centra kiseoničnog oktaedra duž pravca $[001]$ (pravac jedne od C_4 osa početne kubne ćelije). Duž pomenutog pravca pojavljuje se vektor polarizacije, to jest, stvara se statički električni dipol što vodi do pojave feroelektriciteta. Dalje smanjenje temperature na oko $0^\circ C$ dovodi do faznog prelaza iz tetragonalne u ortorombičnu kristalnu strukturu Amm_2 , odnosno C_{2v} prostorne grupe. U ovom slučaju Ti^{4+} joni pomeraju se duž $[110]$ pravca (pravac C_2 ose početne kubne ćelije). Snižavanje temperature do $-90^\circ C$ uzrokuje fazni prelaz u romboedarsku kristalnu modifikaciju ($R3m$ prostorna grupa, odnosno C_{3v}). Pri ovom prelazu, Ti^{4+} pomeraju se duž C_3 ose početne kubne rešetke, odnosno duž $[111]$ pravca [160,161].

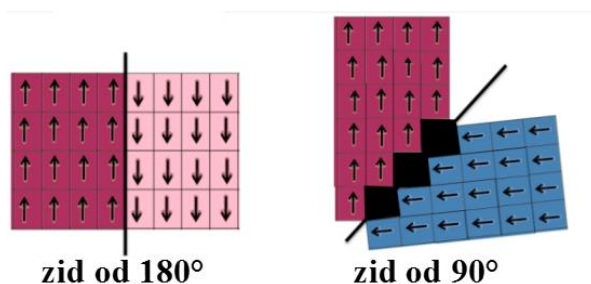


Slika 9. Fazni prelazi iz kubne modifikacije $BaTiO_3$ u kristalne modifikacije niže simetrije [161]

2.4.2. Feroelektrična svojstva barijum-titanata

Poznato je da je feroelektričnost povezana sa samom domenskom strukturom kao i kretanjem domena u materijalu. U slučaju barijum-titanata, domenska struktura se formira na Kirijevoj temperaturi pri transformaciji kubne faze koja je paraelektrična u feroelektričnu tetragonalnu fazu. Sam proces sinterovanja kao i prisustvo aditiva igraju ključnu ulogu za konfiguraciju i tip domena. Stabilna i uniformna feroelektrična svojstva keramike na bazi $BaTiO_3$ postižu se homogenom i sitnozrnastom mikrostrukturom koja omogućava jednodomensku uređenost u materijalu. U slučaju formiranja morfologije sa krupnim zrnima, permitivnost postaje nehomogena unutar kristala kao

posledica postojanja trakaste strukture pored jednodomske. Pored kristalografske modifikacije, spoljašnji napon na zrnima može veoma uticati na domensku strukturu, gde je mikrostruktura krucijalan parametar koji utiče na širinu i energiju domena. Tetragonalna faza BaTiO_3 sadrži dva tipa domenskih zidova, Slika 10. Prvi tip čine domeni koji su međusobno polarizovani normalno i ovakav tip domenskog zida se naziva "zid od 90° ". Kada su polarne ose normalne na kristalografsku ravan, domen se naziva "c" domen, a kada se nalazi na kristalografskoj ravni, domen se naziva "a" domen. Drugi tip obuhvata domene međusobno polarizovane antiparalelno i nazivaju se domeni od 180° , a zid koji ih razdvaja je "zid od 180° " [161,162].



Slika 10. Domenska struktura tetragonalnog BaTiO_3 [161]

2.4.3. Dielektrična svojstva barijum-titanata

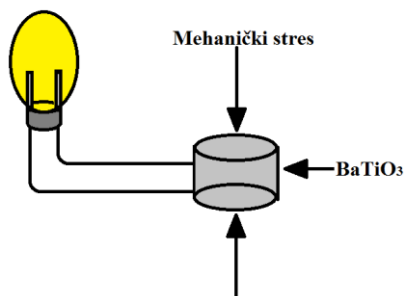
Keramika na bazi BaTiO_3 je zbog svojih dielektričnih svojstva jedna od prvih korišćenih u industriji kao deo kondenzatora i višeslojnih kondenzatora. Ovakvu primenu ovog materijala omogućila je visoka vrednost relativne dielektrične propustljivosti kao i niski dielektrični gubici. Sama vrednost relativne dielektrične propustljivosti u zavisnosti od upotrebe može biti kontrolisana odabirom metode sinteze koja diktira čistoću, gustinu, veličinu zrna, morfologiju, itd. [163,164]. Važno je napomenuti da vrednost dielektrične konstante takođe zavisi i od temperature, frekvencije i prisustva dopanata u strukturi BaTiO_3 .

Sama perovskitna struktura dozvoljava razne varijacije u pogledu dopanata jer se joni različitih veličina mogu smestiti u kristalnu rešetku BaTiO_3 što omogućava kontrolu i modifikaciju električnih svojstava. Dopanti najčešće dolaze na A- i B- mesta delimično menjajući Ba^{2+} ili Ti^{4+} jone u strukturi. Jone barijuma najčešće zamenjuju akceptorski monovalentni, divalentni ili trivalentni joni, pri čemu BaTiO_3 postaje poluprovodnik p-tipa. Joni titanijuma najčešće bivaju zamenjeni donorskim dopantima koji mogu biti trivalentni, tetravalentni ili pentavalentni, a ovakvom supstitucijom BaTiO_3 postaje poluprovodnik n-tipa. Ukoliko se donorski dopanti dodaju u relativno malim količinama dobijena keramika imaće poluprovodnička svojstva dok dodatak nešto većih količina uslovljava izolatorska svojstva modifikovane BaTiO_3 keramike. Najčešće se Ba^{2+} joni menjaju Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} i Cd^{2+} jonima pri čemu se zadržavaju feroelektrična svojstva. Ti^{4+} joni izmenjuju se jonima Sn^{4+} , Hf^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} i Th^{4+} [162].

2.4.4. Piezoelektrična svojstva barijum-titanata

Barijum-titanat pokazuje takođe intenzivna piezoelektrična svojstva. Piezoelektričnost podrazumeva pojavu elektriciteta kao rezultat mehaničkog pritiska, Slika 11, a sama reč piezoelektričnost izvedena je od grčke reči "piezein" što u prevodu znači pritiskati. Uslov za postojanje piezoelektričnosti jeste odsustvo centra simetrije u kristalu, odnosno da materijal poseduje necentrosimetričnu kristalnu strukturu. U piezoelektričnim materijalima, u koje spada i feroelektrična keramika na bazi BaTiO_3 , dominiraju dva efekta. Prvi, takozvani direktni piezoelektrični efekat efekat podrazumeva pojavu električnog napona na površini piezoelektrika pri njegovoj deformaciji, to jest, pojavu polarizacije generisane mehaničkim stresom. Suprotno gorepomenutom efektu, javlja se

efekat označen kao inverzni piezoelektrični efekat koji se dovodi u vezu sa deformacijom piezoelementa pri primeni spoljašnjeg električnog polja.

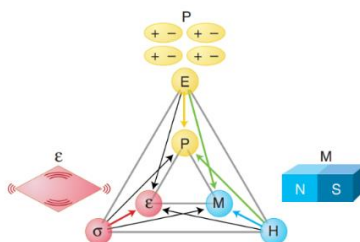


Slika 11. Piezoelektrični efekat

Kvalitet piezoelektričnih svojstava definišu parametri označeni kao k_p , k_{33} , d_{33} , d_{31} i g_{33} . Koeficijenti sprezanja (k_p , k_{33}) ukazuju na trenje uzrokovano primenjenom mehaničkom silom koja generiše pojavu električnog napona. U slučaju BaTiO_3 keramike koeficijenti sprezanja su relativno veliki uz istovremenu mehaničku i termalnu stabilnost što predstavlja prednost ovakvih materijala. Imajući u vidu da je vrednost koeficijenta k uvek manja od jedan, postizanje većih vrednosti ovog koeficijenta predstavlja jedan od glavnih ciljeva pri dizajnu novih materijala sa piezoelektričnim svojstvima. Piezoelektrične konstante označene kao d (d_{33} , d_{31}) izražavaju se kao direktni piezoelektrični efekat ($\cdot 10^{-12}$ C/N) i inverzni piezoelektrični efekat ($\cdot 10^{-12}$ m/V). Poželjne su veće vrednosti ovakvog koeficijenta, ako se teži primeni u uređajima povezanim sa kretanjem ili vibracijama kao što su sonari i sirene. Koeficijent g definiše sposobnost piezoelektrične keramike da generiše velike količine električnog napona po jedinici primenjenog mehaničkog stresa ($\text{V} \cdot (\text{m/N})$). Ukoliko su vrednosti g konstante velike to indikuje da su u pitanju tvrdi feroelektrični materijali, odnosno materijali koji se teže polarizuju i depolarizuju, koji imaju manje vrednosti dielektrične konstante i kod kojih su histerezisi široki. Da bi se dobila barijum-titanatna keramika zadovoljavajućih piezoelektričnih svojstava, BaTiO_3 se sintetiše u raznim oblicima i naknadno polarizuje [165–168]. Imajući u vidu relativno visoku vrednost Curie-jeve temperature za BaTiO_3 , piezoelektrična svojstva se zadržavaju do temperature od 70°C do koje se barijum-titanatna keramika i može primenjivati u ovakve svrhe [162].

2.5. Multiferoici

Multiferoici su relativno nova klasa materijala kod koje postoji više tipova feroičnog uređenja koji se kombinuju. Kod ovakvih materijala feromagnetizam, feroelektričnost i feroelastičnost se mogu kontrolisati primenom električnog ili magnetnog polja, odnosno mehaničkim pritiskom (Slika 12). Kao posledica kombinovanja (koegzistencije i uzajamnog kontrolisanja) feroičnih svojstava nastaju magnetoelektrični, magnetoelastični i piezoelektrični efekat. Pošto su za potrebe ove teze od posebnog značaja multiferoični materijali koji pokazuju magnetoeltrični efekat, termin multiferoik u daljem tekstu odnosiće se isključivo na ovaj tip materijala.



Slika 12. Multiferoični efekat (električno polje-E, magnetno polje-H, pritisak- σ , polarizacija-P, magnetizacija-M, naprezanje- ϵ) [35]

2.5.1. Istorijski razvoj multiferoičnih materijala

Krajem 50-ih godina prošlog veka u Sovjetskom Savezu uloženi su intenzivni naponi da se objedine magnetna i feroelektrična svojstva u okviru jednofaznog materijala. U to vreme najviše proučavani kandidati za funkcionalni magnetoelektrik bili su boraciti kao na primer $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Kod ove vrste materijala primećen je značajan magnetoelektrični signal izazvan promenom orijentacije domena magnetnim ili električnim poljem [169]. Smolenski i Jof (Ioffe) su došli na ideju dopiranja feroelektrične perovskitne strukture magnetnim jonima kako bi postigli magnetno uređenje bez gubitka feroelektričnih svojstava.

Dva istorijski značajna događaja za moderan razvoj multiferoika odigrala su se krajem 70-ih i početkom 90-ih godina prošlog veka. Prvi predstavlja otkriće da spiralno uređenje magnetnih momenata u Cr_2BeO_4 strukturi može narušiti centar inverzije u kristalnoj rešetki i samim tim indukovati električnu polarizaciju [170]. Drugi značajan događaj je bila konferencija posvećena magnetoelektričnim svojstvima na kojoj je i sam pojam multiferoičnog materijala formulisano [171]. Ova konferencija postavila je savremene koncepte u polju istraživanja multiferoičnih materijala [169].

Početak novog milenijuma razjašnjeno je zašto u raznovrsnim perovskitnim strukturama koje su našle široku tehnološku primenu, feroelektrično uređenje isključuje magnetno, i obratno [172]. Kod perovskita feroelektričnost je posledica strukturnih faznih prelaza na različitim temperaturama. Ovakvom tipu feroelektriciteta pogoduje kada je $3d$ podnivo prazan. S druge strane, opštepoznato je da su za pojavu magnetnih svojstava neophodni polupopunjeni elektronski podnivoi. Ova opservacija podstakla je mnoga istraživanja kako bi se pronašli materijali u kojima će feroelektričnost biti indukovana drugim mehanizmima koji pogoduju magnetnom uređenju. Tako su otkriveni značajni magnetoelektrični efekti u YMnO_3 (heksagonalna struktura) kao i kod TbMnO_3 i TbMn_2O_5 (ortorombične strukture) kod kojih je feroelektričnost indukovana necentrosimetričnim spinskim uređenjima koja su dovela do magnetno kontrolisane električne polarizacije [169].

2.5.2. Monofazni multiferoični materijali

Kao što je već pomenuto glavni problem za postojanje funkcionalnih magnetoelektričnih monofaznih multiferoika jeste što u većini ispitivanih struktura feroelektrično uređenje isključuje magnetno i obrnuto [172]. Feroelektrični materijali moraju biti električni izolatori i ne smeju imati centar inverzije u jediničnoj ćeliji, dok većinu feromagnetika čine metali. Ipak, monofazni multiferoici postoje, ali imaju niske vrednosti permitivnosti i permeabilnosti.

Feroelektricitet može biti postignut pomoću slobodnih elektronskih parova na jonima u strukturi, geometrijskim efektima, raspodelom naelektrisanja unutar rešetke ili magnetnim uređenjem.

Na osnovu toga kako se magnetoelektrični signal postiže, multiferoici se mogu podeliti na dva tipa:

- **Tip 1** – Kod ovog tipa feroelektričnost i feromagnetizam su nezavisni jedan od drugog jer vode poreklo iz različitih izvora (BiFeO_3 , BiMnO_3 i YMnO_3). Kod ovog tipa materijala feroelektricitet se postiže mehanizmima slobodnog elektronskog para, geometrijskim efektima i raspodelom naelektrisanja unutar rešetke;
- **Tip 2** – Kod ovog tipa magnetoelektrični signal je posledica magnetnog uređenja, to jest, uređeno magnetno stanje je uslov za postojanje feroelektričnosti (TbMnO_3).

Iako su predmet mnogih studija, glavni nedostatak monofaznih multiferoika ogleda se u činjenici da se kod njih magnetoelektrično uređenje odvija na niskim temperaturama što u znatnoj meri ograničava njihovu primenu u tehnološke svrhe [52].

2.5.3. Mehanizmi indukovanja feroelektričnosti u monofaznim multiferoičnim materijalima

- *Mehanizam usamljenog elektronskog para*

Mehanizam usamljenog elektronskog para temelji se na prostornoj asimetriji koju stvara anizotropna raspodela nevezivnih elektronskih parova na jonima u kristalnoj rešetki. Ovaj mehanizam je odgovoran za postojanje feroelektriciteta na sobnoj temperaturi u strukturi BiFeO₃. Formiranjem lokalnog dipola u BiFeO₃ dolazi do spontane polarizacije ($\sim 100 \mu\text{C cm}^{-2}$) na temperaturi nižoj od Kirijeve (1083 K). Antiferomagnetično uređenje se kod ove strukture javlja na temperaturi ispod Nilove (643 K). U poređenju sa ostalim monofaznim multiferoičima kod kojih je zastupljen mehanizam slobodnog elektronskog para, BiFeO₃ jedini poseduje multiferoična svojstva na sobnoj temperaturi i odlikuje ga velika i robusna električna polarizacija [169].

- *Geometrijski efekti*

Poznato je da do strukturnih nestabilnosti u materijalu može doći usled načina popunjavanja prostora u rešetki i samih geometrijskih ograničenja strukture. Ukoliko takvi sterni efekti dovedu do promene položaja jona u strukturi što za posledicu ima polarizaciju, onda se radi o geometrijskom feroelektricitetu. Najpoznatije monofazne multiferoične strukture kod kojih se javlja ovaj tip feroelektričnosti su heksagonalni manganiti opšte formule RMnO₃ ($R = \text{Sc, Y, In}$ ili Dy–Lu). Kod ovih struktura triplikacija jedinične ćelije indukuje feroelektrično uređenje na temperaturi iznad Curie-jeve (1200 K) sa polarizacijom od $5,6 \mu\text{C cm}^{-2}$ praćenom magnetnim uređenjem na temperaturi ispod Neel-ove (120 K). Drugi primer je spontana električna polarizacija u strukturi BaNiF₄ izazvana asimetrijom između položaja jona Ba²⁺ i F⁻. Iako ova polarizacija ima malu vrednost od svega $0,01 \mu\text{C cm}^{-2}$, ona se kupluje sa slabim feromagnetnim momentom što je od značajnog interesa. I kod Ca₃Mn₂O₇ se javlja ovaj tip polarizacije usled interakcije između dva nepolarna moda rešetke, a ovako stvorena polarizacija može dalje interagovati sa magnetnim momentima u jedinjenju [169].

- *Raspodela naelektrisanja unutar rešetke*

U kristalnoj rešetki može doći do neravnomerne raspodele valentnih elektrona oko jona domaćina pri čemu se formira periodična superstruktura. Na primer, u strukturi LuFe₂O₄, joni gvožđa mogu formirati superešetku sa naizmeničnom sekvencom Fe²⁺ i Fe³⁺ jona. Ovakva raspodela naelektrisanja može biti izvor električne polarizacije, a samim tim i feroelektriciteta. Iako je LuFe₂O₄ često navođen predstavnik ove vrste mehanizma, prisustvo feroelektriciteta u ovom jedinjenju i dalje je upitno. Mešoviti manganiti ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) su takođe ispitivani u ove svrhe, ali bez prevelikog uspeha [169].

- *Magnetno uređenje*

Specifično magnetno uređenje može dovesti do narušavanja centra inverzije. Interakcije među spinovima i naelektrisanjima mogu preneti necentrosimetričnost sa magnetne na električnu komponentu i samim tim uzrokovati polarizaciju. Otkriće mehanizma magnetnog uređenja kao uzroka feroelektriciteta pokrenula je revoluciju na polju monofaznih multiferoičnih materijala. Neke od struktura u kojima je feroelektricitet podstaknut magnetnim uređenjem su Cr₂BeO₄, TbMnO₃, CaMn₇O₁₂ i TbMn₂O₅ [169].

2.5.4. Višefazni multiferoični materijali

Glavne prepreke za primenu monofaznih multiferoičnih materijala su niske temperature uređenja, što u značajnoj meri ograničava njihovu primenu u raznim uređajima. Kako bi se prevazišli

nedostaci monofaznih materijala, pokrenut je razvoj višefaznih multiferoika. To su najčešće heterostrukture kompozitnog tipa koje se sastoje od magnetostruktivne i piezoelektrične faze. Do sada su ovakve heterostrukture dizajnirane na mnogo načina kako bi se što uspješnije postigla sprega između dve faze [173–179]. Kod ovakvih multiferoičnih kompozita, magnetoelektrična sprega je mehaničke prirode, to jest, piezoelektrična i magnetostruktivna komponenta prolaze kroz promenu oblika sa primenom električnog ili magnetnog polja. Magnetoelektrični efekat (ME) u ovim kompozitima objašnjava se proizvodom magnetostruktivnog efekta i piezoelektričnog efekta:

$$ME = \frac{\text{magnetni}}{\text{mehanički}} \cdot \frac{\text{mehanički}}{\text{električni}} \quad (1)$$

Ono što je značajno za dobre performanse magnetoelektrika jeste magnetoelektrični koeficijent (α_E), koji se eksperimentalno određuje merenjem promene električnog polja (δE) koju generiše primena naizmeničnog magnetnog polja (δH). Stoga, α_E se može izraziti kao:

$$\alpha_E = \frac{\delta E}{\delta H} \quad (2)$$

Iako su teorijski procenjene vrednosti za α_E velike, eksperimentalno dobijene vrednosti za ovaj koeficijent su značajno manje. Neslaganje između teorije i eksperimenta može se objasniti prisustvom faznih nečistoća ili pukotinama u kompozitnoj strukturi koje ometaju uspešnost kuplovanja. Poznato je da se kao kompoziti za multiferoične materijale često biraju titanat/ferit strukture, pa niska otpornost feritne faze takođe negativno utiče na magnetoelektrični koeficijent. Pošto sprezanje dve faze u multiferoičnom kompozitu podrazumeva kuplovanje magnetostruktivne i piezoelektrične faze preko dodirne površine, jedan od načina za povećanje α_E jeste povećanje dodirne površine između faza što se u praksi najčešće postiže korišćenjem nanomaterijala zbog velike vrednosti specifične površine [52].

2.5.5. Izbor faza kod višefaznih multiferoika

U slučaju magnetostruktivne komponente, materijali izbora za višefazne multiferoike su ferimagnetične spinelne strukture [55–58], heksagonalni feriti [59–62], ili pak garneti gvožđa (YIG) [63–65]. Feroelektričnu komponentu najčešće čine barijum-titanat (BaTiO_3) [66–69], ili olovo cirkonat-titanat (PZT) [70–73], usled značajnog feroelektričnog signala na sobnoj temperaturi i velike hemijske, termalne i mehaničke stabilnosti.

U slučaju odabira pogodne feritne faze bitno je obratiti pažnju na:

- magnetostruktivnu (λ), piezomagnetni koeficijent ($q = d\lambda/dH$) i permeabilnost (μ) koji određuju jačinu DME^{††} kuplovanja;
- odgovarajuću magnetnu anizotropiju za FMR^{‡‡} preko specifičnih frekvencija za CME^{§§}.

Na primer, nikel-ferit (NiFe_2O_4) i mešoviti Ni, Zn feriti ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) imaju visoke vrednosti magnetostruktivne, piezomagnetnog koeficijenta i permeabilnosti što ih čini pogodnim kandidatima za multiferoične kompozite sa intenzivnim DME. Uređaji kao što su rezonatori kod kojih se električnim poljem podešava FMR zahtevaju značajan CME, pa je poželjno koristiti ferite visoke magnetostruktivne, malih gubitaka u visokofrekventnom opsegu i sa značajnom magnetnom anizotropijom. Spinelni feriti i YIG (anizotropija između 50 Oe i 500 Oe) mogu biti deo sistema koji rade na frekvencijama između 1 GHz i 20 GHz. Heksagonalni feriti Y tipa kao što je $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$

^{††} DME – direktan magnetoelektrični efekat

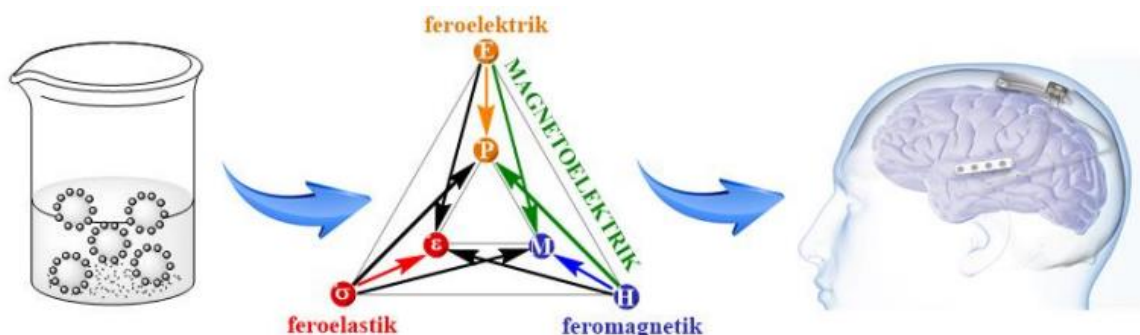
^{‡‡} FMR – feromagnetična rezonancija

^{§§} CME – eng. converse ME effect, koji predstavlja indukovanu magnetizaciju (M) u električnom polju (E)

se koriste za uređaje na frekvencijama od 20 GHz do 40 GHz, dok su heksagonalni feriti M tipa ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) idealni za 40-110 GHz opseg [180].

2.5.6. Magnetoelektrični materijali i neurostimulacija

U poslednje vreme predmet sve većeg broja istraživanja jeste potencijalna primena ME materijala kao neurostimulatora, Slika 13. Ideja je da se obezbedi bežična stimulacija u selektivnim delovima mozga na subneuronskom nivou ili stimulacija vagus nerva (*nervus vagus*). Mogućnost primene ME materijala u neurologiji je od izuzetnog značaja jer otvara vrata ka uspešnom tretmanu motornih i senzornih oštećenja uzrokovanih neurodegenerativnim bolestima među kojima se posebno izdvaja Parkinsonova bolest.



Slika 13. ME materijali kao neurostimulatori

S obzirom na činjenicu da normalno funkcionisanje nervnog sistema počiva na električnim signalima, sasvim je opravdano predstaviti nervni sistem kao strujno kolo. Uzevši u obzir analogiju sa strujnim kolom, može se reći da kada postoji neurodegenerativna bolest to znači da je neko od potkola ili više njih oštećeno ili uopšte nije u funkciji. Stoga, lokalna stimulacija može biti jako bitna u tretmanu neurodegenerativnih bolesti jer se pomoću nje mogu „popraviti“ oštećena kola. Može se reći da su neurostimulacije izazvane električnim poljem osnov mnogih tretmana kao što su DBS (duboka moždana stimulacija, od *eng.* deep-brain stimulation) i TMS (transkranijalna magnetna stimulacija). Međutim, kod ovakvih pristupa primećeni su značajni nedostaci. Glavno ograničenje DBS-a jeste što zahteva direktan kontakt sa nervnim sistemom. S druge strane, TMS ostvaruje interakciju sa neuronskom mrežom indirektno, što uzrokuje veoma malu efikasnost. Iz navedenih razloga, nameće se upotreba ME materijala za bežične neurostimulacije jer je ovakav pristup uglavnom neinvazivan uz potpuno očuvanje visoke efikasnosti. Istraživanjima na ovom polju otkriveno je da su za neurostimulaciju uz pomoć ME materijala potrebna niža magnetna polja u odnosu na TMS što sveukupno čini ovu vrstu materijala obećavajućim kandidatima za uspešnu upotrebu u visokoefikasnim neurostimulatorima [42–44]. Poseban potencijal za primenu u ove svrhe imaju ME strukture na bazi perovskita i spinela, pri čemu se posebno izdvajaju $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompoziti [181–184].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza i karakterizacija kobalt-ferita obloženih skrobom

3.1.1. Supstance korišćene za sintezu

Za sinteze kobalt-ferita (CoFe_2O_4) i oblaganje skrobom korišćeni su: gvožđe(III)-hlorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %), kobalt(II)-hlorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %), natrijum-hidroksid (NaOH , >97 %), cetiltrimetilamonijum-bromid (CTAB, >98 %), n-butanol (99,8 %), n-heksanol (>99 %), gvožđe(III)-nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, >99,95), kobalt(II)-nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99,99), vodeni rastvor amonijaka (28 % NH_3), apsolutni etanol i rastvorni skrob. Navedene hemikalije su p.a. čistoće (Sigma-Aldrich).

3.1.2. Sinteza CoFe_2O_4 metodom koprecipitacije

Uzeto je 0,02 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,41 g) i 0,01 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,38 g) i rastvoreno u 50 mL dejonizovane vode. Dobijeni rastvor je zagrejan do ključanja. Kako bi se obezbedila potpuna precipitacija Fe^{3+} i Co^{2+} katjona brzo je dodat višak 1 M NaOH uz konstantno mešanje. Nakon pojave crnog taloga, proverena je pH vrednost indikatorskim trakama i iznosila je 11. Reakciona smeša je zagrevana još sat vremena, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni talog je proceden na Bihnerovom (Büchner) levku i ispiran destilovanom vodom do neutralne pH vrednosti filtrata, a zatim sušen u sušnici na 100 °C dva sata. Osušeni precipitat je podeljen na dva dela. Prvi deo je sprашen u ahatnom avanu, a zatim zagrevan u električnoj peći čija je brzina zagrevanja od 10 °C/min na 450 °C sat vremena nakon dostizanja željene temperature. Drugi deo je dalje procesuiran u planetarnom mlinu.

3.1.3. Mehanohemijaska sinteza CoFe_2O_4

Mehanohemijaska sinteza izvedena je u planetarnom kugličnom mlinu (Retsch PM100CM). Odvojeni prah dobijen metodom koprecipitacije stavljen je u posudu za mlevenje od nerđajućeg čelika zapremine 500 cm³, a zatim je dodato 10 kuglica, takođe od nerđajućeg čelika. Odnos masa kuglica i dodatog uzorka iznosio je približno 20:1. Prečnik dodatih kuglica bio je 8 mm. Mehanohemijaski tretman u mlinu trajao je 10 h pri brzini od 500 rpm. Ugaone brzina pomoćnog diska kao i posude iznosile su 32,2 rad/s i 40,3 rad/s.

3.1.4. Sinteza CoFe_2O_4 metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom

Stehiometrijskoj količini $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol; 5,41 g) i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol; 2,38 g) dodato je 50 mL dejonizovane vode. Dobijeni rastvor je postavljen na ultrazvučno kupatilo zagrejano na 80 °C. Ovako pripremljenom rastvoru dodat je višak vrućeg rastvora NaOH (1 M). Proveravanjem pH vrednosti uz pomoć indikatorskih traka ustanovljeno je da je ona bila oko 11. Dobijena smeša je zatim dalje tretirana ultrazvukom na 80 °C sat vremena. Dobijeni talog crne boje proceden je na Bihnerovom levku, a potom ispiran do neutralne pH vrednosti filtrata. Talog je zatim osušen na 80 °C, sprашen u ahatnom avanu, a potom zagrevan u električnoj peći sat vremena na 450 °C.

3.1.5. Sinteza CoFe_2O_4 metodom mikroemulzije

Prilikom pripreme mikroemulzija kao surfaktant korišćen je CTAB, n-butanol kao kosurfaktant dok je uljana faza bila n-heksanol, a vodena faza dejonizovana voda. Napravljene mikroemulzije sadržale su 15 % heksanola i 45 % vodene faze, a odnos surfaktanta i kosurfaktanta iznosio je 60:40. Pripremljene su dve mikroemulzije sa različitim sastavom vodenih faza. Prva mikroemulzija sadržala je stehiometrijsku količinu nitratnih soli gvožđa(III) (8,08 g) i kobalta(II) (2,91 g) dok je u drugoj mikroemulziji bio višak amonijaka kao sredstva za njihovo taloženje. Pripremljene mikroemulzije su nakon zagrevanja promešane i grejane 1 h na 90 °C (pH vrednost dobijene smeše iznosila je 11). Nakon hlađenja na sobnoj temperaturi dobijenoj smeši dodata je smeša vode i etanola (1:1). Talog je odvojen centrifugiranjem, a zatim ispiran apsolutnim etanolom na

Bihnerovom levku kako bi se uklonili ostaci uljane faze i surfaktanata. Talog je sušen na 70 °C, a zatim sprашen u ahatnom avanu. Sprашeni talog je zagreван u električnoj peći sat vremena na 450 °C.

3.1.6. Mikrotalasno potpomognuta hidrotermalna sinteza CoFe₂O₄

Stehiometrijska količina FeCl₃·6H₂O (0,02 mol; 5,41 g) i CoCl₂·6H₂O (0,01 mol; 2,38 g) rastvorena je u dejonizovanoj vodi. Dodat je rastvor amonijaka u neznatnom višku (pH vrednost smeše bila je oko 10). Celokupna zapremina nastale smeše podeljena je na sedam delova u kivete zapremine 100 mL. U svakoj kiveti se nalazilo 50 mL smeše. Kivete su postavljene u HPR-1000/10S rotor visokog pritiska i zagrevani u mikrotalasnom digestoru (ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, MILESTONE, Italy). Jačina mikrotalasnog zračenja postavljena je u opsegu od 0 do 1000 W sa linearnim zagrevanjem smeše na 20 °C/min. Nakon postizanja temperature od 200 °C, smeša je zagrevana 20 min na maksimalnom pritisku od 100 bara. Kivete su potom ohlađene. Dobijeni talog je odvojen od rastvora vakuum filtracijom i ispiran destilovanom vodom, a zatim sušen na 70 °C. Osušeni talog sprашen je u ahatnom avanu.

3.1.7. Oblaganje dobijenih CoFe₂O₄ čestica skrobom

Kobalt-feritni prah (0,5 g) dispergovan je u 20 mL dejonizovane vode uz pomoć ultrazvučnog kupatila. Oko 2,5 g skroba rastvoreno je u ključaloj vodi, a zatim pomešano sa prethodno pripremljenom feritnom suspenzijom i ostavljeno u ultrazvučnom kupatilu na 80 °C. Za to vreme pripremljeno je 200 mL 2M NaOH. Prethodno napravljena smeša suspenzije ferita i rastvora skroba dodata je u kapima rastvoru hidroksida postavljenom u ultrazvučno kupatilo na 80 °C. Dobijena smeša zagrevana je u ultrazvučnom kupatilu sat vremena. Talog je odvojen od rastvora vakuum filtracijom, i ispiran vodom kako bi se uklonio višak skroba i hidroksida. Uzorci su sušeni 48 h na sobnoj temperaturi.

3.1.8. Pravljenje ferrofluida za spektralnu analizu

Ferofluidne suspenzije su napravljene od prethodno pripremljenih CoFe₂O₄ čestica obloženih skrobom njihovim dispergovanjem (po 0,50 g svakog uzorka) u 50 mL dejonizovane vode. Disperzija je potom prenetu u ultrazvučno kupatilo gde je tretirana ultrazvučnim talasima 15 min na 80°C.

3.1.9. Metode karakterizacije obloženih i neobloženih CoFe₂O₄ čestica

XRPD metoda izvedena je na Rigaku SmartLab automatskom rendgenskom difraktometru sa Cu Kα₁ (λ = 1,54059 Å) izvorom zračenja (U = 40 kV, I = 30 mA) opremljenog sa D/teX Ultra 250 stripped 1D detektorom u XRF redukcijom modu. Difraktogrami su snimani u opsegu od 15 °2θ do 90 °2θ sa razmakom od 0,01° pri brzini skeniranja od 2°/min. Strukturna i mikrostrukturna ispitivanja svih uzoraka (CoFe₂O₄ čestica i CoFe₂O₄ čestica obloženih skrobom) su izvedena Ritveldovom (Rietveld) metodom implementiranom u Rigaku PDXL2.0 softveru baziranom na pristupu fundamentalnim parametrima (FPA) [185].

SEM i EDS analize urađene su na JEOL JSM-6610LV skenirajućem elektronskom mikroskopu. EDS je izveden na površini od 1 × 10⁴ μm² po uzorku.

TEM fotografije dobijene su uz pomoć JEOL JEM-1400 Plus elektronskog mikroskopa pri naponu od 120 kV koristeći LaB₆ filament. Snimanja su izvedena pri različitim uvećanjima kako bi se stekli što uspešniji zaključci o stepenu aglomeracije različito sintetisanih uzoraka kobalt-ferita.

FTIR spektri su snimljeni ATR tehnikom na Nicolet 6700 spektrometru (Thermo Scientific) u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹. Tačnost metode bila je 4 cm⁻¹. Nesigurnost metode sa 95 % intervalom pouzdanosti je 0,2 cm⁻¹ za 20 nezavisnih merenja trake na 1601,2 cm⁻¹ koja potiče od sertifikovanog polistirenskog standarda.

TGA i DTA obloženih i neobloženih uzoraka CoFe_2O_4 izvedeni su na TA SDT 2960 termogravimetrijskom analizatoru (TA Instruments, New Castle, DE USA). Sve TGA i DTA analize izvedene su u atmosferi sintetičkog vazduha (99,999 %) sa protokom od 80 mL/min. Temperatura na kojoj su merenja izvedena kretala se od sobne temperature do 700 °C sa brzinom zagrevanja od 15 °C/min.

Magnetna merenja izvršena su pomoću komercijalnog Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) opremljenog sa superprovodnim magnetom (9 T) i vibracionim magnetometrom (VSM). Temperaturna zavisnost magnetizacije, $M(T)$ merena je u ZFC i FC režimu na 100 Oe na temperaturi od 5 K do 300 K. Magnetni histerezisi, $M(H)$, mereni su na 300 K u opsegu polja ± 9 T.

Uređaj korišćen za spektralnu analizu sintetisanih CoFe_2O_4 ferofluida pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja dizajniran je u laboratoriji [186]. Glavni deo sistema čine senzor magnetnog polja, kontrolna jedinica i namotaji elektromagneta. Senzor je montiran direktno na kivetu sa uzorkom i tako je omogućeno merenje trenutne vrednosti magnetne indukcije koje se šalje u vidu signala kontrolnoj jedinici. Uz pomoć dobijenog signala, struja koja protiče kroz zavojnicu podešava se mikroprocesorom održavajući zadatu vrednost magnetnog polja. U samoj srži elektromagneta napravljen je otvor čije su dimenzije 3mm · 3mm koji služi da usmeri svetlosni snop iz izvora na kivetu, a potom dalje na detektor. Sanio laserska dioda DL5147-040 (talasna dužina 655 nm) upotrebljena je kao primarni izvor zračenja u single-mode režimu. Pri merenju transmitancije korišćena je fotodioda. Signal uzrokovan promenom vrednosti transmitancije usled promena u magnetnom polju ili procesa relaksacije čestica detektovan je digitalnim multimetrom AGILENT 34411 i poslat na računar. Optički prekidač je služio za merenje „struje mraka“^{***}. Korišćena magnetna polja prilikom eksperimenata bila su 200 mT, 300 mT i 400 mT. Nagib povezan sa rastom transmitancije u toku vremena uzet je iz najlinearnijeg rastućeg opsega krive. Ovaj deo se nalazio u sredini između minimuma i saturacionih vrednosti na krivoj (stupanj III, t_2-t_3 , Slika 1 iz [187]).

3.2. Sinteza i karakterizacija $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita

3.2.1. Hemikalije korišćene prilikom sinteza

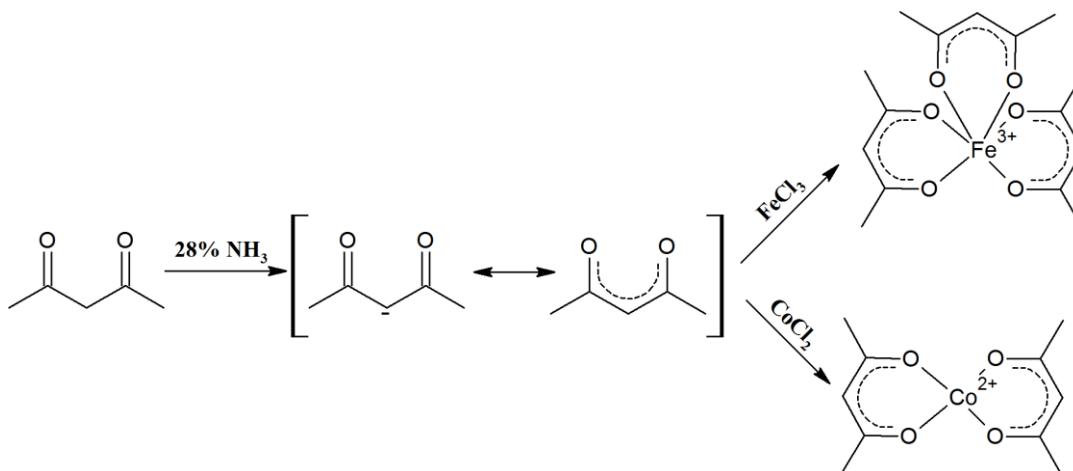
U svim slučajevima kobalt-ferit je *in situ* sintetisan na komercijalno dostupnom barijum-titanatu. Korišćene hemikalije bile su p.a. čistoće (Sigma-Aldrich). Supstance koje su upotrebljene za sintezu su: barijum-titanat (BaTiO_3 , 99%), acetalacetone ($\geq 99,0$ %), vodeni rastvor amonijaka (28% NH_3), gvožđe(III)-hlorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), kobalt(II)-hlorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), natrijum-hidroksid (NaOH , >97 %), CTAB (>98 %), n-butanol (99,8%), n-heksanol (>99 %) i apsolutni etanol.

3.2.2. Sinteza $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita metodom termalne dekompozicije

Kao prekursori u sintezi čestica CoFe_2O_4 korišćeni su acetalacetonski kompleksi (acac) gvožđa(III) i kobalta(II) dobijeni reakcijom Fe^{3+} , odnosno Co^{2+} jona sa amonijum-acetalacetonom (Slika 14). Amonijum-acetalacetonat je dobijen reakcijom deprotonovanja acetalacetona odgovarajućom količinom amonijaka. Dobijeni acetalacetonski kompleksi (0,026 mol $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (9,18 g) i 0,013 mol $\text{Co}(\text{acac})_2$ (3,34 g)) pomešani su sa 0,013 mol BaTiO_3 (3,03 g), a zatim sprasani u ahatnom avanu. Smeši je dodavan toluen u kapima do postizanja konzistencije paste. Dobijena pasta prebačena je u porcelanski tigl i reakcija termalne dekompozicije započeta je na Bunsen-ovom

^{***} Merenje signala pri potpunom odsustvu bilo kakvog spoljašnjeg izvora svetlosti.

plameniku. Nakon što je uzorak ponovo sprasen u ahatnom avanu, nastavljena je započeta reakcija termalne dekompozicije u električnoj peći na 500 °C sat vremena.



Slika 14. Šematski prikaz sinteze acetilacetonatnih kompleksa

3.2.3. Sinteza BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita metodom koprecipitacije

Barijum-titanat (0,013 mol; 3,03 g) dodat je rastvoru koji je sadržao 0,026 mol FeCl₃·6H₂O (7,03 g) i 0,013 mol CoCl₂·6H₂O (3,09 g). Nastala suspenzija je zagrevana do ključanja, a zatim je dodat rastvor NaOH u višku (<1,04 M, 100 mL). Dodatkom hidroksida pH vrednost nastale suspenzije je bila preko 9. Suspenzija je zagrevana 1h. Talog je ohlađen do sobne temperature i odvojen od rastvora vakuum filtracijom, ispiran destilovan vodom, a zatim sušen na sobnoj temperaturi. Nakon toga talog je sprasen u ahatnom avanu, prenet u porcelanski tigl i zagrevan u električnoj peći na 500 °C sat vremena.

3.2.4. Sinteza BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita metodom mikroemulzije

Prilikom sinteze CoFe₂O₄ na komercijalno dostupnom BaTiO₃, CTAB i n-butanol su korišćeni kao surfaktant i kosurfaktant, vodeni rastvor metalnih jona ili amonijaka kao vodena faza i n-heksanol kao uljana faza u svrhu pripreme odgovarajuće mikroemulzije. Pripremljene su dve mikroemulzije koje su sadržale 15 % uljane i 45 % vodene faze dok je surfaktant/kosurfaktant odnos bio 60:40. Vodena faza prve mikroemulzije sadržala je FeCl₃·6H₂O (0,026 mol; 7,03 g), CoCl₂·6H₂O (0,013 mol; 3,09 g). Zatim joj je dodat i BaTiO₃ (0,013 mol; 0,03 g). Vodena faza druge mikroemulzije sadržala je amonijak (<0,104 mol). Obe mikroemulzije su zagrejane, pomešane, a zatim je zagrevanje na 90 °C nastavljeno sat vremena (pH vrednost formiranog taloga iznosila je oko 10). Zatim je dodata smeša vode i etanola (1:1). Talog je odvojen centrifugiranjem, a zatim ispiran apsolutnim etanolom radi uklanjanja viška organske faze. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi, talog je sprasen u ahatnom avanu i zagrevan u električnoj peći sat vremena na 500 °C.

3.2.5. Sinteza BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sol-gel metodom

Podaci o sintezi BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sol-gel postupkom nalaze se u **PRILOGU 1** jer ovaj uzorak nakon primarne karakterizacije (XRPD i SEM) nije zadovoljio kriterijume za ispitivanje funkcionalnih svojstava.

3.2.6. Sinterovanje sintetisanih kompozita

Nakon inicijalnih metoda pripreme CoFe₂O₄ na česticama komercijalno dostupnog BaTiO₃, sintetisani prahovi komprimovani su u tablete na 300 MPa pomoću uniaksijlnog dvokomponentnog sistema za komprimovanje sa prečnikom od 8 mm na hidrauličnoj presi (RING, P-14, VEB

THURINGER). Dobijene tablete su sinterovane na dve temperature, 1150 °C i 1300 °C u cevnoj kalibracionoj električnoj peći (LAND calibration source). Režim zagrevanja bio je 15 °C/min do 1000 °C i 5 °C/min do postizanja željene temperature. Nakon postizanja željene temperature uzorci su sinterovani 2,5 h. Posle spontanog hlađenja do sobne temperature uzorci su izvađeni iz peći.

3.2.7. Metode karakterizacije BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita

XRPD analize sintetisanih kompozita pre i nakon sinterovanja izvedene su na Ultima IV Rigaku difraktometru opremljenom CuK $\alpha_{1,2}$ izvorom zračenja ($U = 40$ kV, $I = 40$ mA) i D/TeX Ultra high-speed detektorom. Difraktogrami su snimljeni u režimu kontinualnog skeniranja sa razmakom od 0,02° u opsegu od 10 °2 θ do 80 °2 θ . Brzina skeniranja bila je 5°/min. Uzorci su pripremljeni na nosaču od monokristala silicijuma. Fazna analiza i udeo faza izvedeni su pomoću RIR metode inkorporirane u PDXL2 integrisani XRPD softver (Verzija 2.8.30; Rigaku Corporation).

U cilju sticanja detaljnijeg uvida u morfologiju i sastav pripremljenih materijala izvedena su merenja na JEOL JSM-6390 LV mikroskopu sa EDS-om (Oxford Instruments X-MaxN). Uzorci su postavljeni na nosač i napareni zlatom kako bi se obezbedila odgovarajuća provodnost uzoraka što predstavlja deo standardne procedure pripreme uzoraka za SEM merenja. Napon korišćen prilikom snimanja bio je u opsegu između 20 i 30 kV.

Dielektrična svojstva sinterovanih kompozita ispitana su uz pomoć dva digitalna LCR metra, Hameg 8118 u opsegu od 20 Hz do 90 kHz i Agilent 4285A od 90 kHz do 9 MHz. Dobijeni rezultati merenja su spojeni kako bi se obezbedili rezultati ispitivanih dielektričnih parametara ($tg \delta$, ϵ' , Z' , Z'') u širokom frekventnom opsegu. Merenja su izvedena na atmosfersom pritisku, sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti od 40%. Primenjeni napon na kondenzatorskoj ćeliji je 1,5 V. Zatvorena kondenzatorska ćelija je smeštena u Faradejev kavez.

Za temperaturno zavisna merenja uzorci su stavljeni u vakuum komoru sa kondezatorskom ćelijom smeštenoj na hladnoj glavi. Pfeiffer vakuum turbo molekularna pumpa održavala je pritisak na 10⁻⁴ mbar. CTI Cryogenics sistem hlađenja (model 22) korišćen je u svrhu hlađenja do 150 K. Lakeshore 340 kontroler temperature sa grejačem korišćen je za kontinualno zagrevanje pri brzini zagrevanja od 2,5 K/min do maksimalne temperature od 400 K.

Feroelektrična merenja kao i merenje struje curenja izvedeni su u opsegu električnog polja od 5 kV/cm do 40 kV/cm na Precision Multiferroic Test System with High Voltage Interface (Radiant Technologies, Inc.).

3.3. Sinteza i karakterizacija BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0,5, 1)

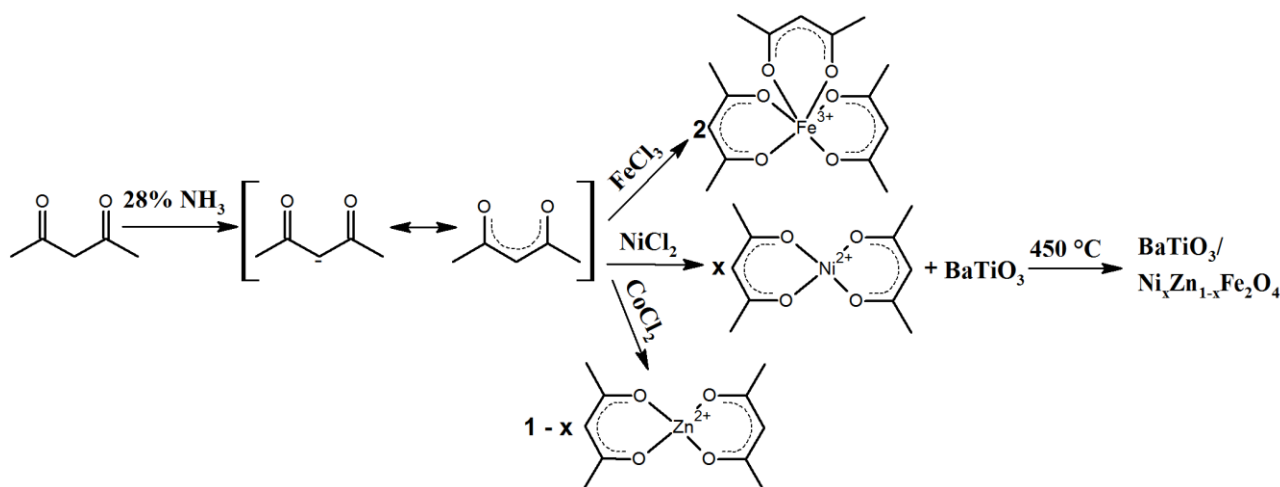
3.3.1. Hemikalije korišćene prilikom sinteza

Svi korišćeni prekursori u sintezi barijum-titanat/nikl, cink-ferit kompozita bili su su p.a. čistoće (Sigma-Aldrich). Supstance koje su upotrebljene za sintezu su: barijum-titanat (BaTiO₃, 99%), acetilaceton ($\geq 99,0$ %), gvožđe(III)-hlorid heksahidrat (FeCl₃·6H₂O, 98%), nikl(II)-hlorid heksahidrat (NiCl₂·6H₂O, 99.9%), cink-hlorid (ZnCl₂, ≥ 98 %), toluen (99,8 %).

3.3.2. Sinteza BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0,5, 1) kompozita

Sintetisani su NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ i mešoviti Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ *in situ* na komercijalno dostupnom BaTiO₃ metodom termalne dekompozicije odgovarajućih acetilacetonatnih kompleksa gvožđa, nikla i cinka ([Fe(acac)₃], [Ni(acac)₂] i [Zn(acac)₂], Slika 15. Korišćena je stehiometrijska količina BaTiO₃ i odgovarajućih kompleksa acetilacetonata neophodna za pripremu 0,013 mol ferit/titanat kompozita. Termalna dekompozicija dobijene smeše izvedena je u električnoj peći pri režimu zagrevanja od

10 °C/min. Uzorci su zagrevani sat vremena nakon postizanja temperature od 500 °C. Nakon toga, uzorci su sprášeni u ahatnom avanu, komprimovani u tablete i sinterovani na 1150 °C i 1300 °C.



Slika 15. Šematski prikaz sinteze $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita

3.3.3. Sinterovanje $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita

Sintetisani barijum-titanat/nikl, cink-ferit prahovi su prvo komprimovani u tablete pri čemu je korišćen pritisak od 300 MPa. Pri kompresiji je korišćen uniaksijlni dvokomponentni sistema za komprimovanje sa prečnikom od 8 mm na hidrauličnoj presi marke RING, P-14, VEB THURINGER. Ispresovani uzorci su sinterovani na dve temperature, 1150 °C i 1300 °C. Prilikom sinterovanja korišćena je cevna kalibraciona električna peć sa LAND kalibracionim izvorom. Zagrevanje je izvedeno u dva režima, 15 °C/min do 1000 °C i 5 °C/min do postizanja željene temperature. Uzorci su zagrevani 2,5 h od momenta postizanja željene temperature sinterovanja. Uzorci su zatim spontano ohlađeni u peći.

3.3.4. Metode karakterizacije $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita

U svrhu uvida u fazni sastav dobijenih kompozita pre i nakon sinterovanja urađena je detaljna XRPD analiza uz pomoć Ultima IV Rigaku difraktometra sa $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ izvorom zračenja pri naponu od 40 kV i generatorskoj stuji od 40 mA uz D/TeX Ultra high-speed detektor. Za snimanje difraktograma korišćen je režim kontinualnog skeniranja sa razmakom od $0,02^\circ$ u opsegu od $10^\circ 2\theta$ do $80^\circ 2\theta$. Brzina skeniranja bila je $5^\circ/\text{min}$. Uzorci su pripremljeni za snimanje na nosaču od monokristala silicijuma. RIR metoda inkorporirana u PDXL2 integrisani XRPD softver (Verzija 2.8.30; Rigaku Corporation) je korišćena za faznu analizu, kao i određivanje njihovog udela u svim ispitivanim kompozitnim strukturama.

Za praćenje morfologije i homogenosti pripremljenih materijala detaljno su izvedena merenja na JEOL JSM-6390 LV mikroskopu opremljenom sa EDS-om (Oxford Instruments X-MaxN). Postavljanje uzoraka na nosač i neparavanje zlatom u cilju postizanja odgovarajuće provodnosti uzoraka predstavljalo je podrazumevani deo procedure za pripremu uzoraka. Napon korišćen prilikom snimanja iznosio je 20-30 kV.

Magnetna merenja izvedena su pomoću modifikovane Faradejeve (Faraday) metode. Korišćena je elektronska vaga (Sartorius PRACTUM 124-1S) koja meri prividnu promenu mase uzorka (Δm), tj. težine ($F_z = \Delta m \cdot g$). Osetljivost vage je 10^{-7} kg. Upotrebljena jačina spoljašnjeg magnetnog polja bila je 50 kA/m. Brzina zagrevanja bila je 20 °C/min.

Dva digitalna LCR metra korišćena su u svrhu ispitivanja dielektričnih svojstva sinterovanih kompozita. LCR metar Hameg 8118 korišćen je u opsegu frekvencija od 20 Hz do 90 kHz dok je

Agilent 4285A LCR metar upotrebljen u opsegu od 90 kHz do 9 MHz. Nakon završetka snimanja, rezultati merenja su spojeni kako bi dobijene vrednosti dielektričnih parametara ($tg \delta$, ϵ' , Z' , Z'') bile prikazane u širokom frekventnom opsegu. Merenja su izvedena na atmosferskom pritisku, sobnoj temperaturi i vlažnosti od 40%. Primenjeni napon na kondenzatorskoj ćeliji je 1,5 V. Zatvorena kondenzatorska ćelija je smeštena u Faradejev kavez.

Urađena su i temperaturno zavisna merenja dielektričnih parametara. Sinterovani uzorci postavljeni su u vakuum komoru sa kondenzatorskom ćelijom smeštenoj na sistemu za hlađenje. Pritisak je održavan u 10^{-4} mbar opsegu pomoću Pfeiffer vakuum turbo molekularne pumpe. U svrhu hlađenja sistema do temperature od 150 K, korišćen je CTI Cryogenics sistem hlađenja (model 22), dok je Lakeshore 340 kontroler temperature sa grejačem upotrebljen u svrhu kontinualnog zagrevanja (režim zagrevanja 2,5 K/min, maksimalne temperature 400 K).

Feroelektrična merenja i merenje struje curenja izvedena su na električnim poljima između 5 kV/cm i 40 kV/cm na Precision Multiferroic Test System with High Voltage Interface (Radiant Technologies, Inc.).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Uticaj metode sinteze i oblaganja skrobom na strukturna i funkcionalna svojstva CoFe_2O_4

Kako je upotreba feritnih nanočestica uslovljena njihovim magnetnim svojstvima, u ovom poglavlju prikazana je studija uticaja metode sinteze, kao i funkcionalizacije skrobom na strukturna i magnetna svojstva kobalt-ferita. Detaljna strukturna i morfološka karakterizacija dobijenih prahova izvedena je XRPD, FTIR, SEM/EDS, TEM i TGA/DTA tehnikama. Magnetna svojstva sintetisanih jedinjenja detaljno su proučena. Zarad sticanja boljeg uvida u mogućnosti medicinske primene ovakvih sistema proučavano je i ponašanje ferrofluida pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja (0,2–0,4 T) merenjem transmitancije laserskog zračenja (655 nm) propuštenog kroz ferrofluid. Kroz sinergiju ispitivanja optičkih i magnetnih svojstava stekao se bolji uvid u stepen aglomeracije ferrofluida na bazi skrobom obloženih kobalt-ferita, ograničavajućeg faktora za njihovu primenu kao kontrastnih sredstava u MRT.

4.1.1. XRPD merenja

Difraktogrami sintetisanih uzoraka CoFe_2O_4 i skorobom obloženih CoFe_2O_4 prikazani su na Slici 16. Difrakcioni maksimumi identifikovani su ICDD PDF2 karticom pod brojem 22-1086. Uočeno je prisustvo spinelne faze za oba tipa uzoraka (obloženi i neobloženi). Bitno je napomenuti da je svim metodama sinteze dobijena čista spinelna feritna faza bez prisustva tragova hematita (Fe_2O_3). Sa Slike 16 se može uočiti da su difrakcioni pikovi široki što ukazuje na malu veličinu kristalita. U svrhu evaluacije rezultata primenjene Ritveldove metode faktori utičnjavanja R_{wp} (eng. weighted profile R -factor), R_p (eng. unweighted profile R -factor), R_{exp} (eng. the statistically expected R value) i χ^2 su prikazani u Tabeli 1. Parametri rešetke (Å), zapremina (Å³), veličina kristalita (nm), kao i mikronaprezanja rešetke (%) sračunati Ritveldovom metodom dati su u Tabeli 2. Dobijeni parametri rešetke uporedivi su sa vrednostima iz literature [188]. Vrednosti parametara rešetke i zapremine rešetke najveći su u slučaju mehanohemijski sintetisanog CoFe_2O_4 . U slučaju neobloženih uzoraka, veličina kristalita najmanja je kod uzorka dobijenog pomoću metode koprecipitacije potpomognute ultrazvukom. Najveća vrednost veličine kristalita uočena je kod uzorka dobijenog metodom mikroemulzije. Iako su prilikom sinteza korišćeni isti uslovi zagrevanja, primećuje se razlika u veličini kristalita što ukazuje na direktan uticaj metode sinteze. Veličina kristalita direktno je uslovljena nukleacijom i rastom kristala tokom pripreme uzorka što u velikoj meri zavisi od odabrane sinteze. Dobijeni rezultati ukazuju da je brzina nukleacije bila veća od brzine rasta kristala kod uzorka pripremljenog metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom u poređenju sa prahovima sintetisanim drugim sintetskim pristupima. Nije primećena značajna razlika u vrednostima mikronaprezanja rešetke kod obloženih i neobloženih uzoraka. Kod uzorka pripremljenog metodom mikroemulzije opažena je najmanja vrednost mikronaprezanja rešetke koja se može povezati sa najmanjom temperaturom tokom same pripreme CoFe_2O_4 .

Tabela 1. Parametri utučnjavanja Rietveld-ove metode

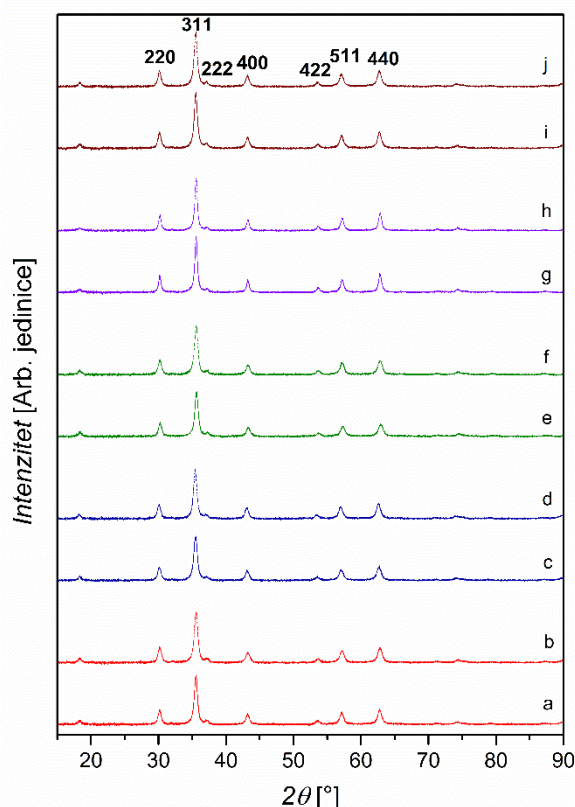
CoFe ₂ O ₄ pripremljen	R_{wp}	R_p	R_{exp}	χ^2
metodom koprecipitacije	2,16	1,71	2,25	0,93
metodom koprecipitacije*	2,18	1,71	2,19	0,98
mehanohemijski	2,16	1,70	2,27	0,90
mehanohemijski *	2,12	1,67	2,21	0,92
metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom	2,14	1,68	2,24	0,91
metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom*	2,13	1,68	2,22	0,92
metodom mikroemulzije	2,55	1,99	2,49	1,02
metodom mikroemulzije*	2,67	2,06	2,55	1,10
mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom	2,15	1,69	2,21	0,95
mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom*	2,28	1,79	2,23	1,05

*skrobom obloženi uzorci

Tabela 2. Parametri rešetke (Å), zapremina rešetke (Å³), veličina kristalita (nm) i mikronaprezanja rešetke (%) za sintetisane kobalt-ferite

CoFe ₂ O ₄ pripremljen	Parametri rešetke (Å)	Zapremina rešetke (Å ³)	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanja rešetke (%)
metodom koprecipitacije	8,3723(5)	586,98(7)	12,0±1,2	0,32(6)
metodom koprecipitacije*	8,3738(5)	587,17(7)	12,1±1,6	0,44(3)
mehanohemijski	8,3845(5)	589,42(7)	11,3±1,9	0,39(5)
mehanohemijski *	8,3888(4)	590,34(6)	12,4±0,9	0,37(2)
metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom	8,3558(6)	583,40(8)	14,0±1,8	0,54(2)
metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom*	8,3616(5)	584,61(6)	11,9±1,5	0,37(4)
metodom mikroemulzije	8,3610(4)	584,49(5)	12,8±1,8	0,15(4)
metodom mikroemulzije*	8,3628(4)	584,87(5)	14,4±1,2	0,11(5)
mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom	8,3738(4)	587,18(6)	12,5±1,9	0,41(4)
mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom*	8,3785(5)	588,17(6)	15,0±1,9	0,52(2)

*skrobom obloženi uzorci



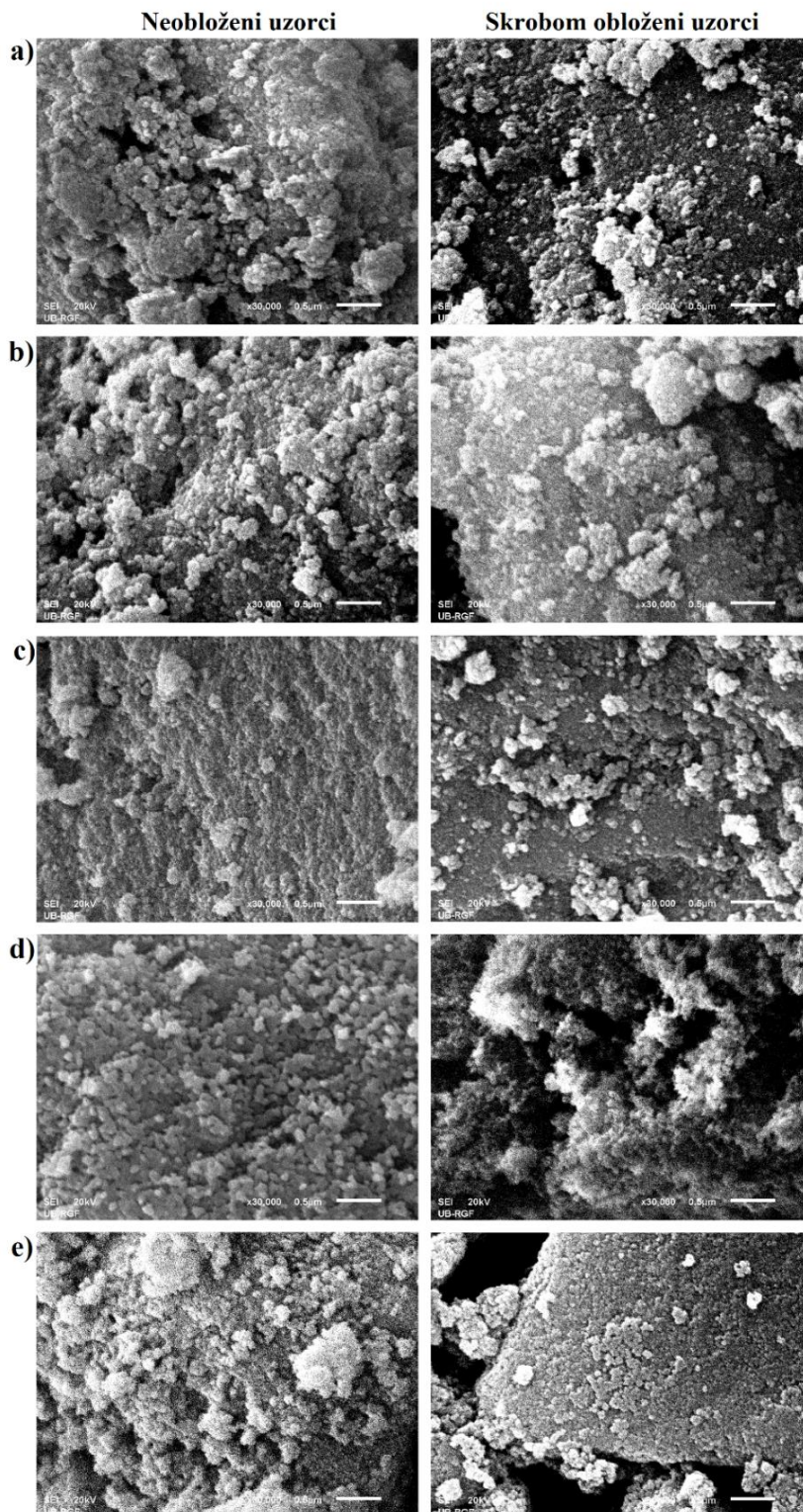
Slika 16. Difraktogrami neobloženih i skrobom obloženih kobalt-ferita. CoFe_2O_4 pripremljen a) metodom koprecipitacije, b) metodom koprecipitacije i obložen skrobom, c) mehanohemijski, d) mehanohemijski i obložen skrobom, e) metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, f) metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom i obložen skrobom, g) metodom mikroemulzije, h) metodom mikroemulzije i obložen skrobom, i) mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom, j) mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom i obložen skrobom.

4.1.2. SEM/EDS i TEM merenja

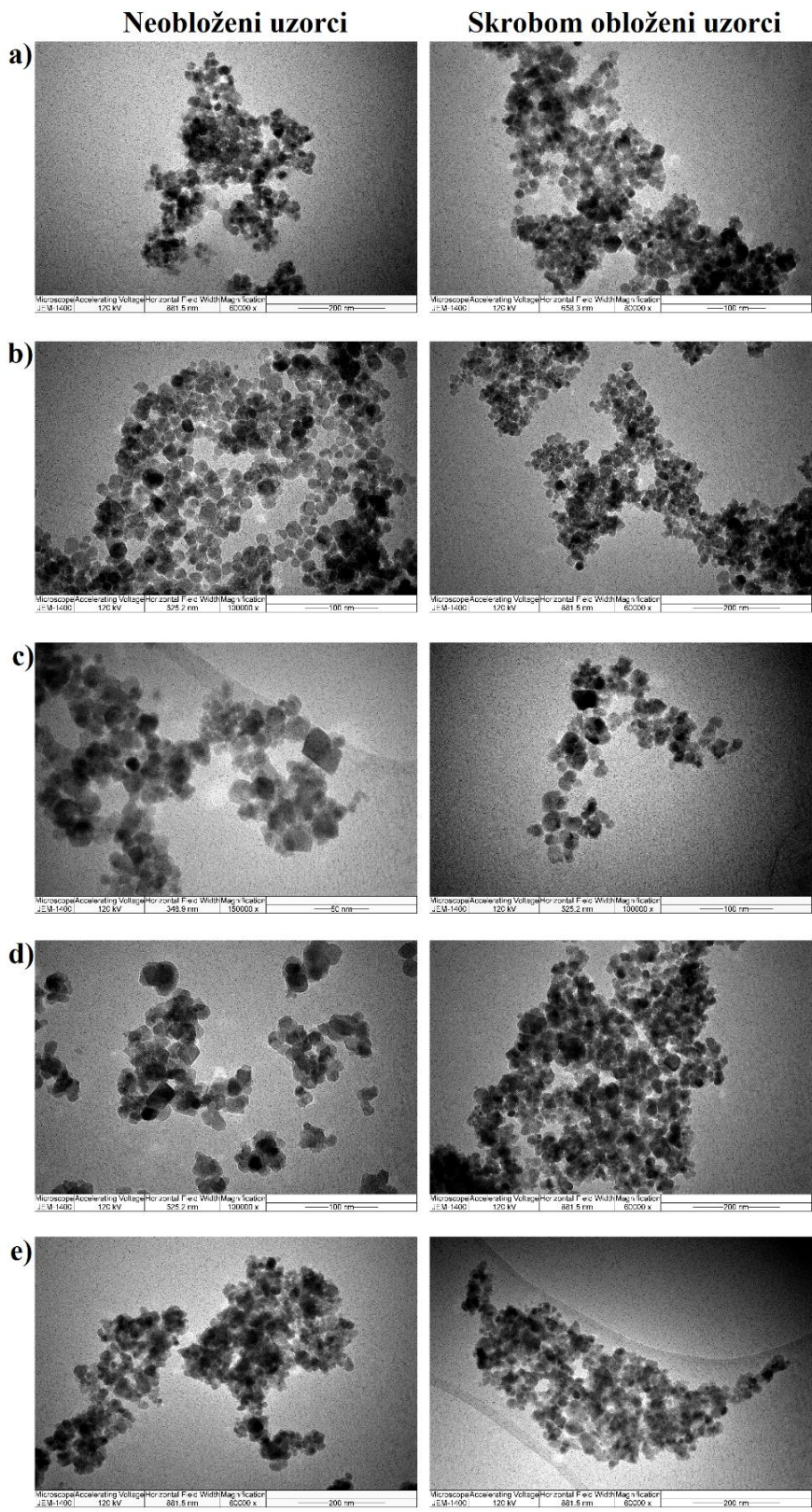
U svrhu vizualizacije morfologije kao i dodatne potvrde sastava pripremljenih uzoraka izvedena su SEM/EDS merenja. U svim slučajevima, EDS analize potvrdile su prisustvo dvovalentnog kobalta i trovalentnog gvožđa u odnosu 1:2. Posmatranjem SEM fotografija (Slika 17) uočava se da dobijene čestice imaju veliki afinitet ka aglomeraciji što se može povezati sa njihovom magnetičnošću, kao i povećanom aktivnošću granica zrna. Moguće je opaziti prisustvo dve vrste aglomerata, manjih u opsegu od 150 nm do 400 nm i većih u opsegu od 0,7 μm do 1,5 μm .

Kako bi se stekao bolji uvid u mikrostrukturu sintetisanih prahova urađena su i TEM merenja. Rezultati ovih merenja prikazani su na Slici 18. Ono što se uopšteno može zaključiti posmatranjem TEM mikrografija za sve čestice jeste da njihova morfologija nije uniformna i da je aglomeracija dominantna bez obzira na izvedeni metod sinteze. Primećuje se prisustvo dva tipa čestica. Prvi tip čestica čine one poligonalnog oblika i one su veće u odnosu na drugi opaženi tip čestica sfernog oblika. Poligonalne čestice su veće od 20 nm, dok veličina sfernih čestica varira između 10 nm i 20 nm. Struktura sfernih čestica naginje ka amorfnoj za razliku od poligonalnih čestica. Ovaj fenomen može biti razjašnjen mehanizmom kristalizacije prilikom formiranja CoFe_2O_4 strukture. U prvom stupnju formira se amorfni CoFe_2O_4 , a tokom zagrevanja prilikom izvođenja sinteze dolazi do kristalizacije i rasta zrna. Pretraživanjem literature za ovakav tip uzoraka, otkriveno je da dolazi do promena u morfologiji čestica u fazi rasta zrna [189]. Nažalost, sa prikazanih TEM mikrografija za čestice obložene skrobom (desna strana Slike 18) nije moguće izvesti zaključke o tome da li je došlo

do enkapsulacije samih čestica oblogom. Takođe nije moguće uzeti u razmatranje ni promenu u veličini samih čestica nakon oblaganja.



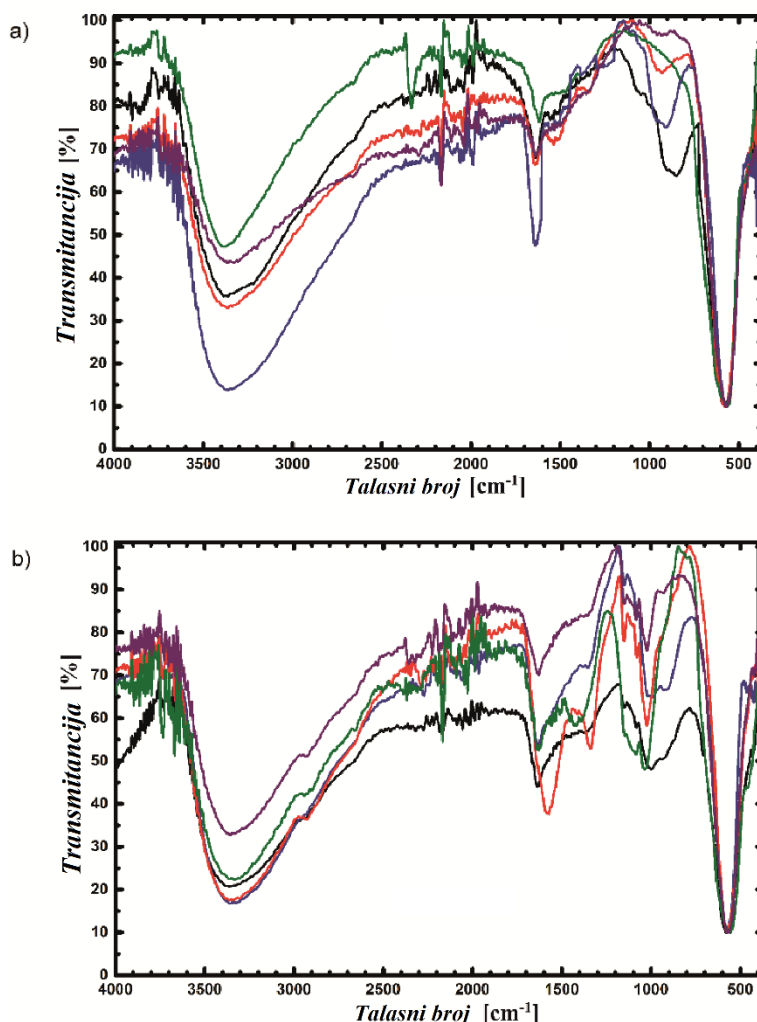
Slika 17. SEM mikrografije neobloženih i skrobom obloženih kobalt-ferita. CoFe_2O_4 pripremljen a) metodom koprecipitacije, b) mehanohemijski, c) metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, d) metodom mikroemulzije, e) mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom.



Slika 18. TEM mikrografije neobloženih i skrobom obloženih kobalt-ferita. CoFe_2O_4 pripremljen a) metodom koprecipitacije, b) mehanohemijski, c) metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, d) metodom mikroemulzije, e) mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom.

4.1.3. FTIR spektroskopija

FTIR spektri obloženih i neobloženih CoFe_2O_4 , snimljeni opsegu od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , prikazani su na Slici 19. Radi bolje preglednosti, vrednosti tačnih talasnih brojeva kao i asignacija najznačajnijih pikova date su u Tabeli 3. Metal-kiseonik istežuće vibracije karakteristične za spinelne ferite mogu se uočiti kod svih uzoraka. Od ovih vibracija potiču dve trake na $\approx 570\text{ cm}^{-1}$ i $\approx 420\text{ cm}^{-1}$. Traka jačeg inteziteta potiče od vibracija Fe(III) na tetraedarskim pozicijama spinela ($\text{Fe}_{\text{tetra}}\text{-O}$), dok je traka slabijeg inteziteta povezana sa vibracijom Co(II) na oktaedarskim pozicijama ($\text{Co}_{\text{octa}}\text{-O}$). Zbog prisustva vlage u uzorcima pojavljuju se pikovi na 3360 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} . U slučaju obloženih uzoraka prisustvo obloge potvrđeno je pojavljivanjem pet novih traka karakterističnih za skrob na talasnim dužinama oko 2930 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} i 920 cm^{-1} [190,191]. Istežuće vibracije $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}$ grupa uočavaju se na $\approx 2930\text{ cm}^{-1}$ dok trake na oko 1450 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} potiču od savijajućih vibracija ovih grupa. Prisustvo trake na $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ dovodi se u vezu sa C–OH istežućom vibracijom. Istežuća vibracija glikozidne veze (C–O–C) dovodi do pojave trake na oko 920 cm^{-1} [190]. Može se zaključiti da dobijeni FTIR spektri obloženih uzoraka nedvosmisleno potvrđuju prisustvo skroba.



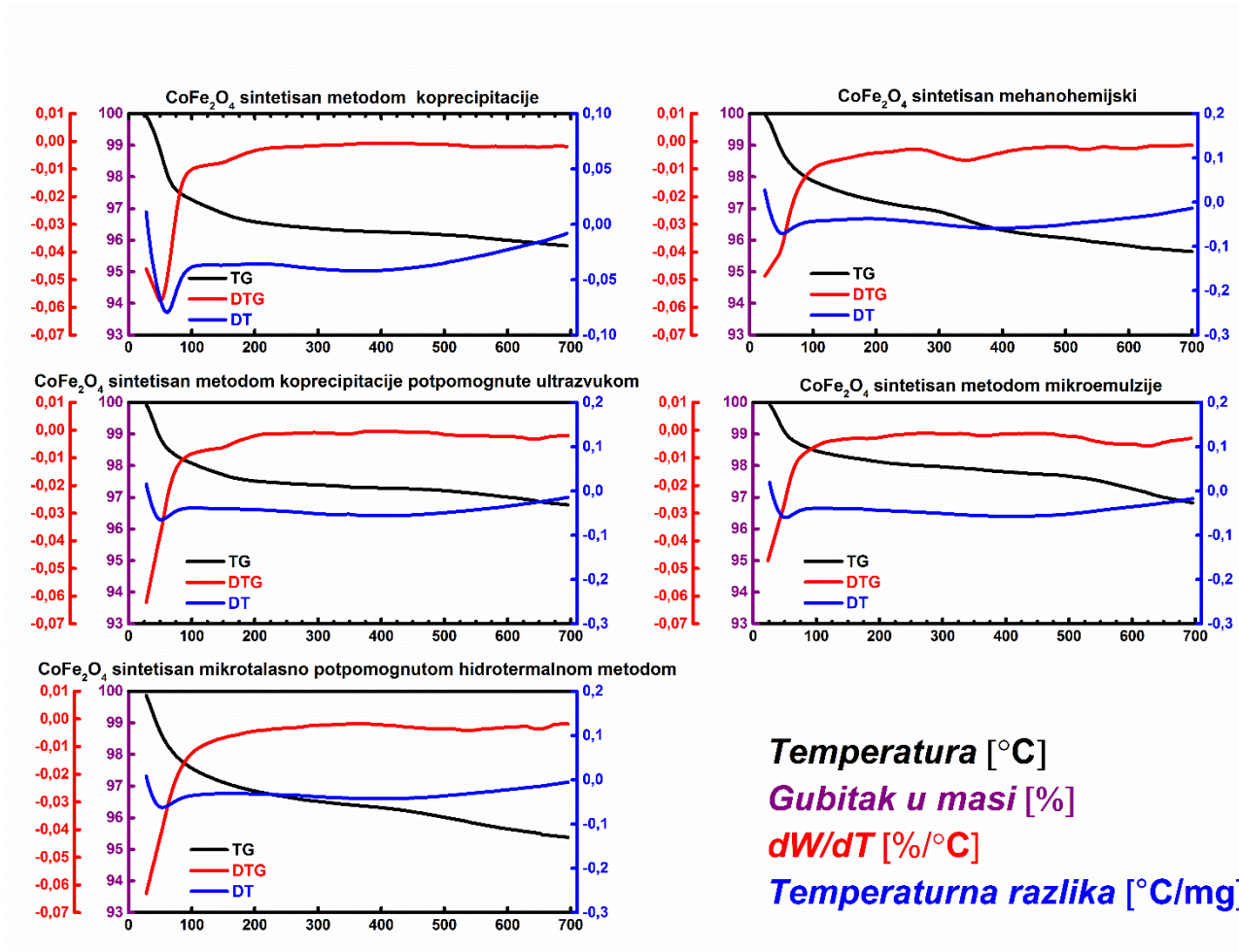
Slika 19. FTIR spktri a) neobloženih i b) skrobom obloženih CoFe_2O_4 čestica pripremljenih metodom koprecipitacije (crna), mehanohemijski (plava), metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom (crvena), metodom mikroemulzije (zeleni), i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom (ljubičasta).

Tabela 3. Asignacija IR traka neobloženih i skrobom obloženih kobalt-ferita. CoFe_2O_4 pripremljen: metodom koprecipitacije (A), mehanohemijski (B), metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom (C), metodom mikroemulzije (D), mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom (E).

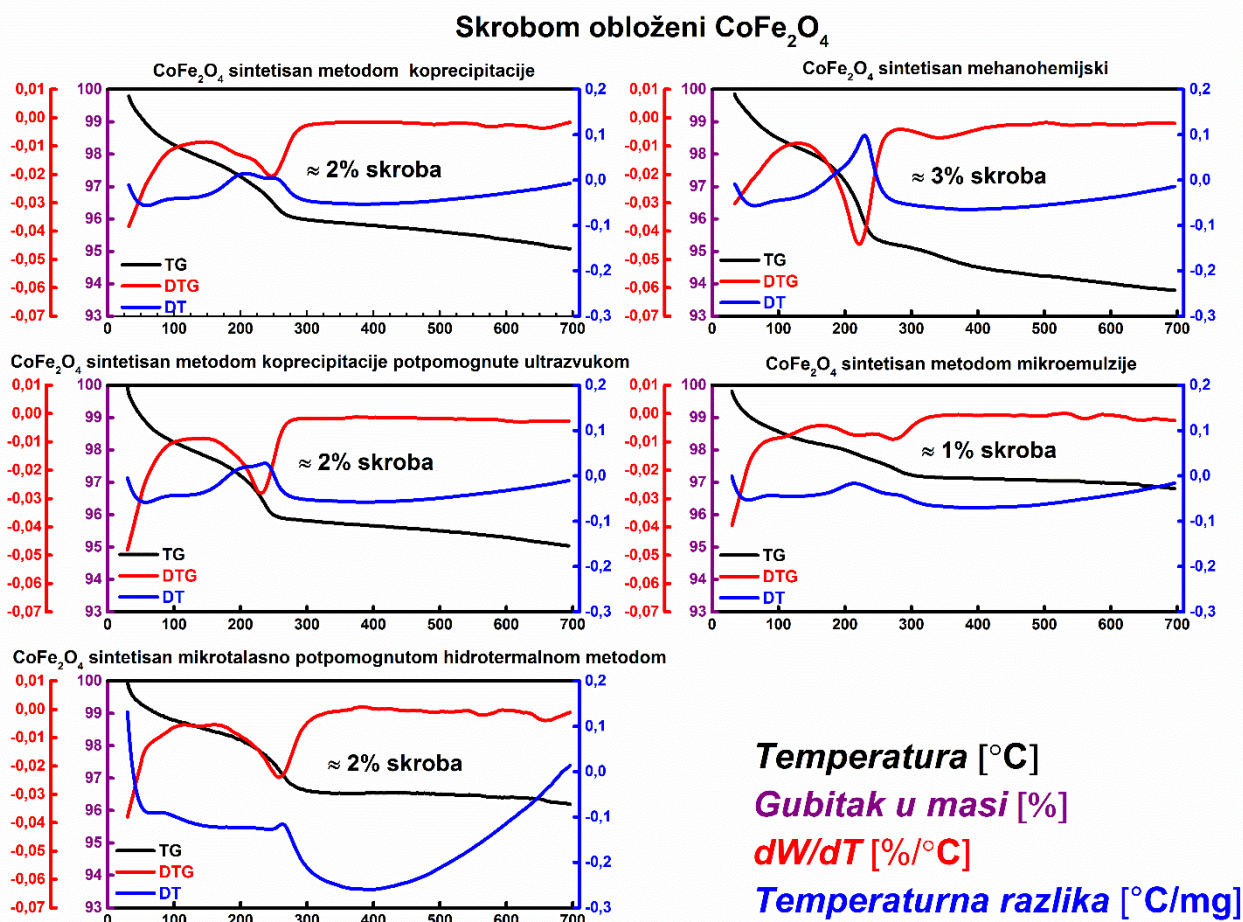
<i>Talasni brojevi neobloženih čestica (cm^{-1})</i>					<i>Asignacija</i>
A	B	C	D	E	
3367	3372	3361	3388	3361	Istežuće vibracije vode
1635	1640	1630	1613	1633	Savijajuće vibracije vode
558	574	580	563	559	$\text{Fe}_{\text{tetra}}\text{-O}$
417	423	428	439	428	$\text{Co}_{\text{octa}}\text{-O}$
<i>Talasni brojevi obloženih čestica (cm^{-1})</i>					
3363	3359	3339	3329	3332	-OH istežuće vibracije (vodonična veza)
2931	2936	2920	2941	2931	CH i CH_2 istežuće vibracije
1636	1628	1574	1629	1633	Savijajuće vibracije vode
1454	1460	1461	1421	1465	CH_2 savijajuće vibracije u ravni
1351	1340	1335	1381	1362	CH savijajuće vibracije u ravni
999	996	1025	1039	1020	C-OH istežuće vibracije
922	912	925	927	925	C-O-C istežuće vibracije
580	576	573	558	575	$\text{Fe}_{\text{tetra}}\text{-O}$
430	426	400	428	412	$\text{Co}_{\text{octa}}\text{-O}$

4.1.4. TG i DT analize

U cilju sticanja uvida u količinu skroba na površini kobalt-feritnih čestica izvedene su TG i DT analize (Slike 20 i 21). DT krive pokazuju dva karakteristična pika koja su povezana sa endotermnim procesom evaporacije slobodne ili vezane vode u uzorcima i egzotermnim procesom sagorevanja organskog sloja (uzorci obloženi skrobom). Gubitak u masi između 1% i 3% se opaža na oko 200 °C kod skrobom obloženih uzoraka (Slika 21). Iako su prilikom oblaganja skrobom korišćene relativno velike količine skroba, dobijeni rezultati ukazuju da je količina skroba koja se zadržala na česticama ferita veoma mala.



Slika 20. TG, DTG i DT za neobložene CoFe_2O_4



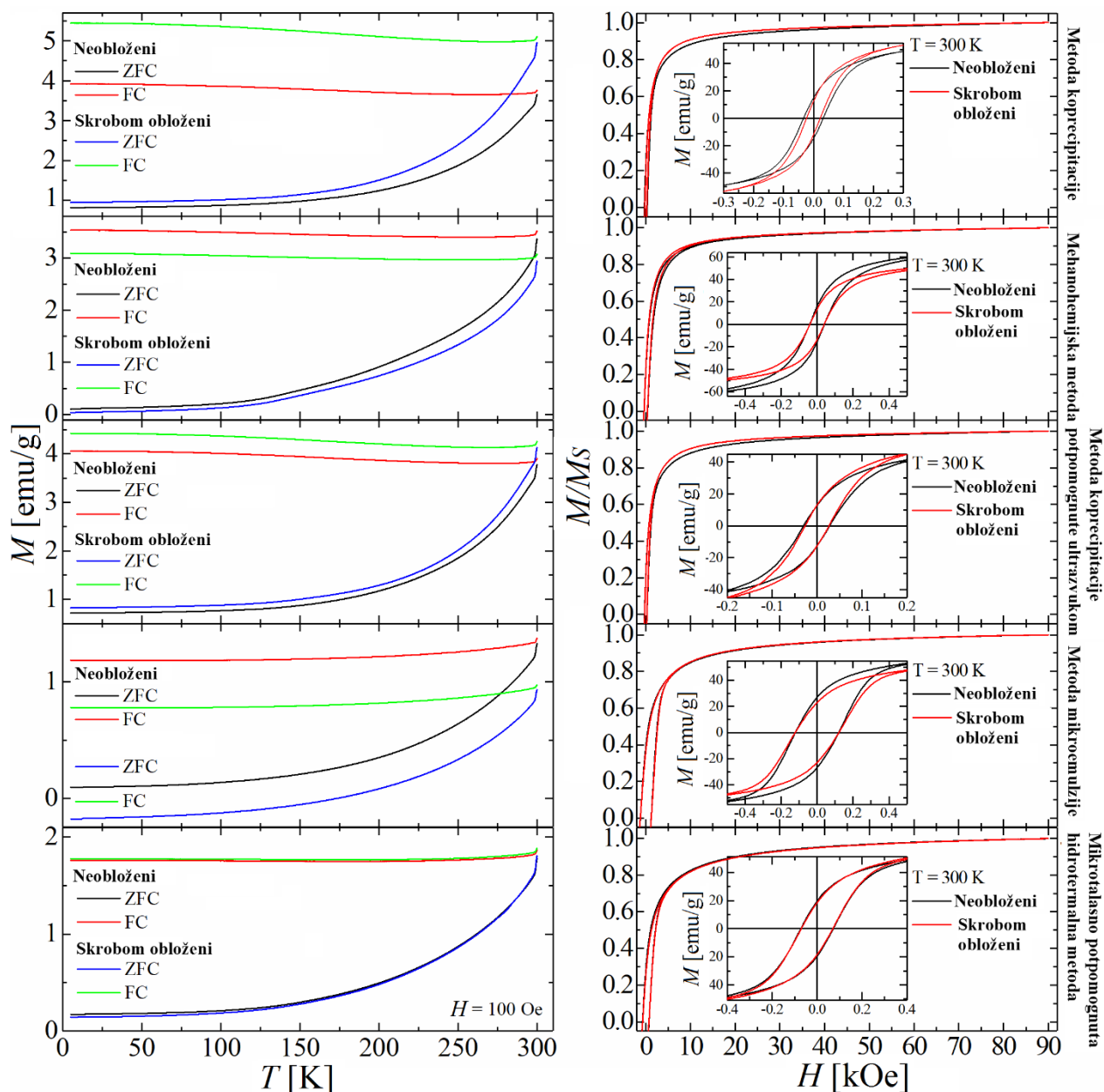
Slika 21. TG, DTG i DT za skrobom obložene CoFe₂O₄

4.1.5. Magnetna merenja

Na levoj strani Slike 22 prikazana je temperaturna zavisnost magnetizacije merene u ZFC i FC režimu na primenjenom polju od 100 Oe za sve ispitivane uzorke. Merenje u ZFC režimu podrazumeva da se uzorak ohladi na temperature niže od temperature blokiranja (T_B)^{†††} bez prisutva magnetnog polja. Nakon stabilizacije sistema dolazi do primene konstantnog magnetnog polja željene jačine i meri se magnetizacija u funkciji rastuće temperature. Merenje u FC režimu podrazumeva primenu spoljašnjeg magnetnog polja i prilikom procesa hlađenja uzorka. Može se primetiti da merene ZFC-FC relacije izgledaju identično u svim slučajevima. Ne primećuju se nikakvi ekstremi na ZFC krivama i opaža se rast magnetizacije sa porastom temperature od 5 K do 300 K. U ispitivanom temperaturnom opsegu FC krive se nalaze na približno istoj, konstantnoj vrednosti. U slučaju obloženih uzoraka ne opažaju se sistematske promene u vrednostima magnetizacije u ZFC i FC režimima. Kod uzoraka pripremljenih metodom koprecipitacije i metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, $M(T)$ krive pokazuju nešto veće vrednosti za obložene nanočestice. U slučaju CoFe₂O₄ nanočestica pripremljenih mehanohemijski i metodom mikroemulzije trend je suprotan, odnosno $M(T)$ krive se nalaze na većim vrednostima kod neobloženih uzoraka. Značajno je napomenuti da u slučaju uzoraka pripremljenih mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom ne postoji značajna razlika u $M(T)$ krivama za obložene i neobložene uzorke. Opaža se i

^{†††} Temperatura blokiranja je temperatura na kojoj usled smanjenja termalne energije dolazi do blokiranja magnetnih momenata, to jest, fluktuacija magnetnih momenata je onemogućena.

negativna vrednost magnetizacije u ZFC režimu na temperaturama ispod 200 K za skrobom obložen CoFe₂O₄ pripremljen metodom mikroemulzije.



Slika 22. Rezultati magnetnih merenja za sintetisane uzorke: (Levo) Magnetizacija u funkciji temperature izmerena na $H = 100$ Oe uz hlađenje uzorka bez prisustva (ZFC) i u prisustvu (FC) magnetnog polja $H = 100$ Oe i (Desno) Magnetizacija u funkciji magnetnog polja merena na $T = 300$ K

Na desnoj strani Slike 22 prikazana su merenja magnetizacije u funkciji magnetnog polja snimljena na 300 K za sve pripremljene uzorke. Prikazane $M(H)$ krive pokazuju različite vrednosti za koercitivno polje, H_c , kao i različite vrednosti magnetizacije na 90 kOe, obeležene kao M_s (Tabela 4). Slično kao sa merenjima magnetizacije u ZFC i FC režimima, ne dolazi do sistematskih promena u M_s vrednostima. Kod obloženih feritnih uzoraka pripremljenih metodom koprecipitacije, metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom sintezom dolazi do rasta u M_s vrednostima za 5-7% u poređenju sa njihovim neobloženim analogima. Kod preostala dva uzorka (pripremljeni mehanohemijski i metodom mikroemulzije) dolazi do

redukcije u M_s vrednostima nakon oblaganja za 10% i 18%. Na Slici 22 takođe su prikazane i $M/M_s(H)$ relacije. Potrebno je napomenuti da je najbolje preklapanje između histerezisnih petlji za parove obloženih i neobloženih uzoraka opaženo kod nanočestica sintetisanih metodom mikroemulzije. Isto tako neznatne razlike primetne ispod 20 kOe u $M/M_s(H)$ relacijama između neobloženih i obloženih analoga uočavaju se kod uzoraka sintetisanih mehanohemijski i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom. Najveća razlika između neobloženih i obloženih uzoraka za $M/M_s(H)$ krive primećuje se kod uzoraka sintetisanih metodom koprecipitacije i metodom ultrazvukom potpomognute koprecipitacije – krive neobloženih i obloženih uzoraka ne preklapaju se ispod 30 kOe.

Tabela 4. Vrednosti magnetizacije (M_s) na 90 kOe i koercitivnog polja (H_c) za sintetisane uzorke

CoFe ₂ O ₄ ppripremljen	Neobloženi		Obloženi	
	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	H_c (emu/g)
Metodom koprecipitacije	66,356(7)	329(8)	69,861(3)	231(4)
Mehanohemijskim metodom	72,129(3)	407(2)	58,990(4)	400(6)
Ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom	61,859(3)	291(12)	66,022(7)	265(1)
Metodom mikroemulzije	69,5332(4)	1206(7)	62,60(5)	1219(1)
Mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom	69,65(2)	723(1)	72,911(15)	702(1)

Dobijene ZFC-FC relacije kobalt-feritnih sistema (bez vidljivih maksimuma u ZFC krivama i skoro neizmenjene FC krive u temperaturnom opsegu do 300 K) uporedive su sa onima pronađenim u literaturi [192,193]. Kim i autori objašnjavaju dobijene ZFC relacije na osnovu Mössbauer-ove spektroskopije čestica CoFe₂O₄ veličine 15 nm dobijenim temperaturno kontrolisanom metodom koprecipitacije [193]. Autori pretpostavljaju da njihov sintetisani materijal na temperaturama do 550 °C čine čestice sa superparamagnetnim i feromagnetnim svojstvima, tako da maksimum na ZFC krivoj nije registrovan, a primećuje se H_c vrednost na 300 K [193]. Ovakva objašnjenja je teško povezati sa dobijenim rezultatima za sisteme sintetisane za potrebe ove disertacije bez Mesbauerove (Mössbauer) spektroskopije. Kao što se može videti na Slikama 17 i 18 sve sintetisane čestice kobalt-ferita su značajno aglomerisane. Kod takvih sistema, zrna su veoma blizu jedna drugima, pa se mogu očekivati značajne interakcije među njima. Ovakve interakcije doprinose u značajnoj meri makroskopskim magnetnim svojstvima [194]. Za CoFe₂O₄ sisteme prikazane u ovoj disertaciji, očekivano je da uvođenjem skroba kao obloge dođe do redukovanja jačine međučestičnih interakcija kao posledice povećanja rastojanja između samih nanočestica. Iz tog razloga izračunata je teorijska vrednost za debljinu skrobne obloge oslanjajući se na procenat prisutnog skroba u obloženim uzorcima. Uzimajući u obzir gustine čestica i obloge ($\rho(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 5,3 \text{ g/cm}^3$ i $\rho(\text{skrob}) = 1,5 \text{ g/cm}^3$) i približno sferni oblik kobalt-feritnih nanočestica čije je dijametar kao jezgra oko 15 nm, procenjena debljina skrobne obloge kreće se između 0,1 nm i 0,3 nm u zavisnosti od količine skroba na svakom uzorku.

Dobijene vrednosti ukazuju na to da skrobna obloga na svim uzorcima ima najverovatnije ostrvski karakter, odnosno ne prekriva kompletno česticu CoFe₂O₄. Posmatrajući $M(T)$ krive na Slici 22 gde je sličnost u ZFC i FC krivama za neobložene i obložene uzorke očigledna, postojanje međučestičnih magnetnih interakcija se ne dovodi u pitanje. Dobijene M_s vrednosti na 300 K su manje od 80 emu/g, što se može i očekivati za *bulk* CoFe₂O₄ [195]. Uočeno smanjenje saturacione magnetizacije u odnosu na vrednost kod *bulk* uzorka povezano je sa narušavanjem magnetnih

momenata na samoj površini čestica ferita [194,196,197]. Smanjenje M_s vrednosti uvođenjem skrobne obloge opaženo kod uzoraka pripremljenih mehanohemijski i metodom mikroemulzije u skladu je sa teorijskim razmatranjem i literaturom [198,199]. Opšte je poznato da je skrob dijamagnetičan materijal, tako da, prekrivanje nanočestica CoFe_2O_4 skrobom trebalo bi da dovede do smanjenja magnetizacije po jedinici mase. U slučaju nekih uzoraka, pogotovu skrobom obloženog CoFe_2O_4 sintetisanog metodom mikroemulzije, gde ZFC kriva ima negativnu vrednost ispod 200 K, spomenuto smanjenje magnetizacije može imati dodatno poreklo. Negativna magnetizacija opažena kod ovako pripremljenog uzorka može se povezati i sa prisustvom malog negativnog rezidualnog polja koje potiče od superprovodnog magneta tokom hlađenja uzorka od sobne temperature na 2 K pre ZFC merenja.

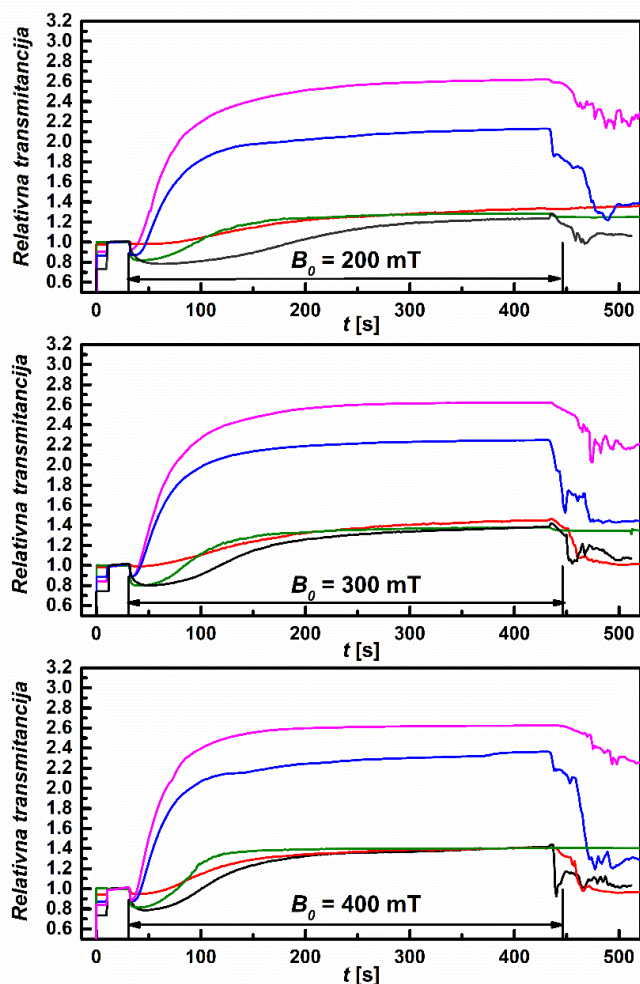
Za skrobom obložene uzorke sintetisane koprecipitacijom, ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom došlo je do neočekivanih rezultata, M_s vrednosti su veće u poređenju sa njihovim neobloženim analogima. Uočeni fenomen može se objasniti mehanizmom Osvaldovog (Ostwald) zrenja (*eng.* Ostwald ripening), do koga je došlo usled korišćenja ultrazvuka prilikom procesa oblaganja. Korišćenje ultrazvuka uzrokovalo je razbijanje manjih aglomerata i preraspodelu čestica. Potrebno je naglasiti i da ne postoji direktna korelacija između Osvaldovog zrenja i dobijenih M_s vrednosti. Kod mehanizma Osvaldovog zrenja dolazi do porasta dijametra većih čestica na račun manjih, što vodi do pomeranja raspodele veličina čestica ka većim vrednostima. Ovaj mehanizam povezan je sa termodinamičkom stabilnošću sistema, to jest, zasniva se na činjenici da se manje čestice bolje rastvaraju od čestica većih dijametara [200,201]. Opštepoznato je da kod nanočestičnih sistema dolazi do porasta u M_s vrednostima sa porastom dijametra čestica [202–204]. Uzevši navedeno u obzir, pretpostavlja se da je tokom oblaganja skrobom kod spomenutih uzoraka došlo do porasta dijametra nanočestica usled Osvaldovog zrenja što je dovelo do porasta M_s vrednosti.

Veoma je bitno naglasiti da potencijalno prisustvo Osvaldovog zrenja kod čestica sintetisanih koprecipitacijom, ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom ne isključuju prisustvo dijamagnetične skrobne obloge. Najverovatnije je porast M_s vrednosti indukovano rastom prosečne veličine čestica prevladao efekat redukcije magnetizacije usled prisustva dijamagnetičnog materijala. Do Osvaldovog zrenja dolazi samo ukoliko postoje čestice čiji je radijus ispod kritične vrednosti. Ova kritična vrednost povezana je sa rastvorljivošću čestica, pa ukoliko čestice imaju veličinu radijusa jednaku ili iznad kritične vrednosti, ne dolazi do Osvaldovog zrenja. Imajući ovo u vidu pretpostavlja se da za uzorke pripremljene mehanohemijski i mikroemulzijom prosečna veličina zrna je oko kritične vrednosti, tako da ne dolazi do Osvaldovog zrenja za razliku od ostala tri ispitivana uzorka [200].

4.1.6. Spektralna analiza ferofluida CoFe_2O_4 obloženih skrobom pod uticajem magnetnog polja

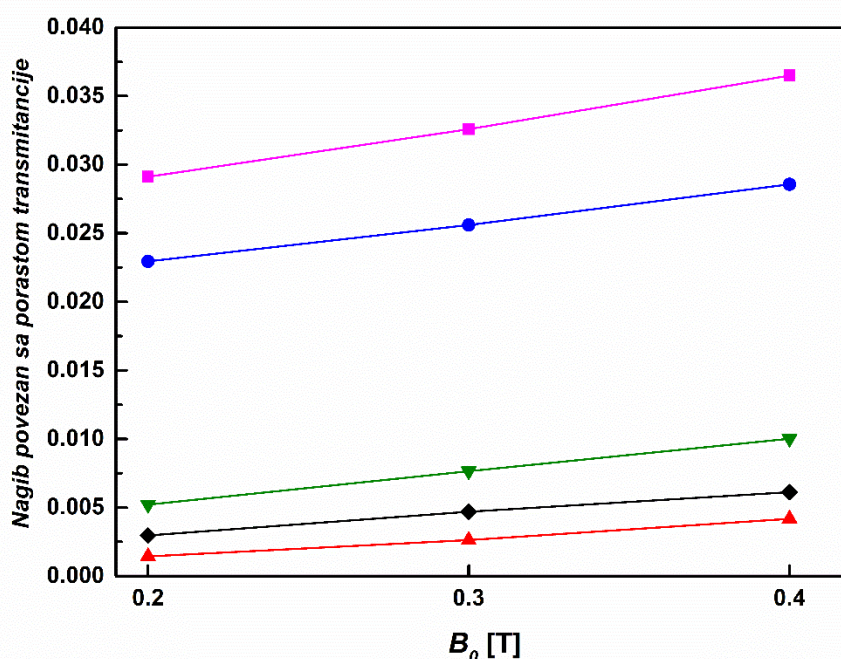
Rezultati merenja spektralne analize pod uticajem spoljašnjeg magnetnog (200-400 mT) polja izvedeni su korišćenjem lasera na 655 nm kao svetlosnog izvora koji je prolazio kroz uzorke ferofluida i prikazani na Slici 23. Razlog za izbor lasera talasne dužine 655 nm može se objasniti činjenicom da se najznačajnije promene u intenzitetu propuštene svetlosti primećuju u oblasti između 650 nm i 670 nm, što je i pokazano na prethodno ispitivanim sistemima feritne strukture [123,186]. Izgled transmitancije u funkciji vremena pod uticajem spoljašnjeg polja za ferofluidne sisteme prati generalni trend [187]. Nakon uključivanja magnetnog polja dolazi do naglog pada transmitancije do minimalne vrednosti i nakon približno 30 s, transmitancija raste formirajući džep kod svih ispitivanih uzoraka ferofluida. Pad transmitancije sa uključivanjem magnetnog polja može se objasniti promenom orijentacije magnetnih domena praćene samom aglomeracijom čestica pod uticajem spoljašnjeg

polja. Ovako uređeni magnetni domeni blokiraju laserski zrak formirajući barijeru. Kada formirani aglomerati dosegnu kritičnu masu, dolazi do procesa sedimentacije, što dovodi do porasta transmitancije. Nakon nekog vremena u zavisnosti od tipa uzorka transmitancija dostiže saturacionu vrednost. Potrebno je naglasiti da oblik kao i sama veličina formiranog džepa zavisi od prirode samog sintetisanog uzorka. Transmisionne krive nakon formiranja džepa imaju veoma strm nagib kod uzoraka sintetisanih metodom koprecipitacije i metodom ultrazvukom potpomognute koprecipitacije (I grupa uzoraka), Slika 23. U slučaju uzoraka pripremljenih mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom, mehanohemijski i metodom mikroemulzije (II grupa uzoraka), nagib je značajno manji. Širina samog džepa je nešto veća za II grupu uzoraka. Prilikom formiranja džepa dolazi do pojave aglomerata kod svih uzoraka što se može objasniti pomoću dva modela varijacije u mikrostrukтури, formiranjem i kretanjem lanaca [123,187]. Za I grupu uzoraka opaža se i brže dostizanje saturacije bez obzira na primenjeno magnetno polje. Vrednosti koercitivnog polja (H_c) su veće za II grupu uzoraka (Tabela 4). Uzorak sintetisan metodom mikroemulzije ima najveću H_c vrednost (1219(1) emu/g) i kod ovog uzorka džep je maltene izostao. Što je veća H_c vrednost, to je širi džep zbog veće rezistencije uzorka II grupe prema spoljašnjem magnetnom polju.



Slika 23. Transmitancija laserske svetlosti ($\lambda = 655$ nm) u funkciji vremena za skrobom obložene ferrofluidne suspenzije čestica sintetisanih (roze) ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom, (plava) koprecipitacijom, (crvena) metodom mikroemulzije, (zeleni) mikrotalasno potpomognutim hidrotermalnim metodom i (crna) mehanohemijski

Vrednost nagiba povezanog sa porastom transmitancije je direktno proporcionalna stepenu formiranja lanaca i intenzitetu sedimentacije ispitivanih ferrofluida pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja (Slika 24). Rezultati prikazani na Slici 24 ukazuju na to da je formiranje aglomerata kao i intenzitet sedimentacije značajniji u I grupi uzoraka (skrobom obložene ferrofluidne suspenzije sintetisane ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom i koprecipitacijom). Ovi efekti su manji kod II grupe uzoraka (ferofluidne suspenzije sintetisane mikroemulzijom, mikrotalasno potpomognutim hidrotermalnim metodom i mehanohemijski). Kod ove grupe uzoraka interčestične magnetne dipol-dipol interakcije su slabije u odnosu na interakcije kod uzoraka I grupe. Iako je kod uzorka sintetisanog metodom mikroemulzije džep gotovo izostao, vrednost nagiba povezanog sa porastom transmitancije kod ovog uzorka je slična kao kod ostalih uzoraka u II grupi. Pošto sama pojava aglomeracije može znatno uticati na izbor kontrastnog sredstva za MRT [78], od ključne je važnosti izabrati nanomaterijal kod koga je ovaj efekat najmanje izražen.



Slika 24. Nagib povezan sa porastom transmitancije u funkciji vrednosti spoljašnjeg magnetnog polja za za skrobom obložene ferrofluidne suspenzije čestica sintetisanih (roze) ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom, (plava) koprecipitacijom, (crvena) metodom mikroemulzije, (zelena) mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom i (crna) mehanohemijski

4.1.7. Zaključak

Kako bi se prikazao uticaj metode sinteze kao i uticaj ultrazvuka prilikom oblaganja skrobom, nanočestice CoFe_2O_4 sintetisane su na pet različitih načina. Karakteristični difraktogrami za spinelne strukture dobijeni su u svih pet slučajeva XRPD tehnikom. Tehnikama elektronske mikroskopije (SEM i TEM) uočeno je prisustvo značajno aglomerisanih CoFe_2O_4 nanočestica. Prisustvo skroba potvrđeno je uz pomoć FTIR metode i TG analizom.

Na osnovu pokazanih magnetnih svojstava, sintetisane materijale moguće je podeliti u dve grupe. Proces oblaganja skrobom doveo je do blagog porasta M_s vrednosti kod uzoraka sintetisanih metodom koprecipitacije, metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom sintezom. Izgled magnetnih histerezisa drugačiji je kod skrobom

obloženih uzoraka što se naročito primećuje kod CoFe_2O_4 nanočestica sintetisanih metodom koprecipitacije i metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom. Neuobičajeno ponašanje prve grupe uzoraka može se objasniti mehanizmom Osvaldovog zrenja, odnosno porastom dijametra većih čestica na račun manjih uzrokovano ultrazvukom prilikom proces oblaganja. Od izuzetne je važnosti naglasiti i da potencijalno prisustvo Osvaldovog mehanizma kod CoFe_2O_4 nanočestica sintetisanih koprecipitacijom, ultrazvukom potpomognutom koprecipitacijom i mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom metodom ne isključuje prisustvo skrobne obloge. Drugu grupu uzoraka čine materijali sintetisani mehanohemijski i metodom mikroemulzije i kod ove vrste materijala došlo je do očekivanog blagog pada M_s vrednosti uvođenjem skrobne obloge. Ovaj trend može biti objašnjen smanjenjem udela magnetne komponente sa dijamagnetičnom oblogom. Bitno je istaći da su magnetna svojstva druge grupe uzorka na zadovoljavajućem nivou što ih uz usku distribuciju veličina čini dobrim kandidatima za primenu u medicinske svrhe.

Spektralna analiza CoFe_2O_4 ferrofluida, izloženih magnetnim poljima jačina između 200 i 400 mT, izvedena je korišćenjem lasera talasne dužine 655 nm. Taloženje i aglomeracija čestica pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja izraženiji su kod uzoraka sintetisanih metodom koprecipitacije i metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom. S druge strane, uzorci pripremljeni mikrotalasno potpomognutom hidrotermalnom sintezom, mehanohemijskim metodom i metodom mikroemulzije pokazuju manju težnju ka aglomeraciji i taloženju što ih čini pogodnijim izborom za primenu kao MRT kontrastnih sredstava.

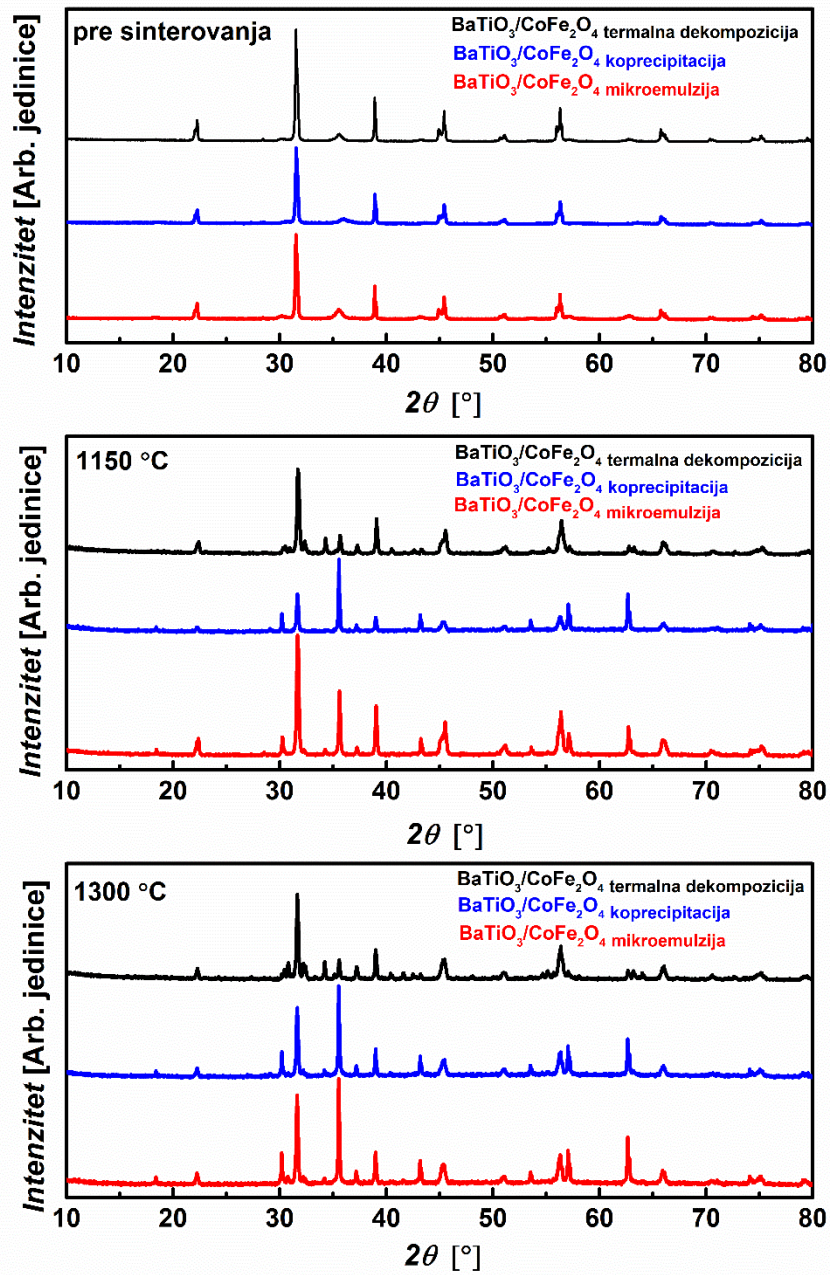
4.2. Uticaj metode sinteze i temperature sinterovanja na funkcionalna svojstva $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita

U ovom poglavlju prikazana je detaljna studija uticaja sintetskog puta i temperature sinterovanja na strukturna i električna svojstva barijum-titanat/kobalt-ferit kompozitnih materijala. Detaljna strukturna i morfološka karakterizacija sintetisanih kompozita izvedena je XRPD i SEM/EDS tehnikama. Dielektrična i feroelektrična svojstva ovih materijala detaljno su proučena i korelisana sa promenama u strukturi kao posledica odabrane metode sinteze i temperature sinterovanja.

4.2.1. XRPD merenja

Difraktogrami svih sintetisanih $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita prikazani su na Slici 25. Opaža se da sa većom temperaturom prilikom samog procesa pripreme dolazi i do bolje kristaličnosti samih uzoraka što se može uočiti kao suženje difrakcionih pikova. Promena temperature sinterovanja sa 1150°C na 1300°C vodi ka boljoj reaktivnosti između BaTiO_3 i CoFe_2O_4 . Detaljan fazni sastav kao i udeo faza, kako za nesinterovane, tako i za sinterovane uzorke prikazan je u Tabeli 5. Svi uzorci pre sinterovanja sadrže čiste perovskitne (BaTiO_3) i spinelne (CoFe_2O_4) faze bez obzira na primenjeni metod sinteze. Nakon sinterovanja, opaža se prisustvo faza sličnih barioferitu. U slučaju kompozita sintetisanog metodom termalne dekompozicije dolazi i do formiranja CoO faze na 1300°C . Takođe je bitno napomenuti da na 1300°C kod svih uzoraka dolazi do promene prostorne grupe BaTiO_3 iz $P4mm$ u $P4/mmm$.

Napomena: XRPD difraktogram $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita sintetisanog sol-gel postupkom nalazi se u **PRILOGU 1**.



Slika 25. Difraktogrami $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ uzoraka

Tabela 5. Fazni sastav sintetisanih BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita.

Uzorak	Fazni sastav		
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Termalna dekompozicija	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 01-083-8300 63(2) %	(Co _{0.255} Fe _{0.745})(Co _{0.745} Fe _{1.255})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-074-3419 37(2) %	/
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Koprecipitacija	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 01-083-8300 60(1) %	(Co _{0.465} Fe _{0.535})(Co _{1.535} Fe _{0.465})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-074-3417 40(1) %	/
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Mikroemulzija	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 01-083-8300 49(2) %	(Co _{0.15} Fe _{0.85})(Co _{0.85} Fe _{1.15})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-076-7254 51(2) %	/
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Termalna dekompozicija 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 01-083-8300 61(1) %	(Co _{0.15} Fe _{0.85})(Co _{0.85} Fe _{1.15})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-076-7254 15(1) %	BaFe _{10.3} Co _{0.85} Ti _{0.85} O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) PDF # 01-073-7746 24(1) %
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Koprecipitacija 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 00-005-0626 7(1) %	CoFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 00-022-1086 23(2) %	Ba ₁₂ Fe _{29.98} Ti _{13.72} O ₈₄ (<i>C2/m</i>) PDF # 01-085-2407 69(2) %
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Mikroemulzija 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) PDF # 01-083-830053(1) %	(Co _{0.255} Fe _{0.745})(Co _{0.745} Fe _{1.255})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-074-3419 41(1) %	BaFe _{10.3} Co _{0.85} Ti _{0.85} O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) PDF # 01-073-7746 6(1) %
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Termalna dekompozicija 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) PDF # 01-079-2264 49(1) %	(Co _{0.255} Fe _{0.745})(Co _{0.745} Fe _{1.255})O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-074-3419 3.1(2) % CoO (<i>Fm-3m</i>) PDF # 01-071-1178 2.7(2) %	BaFe _{10.3} Co _{0.85} Ti _{0.85} O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) PDF # 01-073-7746 24(1) % Ba _{13.97} Fe _{7.65} Ti ₁₅ O _{58.03} (<i>R-3m</i>) PDF # 01-072-5912 21(1) %
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Koprecipitacija 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) PDF # 01-075-2121 21(1) %	CoFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 01-022-1086 70(2) %	BaFe _{10.3} Co _{0.85} Ti _{0.85} O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) PDF # 01-073-7746 9(3) %
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Mikroemulzija 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) PDF # 01-079-2264 18(1) %	CoFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) PDF # 00-022-1086 56(1) %	BaFe _{10.3} Co _{0.85} Ti _{0.85} O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) PDF # 01-073-7746 26(1) %

* Fazni sastav, određen RIR metodom, prikazan je uz hemijsku formulu, kristalni sistem, prostornu grupu kao i PDF broj kartice iz ICDD baze podataka.

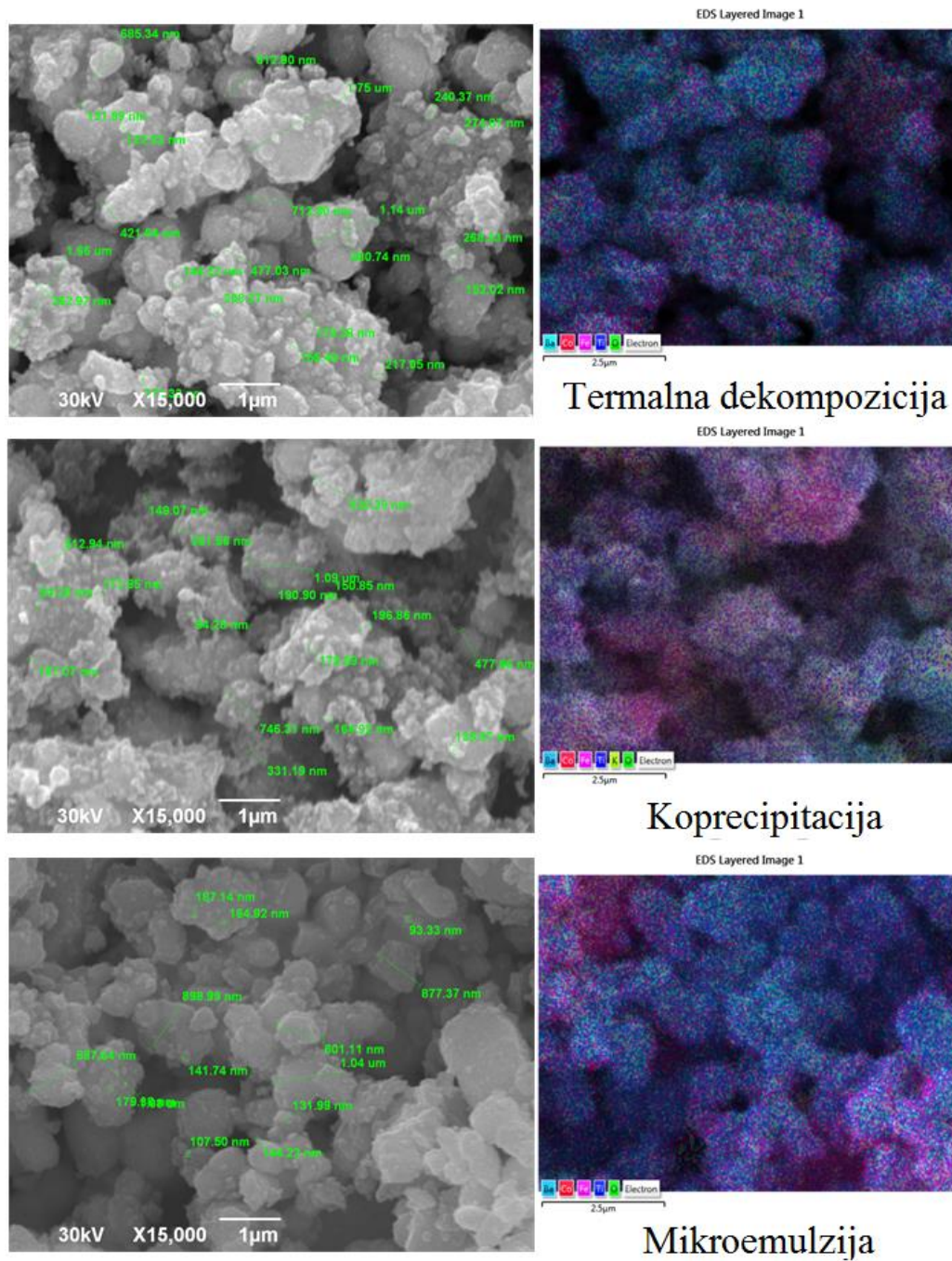
4.2.2. SEM i EDS merenja

Posmatrajući SEM fotografije uzoraka pre sinterovanja, opažaju se čestice različitih veličina i oblika, Slika 26. Veće čestice između 600 nm i 1000 nm pripadaju komercijalnom BaTiO₃ dok one manje u nanočestičnom opsegu pripadaju *in situ* sintetisanom CoFe₂O₄. Ferimagnetična priroda čestica kobalt-ferita uzrokuje aglomeraciju. EDS mapiranje pokazuje najbolju distribuciju feritne faze preko površine barijum-titanata u slučaju kompozita pripremljenog metodom termalne dekompozicije, Slika 26. U slučaju kompozita pripremljenih metodom koprecipitacije i mikroemulzije primećuje se lokalizacija feritnih čestica u određenim regionima, Slika 26.

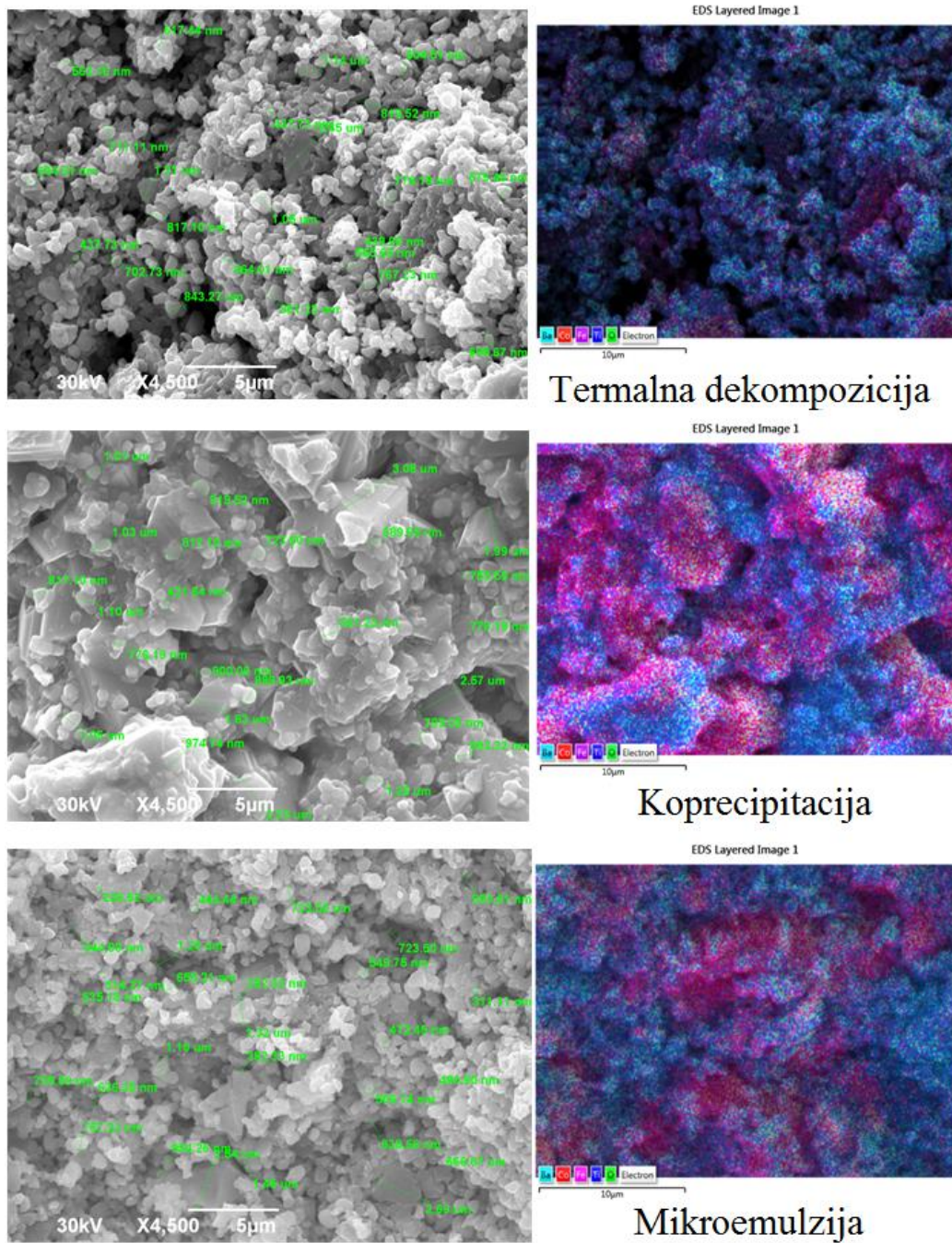
SEM mikrografije materijala sinterovanih na 1150 °C jasno ukazuju da proces sinterovanja nije završen na odabranoj temperaturi, Slika 27. Prisustvo čestica koje su zadržale svoj oblik kao i uočena poroznost nedvosmisleno ukazuju da je na temperaturi od 1150 °C dostignut samo srednji stadijum sinterovanja. U svakom slučaju jasno se vidi da je sam proces sinterovanja najviše uticao na materijal pripremljen metodom koprecipitacije u poređenju sa ostala dva uzorka. EDS mapiranje pokazuje da je feritna/barioferitna faza uglavnom lokalizovana iako je sama količina ove faze nešto manja u odnosu na ostala dva uzorka. Lokalizacija feritne/barioferitne faze takođe se uočava i kod kompozita pripremljenog metodom mikroemulzije. Kod kompozita pripremljenog metodom koprecipitacije postignut je najviši stepen delokalizacije ferit/barioferit faze preko površine barijum-titanata.

U slučaju uzoraka sinterovanih na 1300 °C takođe se može opaziti da je sam proces sinterovanja i dalje nepotpun, iako se uočavaju regioni visoke gustine, Slika 28. Opaža se i temperaturno uslovljen rast čestica što je u skladu sa XRPD rezultatima (uske refleksije). I na ovim mikrografijama primetno je prisustvo poroznosti uslovljene procesom sinterovanja koji se verovatno desio unutar već oformljenih aglomerata. U slučaju kompozita sintetisanog metodom koprecipitacije primećuju se ostaci tečne faze kao i najbolja delokalizacija ferit/barioferit faze.

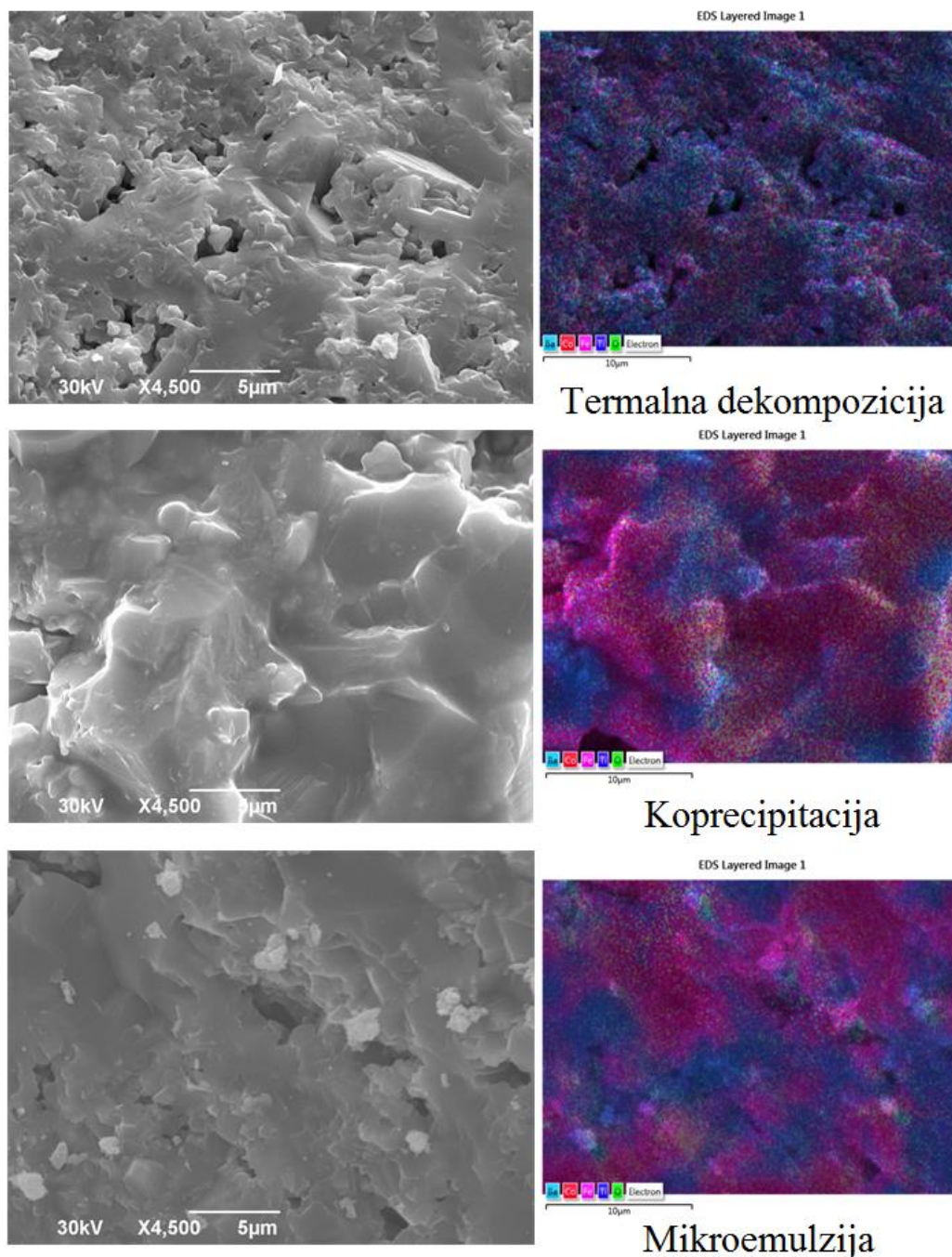
Napomena: Rezultati SEM/EDS analize za BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozit sintetisan sol-gel postupkom nalaze se u **PRILOGU 1**.



Slika 26. SEM mikrografije i EDS mapiranje $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ uzoraka pre sinterovanja



Slika 27. SEM mikrografije i EDS mapiranje $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ uzoraka sinterovanih na 1150°C

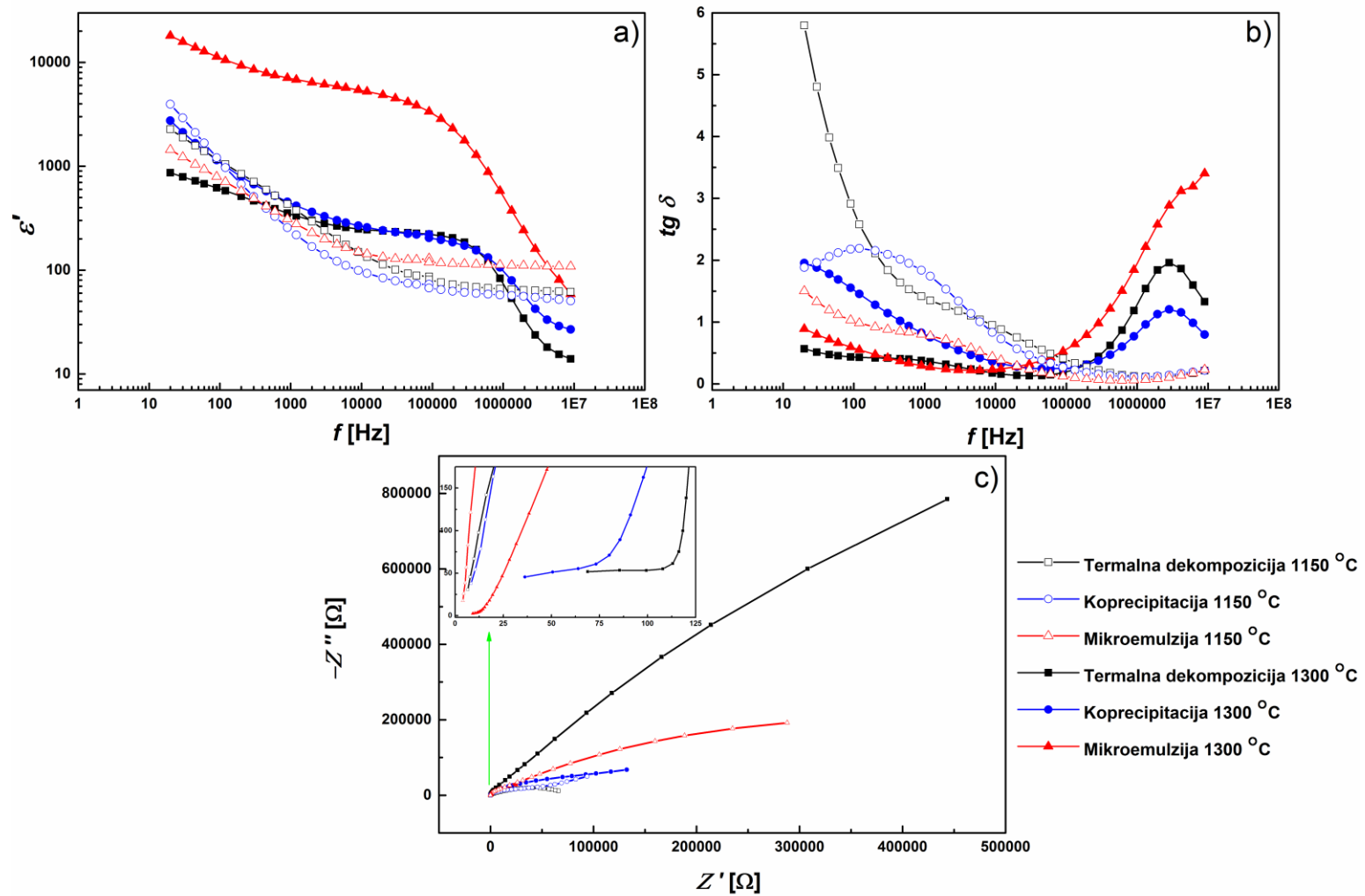


Slika 28. SEM mikrografije i EDS mapiranje BaTiO₃/CoFe₂O₄ uzoraka sinterovanih na 1300 °C

4.2.3. Dielektrična i impedansna spektroskopija

Rezultati dielektričnih merenja izvedenih na sobnoj temperaturi prikazanih kao zavisnost relativne dielektrične konstante i tangensa ugla gubitka u funkciji frekvencije kao i odgovarajući Nojkvistovi (Nyquist) dijagrami dati su na Slici 29. Ono što je zajedničko svim uzorcima je porast vrednosti dielektrične konstante sa porastom temperature sinterovanja u opsegu frekvencija od 1 kHz do 1 MHz [205,206]. U slučaju uzoraka sinterovanih na 1300 °C, zavisnost relativne dielektrične konstante od frekvencije prati sličan trend (Slika 29a). U nisko i srednjefrekventnom opsegu, dielektrična konstanta opada uz relativno mali nagib. S druge strane, u visokofrekventnom opsegu dolazi do naglih promena u vrednostima dielektrične konstante. Veoma je bitno naglasiti i da je uzorak pripremljen metodom mikroemulzije i sinterovan na 1300 °C pokazao za red veličine veću vrednost dielektrične konstante u odnosu na sve ostale uzorke što može biti objašnjeno rastom čestica

uzrokovanom visokom temperaturom dovoljnom za nastanak keramičkih materijala visoke gustine. Rezultati fazne analize ukazuju i da je došlo do interfazne reakcije između BaTiO_3 i CoFe_2O_4 pri čemu se formirala faza slični barioferitu, a kod ovako pripremljenog uzorka njen udeo je najveći ($\approx 26\%$). Uz to, udeo centrosimetrične $P4/mmm$ BaTiO_3 faze je najmanji ($\approx 18\%$). Kod ove faze dolazi do poništavanja dipolnih momenata, što dovodi do ukupne nulte polarizacije materijala. Uzorak sintetisan metodom termalne dekompozicije i sinterovan na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje najmanju vrednost dielektrične konstante u poređenju sa preostala dva uzorka iz serije. Kod ovog uzorka dominira udeo centrosimetrične $P4/mmm$ BaTiO_3 faze ($\approx 49\%$). Uočava se da je promena dielektrične konstante sa frekvencijom najmanje izražena što direktno ukazuje na visoku stabilnost u širokofrekventnom opsegu. Tangens ugla gubitka (Slika 29b) kod uzoraka sinterovanih na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ manji je u odnosu na seriju uzoraka sinterovanih na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ u nisko- i srednjefrekventnom opsegu. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je izabrana temperatura od $1300\text{ }^\circ\text{C}$ dovoljna za nastanak funkcionalnog keramičkog materijala jer su vakancije svedene na minimum. U visokofrekventnom opsegu opaža se veća električna konduktivnost kao direktna posledica formiranja provodnih puteva između zrna. U cilju sticanja boljeg uvida u doprinos električne provodnosti zrna kao i provodnosti na granicama zrna na dielektrična svojstva, prikazanu su i Nojkvistovi dijagrami (Slika 29c). Uzorci sinterovani na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ bez obzira na upotrebljen metod sinteze, pokazuju izvesnu otpornost, ali i kapacitivnost koja je nastala usled postojanja velikog broja izolovanih zrna sa neželjenim vakancijama u visokofrekventnom regionu. U nisko- i srednjefrekventnom opsegu jedina razlika primećuje se kod uzorka pripremljenog metodom mikroemulzije kod koga je udeo faze slične barioferitu najmanji (Tabela 5). Sinterovanje na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do bolje električne provodnosti zbog povećanog broja novoformiranih provodnih puteva. Kako bi se procenile vrednosti električne otpornosti zrna (R_G) i električne otpornosti na granici zrna (R_{GB}), kao i pseudo-kapacitivnost (Tabela 6) korišćen je eisanalyser softver, a kao model korišćeno je kolo sa dva R-CPE elementa (Prikazana na Slici 40, u poglavlju 4.3.4.) povezana u seriju. Doprinos otpornosti na granicama zrna je najizraženiji [207,208]. Primećuje se pad otpornosti zrna, i otpornosti na granicama zrna kao i pseudo-kapacitivnosti sa porastom temperature sinterovanja bez obzira na korišćen metod sinteze. Najveća R_G vrednost od $114,17\ \Omega$ primećuje se kod uzorka sintetisanog metodom termalne dekompozicije, a najmanja ($20,39\ \Omega$) kod uzorka pripremljenog metodom mikroemulzije. R_{GB} vrednosti uzoraka sinterovanih na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ su znatno manje u poređenju sa serijom uzoraka sinterovanih na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ dok su pseudo-kapacitivnosti za red veličine manje.



Slika 29. a) Relativna dielektrična konstanta i b) tangens ugla gubitka kao funkcija frekvencije sa c) odgovarajućim Nojkvistovim relacijama za uzorke BaTiO₃/CoFe₂O₄

Tabela 6. Izračunate vrednosti otpornosti zrna, otpornosti na granicama zrna i pseudo-kapacitivnosti za sve sinterovane uzorke

Uzorci	R_G [Ω]	R_{GB} [Ω]	C_G [F]	C_{GB} [F]
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Termalna dekompozicija 1150 °C	5000,00	71947	$3,22 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Koprecipitacija 1150 °C	35157,00	396860	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Mikroemulzija 1150 °C	9858,10	730090	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Termalna dekompozicija 1300 °C	114,17	91085	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$2,46 \cdot 10^{-9}$
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Koprecipitacija 1300 °C	61,79	73592	$2,56 \cdot 10^{-10}$	$3,96 \cdot 10^{-9}$
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ Mikroemulzija 1300 °C	20,39	11713	$1,09 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$

Arenijusova (Arrhenius) jednačina upotrebljena je kako bi se dodatno objasnili dielektrični relaksacioni procesi (Tabela 7):

$$f = f_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \text{ gde je:}$$

f – relaksaciona frekvencija

f_0 – predeksponencijalni faktor^{†††}

E_a – energija aktivacije relaksacionog procesa

R – univerzalna gasna konstanta

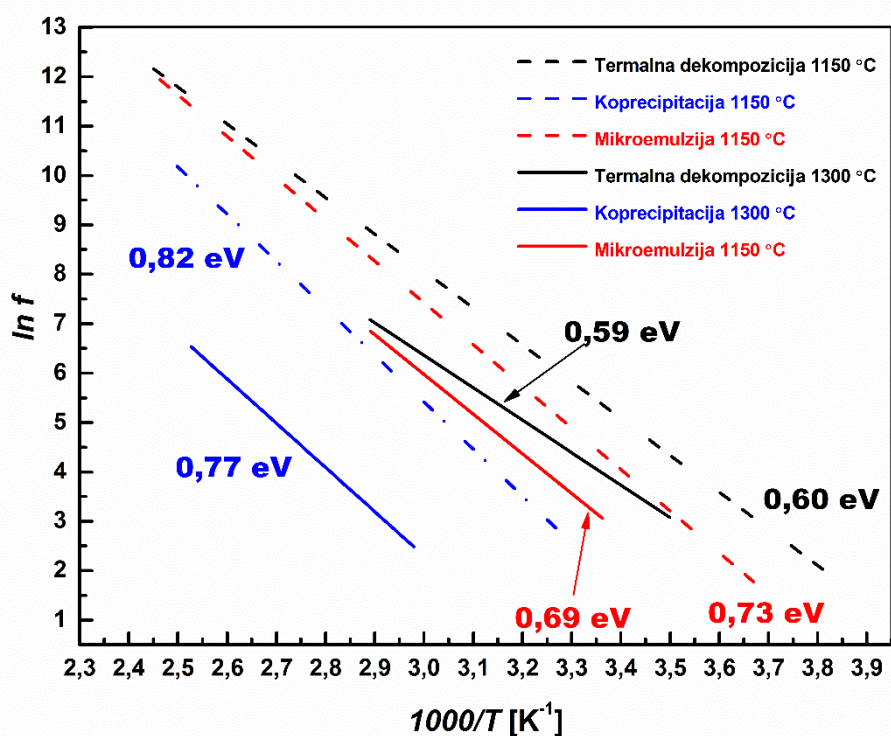
T – temperatura

Arenijusove krive ($\ln f$ u funkciji $1000/T$) prikazane su na Slici 30. U prikazanom mernom opsegu primećuju se doprinosi koji potiču od procesa relaksacije koji se javlja na granicama zrna. Izračunate energije aktivacije za procese dielektričnih relaksacija prikazane su u Tabeli 7. Dobijene vrednosti aktivacionih energija u saglasnosti su sa ranije dobijenim vrednostima za prethodno sintetisane barijum-titanate [209,210]. Vrednosti energije aktivacije za relaksacione procese ukazuju na to da je elektrostatička barijera nešto niža na granici zrna u seriji uzoraka sinterovanih na 1300 °C. Energija aktivacije zavisi od temperature sinterovanja [211], kao i od veličine zrna [212,213]. Ovako dobijeni rezultati u skladu su sa Nojkvistovim dijagramima kod kojih su uočene veće R_{GB} vrednosti za grupu uzoraka sinterovanih na 1150 °C u odnosu na one sinterovane na višoj temperaturi. Izuzetak je uzorak sintetisan termalnom dekompozicijom kod koga su uočene slične R_{GB} vrednosti na obe temperature.

^{†††} Predeksponencijalni faktor f_0 dobija se ekstrapolacijom Arenijusove zavisnosti i predstavlja relaksacionu frekvenciju kada T teži beskonačnosti.

Tabela 7. Izračunate energije aktivacije za procese dielektirčnih relaksacija

Temperatura sinterovanja	BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ pripremljen	Ea [eV]
1150 °C	Termalnom dekompozicijom	0,60
	Koprecipitacijom	0,82
	Mikroemulzijom	0,73
1300 °C	Termalnom dekompozicijom	0,59
	Koprecipitacijom	0,77
	Mikroemulzijom	0,69

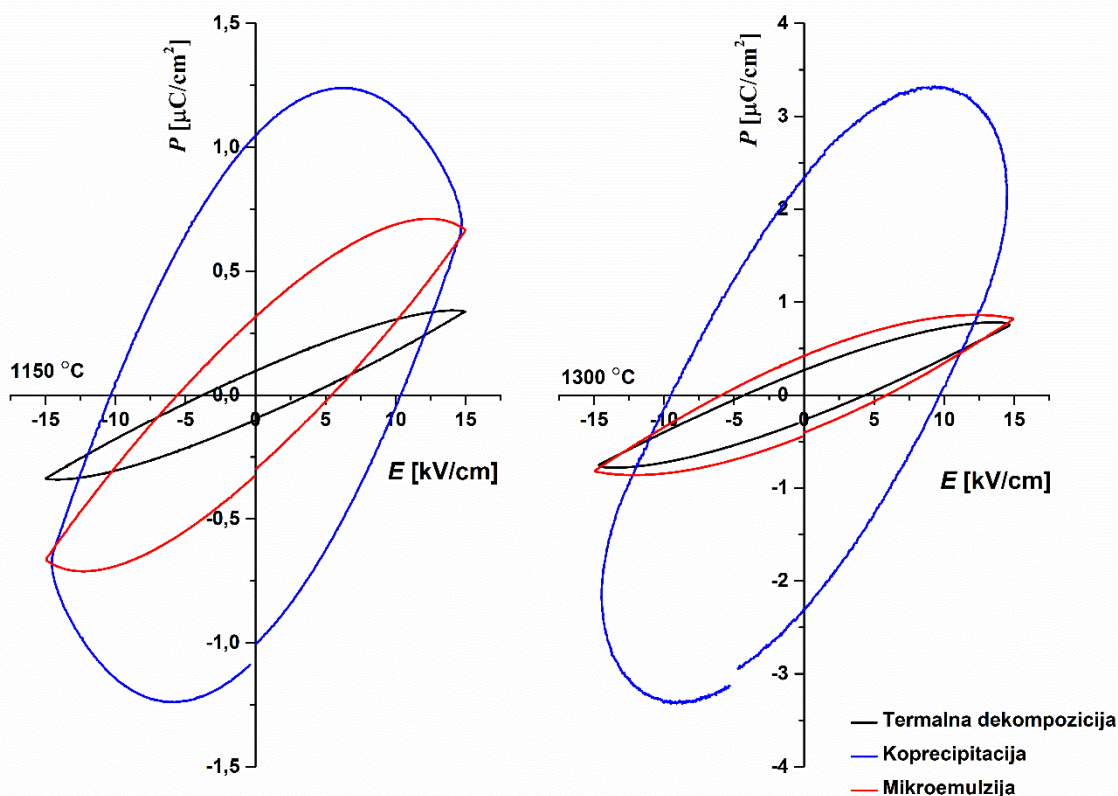


Slika 30. Arenijusove krive prikazane kao $\ln f$ u funkciji $1000/T$ za sintetisane BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozite

4.2.4. Feroelektrična merenja

P-E histerezisi sinterovanih uzoraka mereni na fiksnoj frekvenciji od 100 Hz prikazani su na Slici 31. Da bi se dobili ovakvi histerezisi korišćeno je električno polje od 5–40 kV/cm za sve ispitivane uzorke. Radi poređenja i tumačenja dobijenih rezultata odabrano je polje jačine 15 kV/cm. Rezultati feroelektričnih merenja jasno pokazuju da na odabranom polju nisu dobijeni tipični električni histerezisi jer saturacija nije postignuta. Ono što doprinosi dobijenom izgledu histerezisa jeste prisustvo visokoprovodne spinelne faze kao i međufazna polarizacija. U ovom slučaju jako je teško izvesti zaključke o remanentnoj ili saturacionoj polarizaciji, upravo zbog samih oblika dobijenih histerezisa [214], naročito u slučaju uzorka sintetisanog metodom koprecipitacije. U slučaju uzorka

pripremljenog metodom termalne dekompozicije, prikazani histerezis je najbliži klasičnom histerezi za feroelektrične materijale. Sa porastom količine titanatne faze (Tabela 5), koercitivno polje opada u svim slučajevima. Primetno je da je struja curenja prilično velika kod uzorka sintetisanog metodom koprecipitacije. Ovi rezultati usaglašeni su sa rezultatima fazne analize, jer kod ovog uzorka postoji najveći udeo provodnih spinelnih i barioferitnih faza. Veoma je zanimljiv i veliki uticaj porasta temperature sinterovanja sa 1150 °C na 1300 °C koji je doveo do značajnog smanjenja struje curenja kod uzorka sintetisanog metodom mikroemulzije (Slika 31), dok kod preostala dva uzorka nije u značajnijoj meri uticao na sam izgled feroelektričnih histerezisa.



Slika 31. Električni histerezisi BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita

Kako bi se što bolje protumačili mehanizmi provodnosti sintetisanih BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita, struja curenja (j) je prikazana u funkciji statičkog električnog polja (E) na semilogaritamskoj (Slika 32) i logaritamskoj (Slika 33) skali. Kod uzorka pripremljenog metodom koprecipitacije javljaju se najveće struje curenja za obe temperature sinterovanja što je i u skladu sa izgledom feroelektričnih histerezisa. Logaritamski dijagrami pokazuju da postoje dva regiona sa različitim vrednostima nagiba kod većine ispitivanih uzoraka. Postoje četiri moguća mehanizma prema kojima se objašnjava provodnost ovakvih materijala, a to su: mehanizam provodnosti koji je najviše ograničen provodnošću granica zrna (GBLC, od *eng.* grain boundary limited conduction), mehanizam Omske provodnosti, mehanizam provodnosti ograničene nagomilavanjem nosioca naelektrisanja (SCLC, od *eng.* space charge limited conduction) i SCLC mehanizam kontrolisan defektima koji nastaju u materijalu. Na nižim poljima vrednosti nagiba kretale su se između 1,19 i 1,49. Ove vrednosti dovode se u vezu sa Omskom provodnošću. Kod Omske provodnosti postoji linearna zavisnost između gustine struje curenja i primenjenog električnog polja [215]:

$$j = \Gamma E, \text{ gde je:}$$

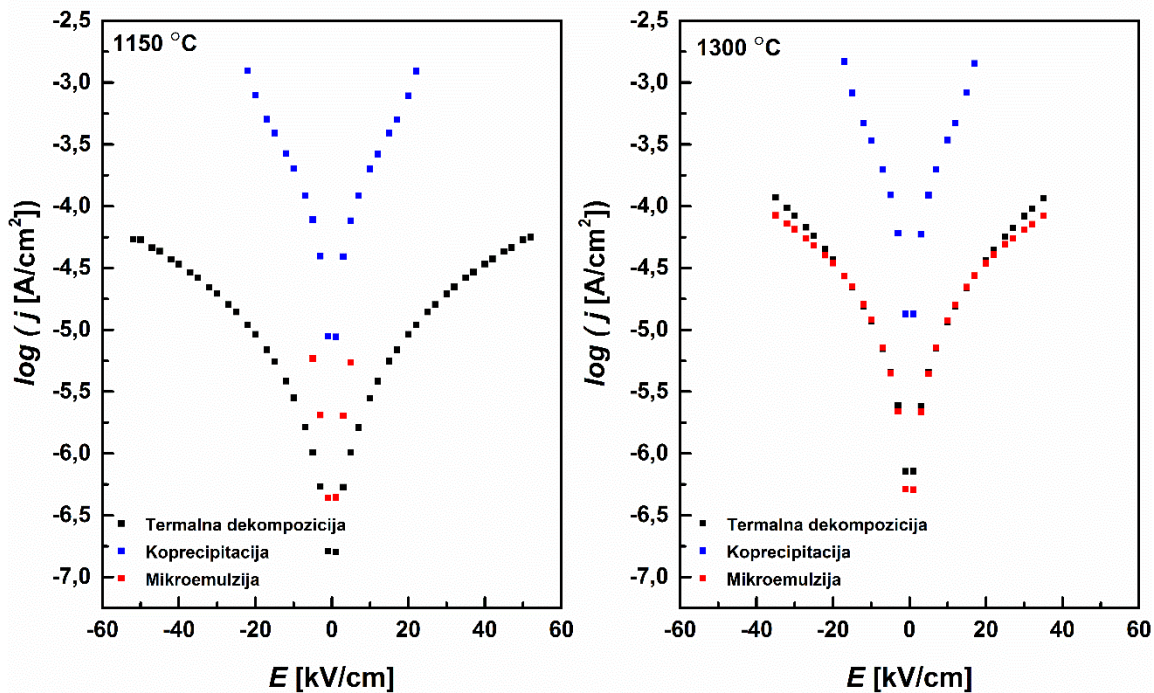
j – gustina struje curenja
 Γ – provodnost

E – jačina električnog polja

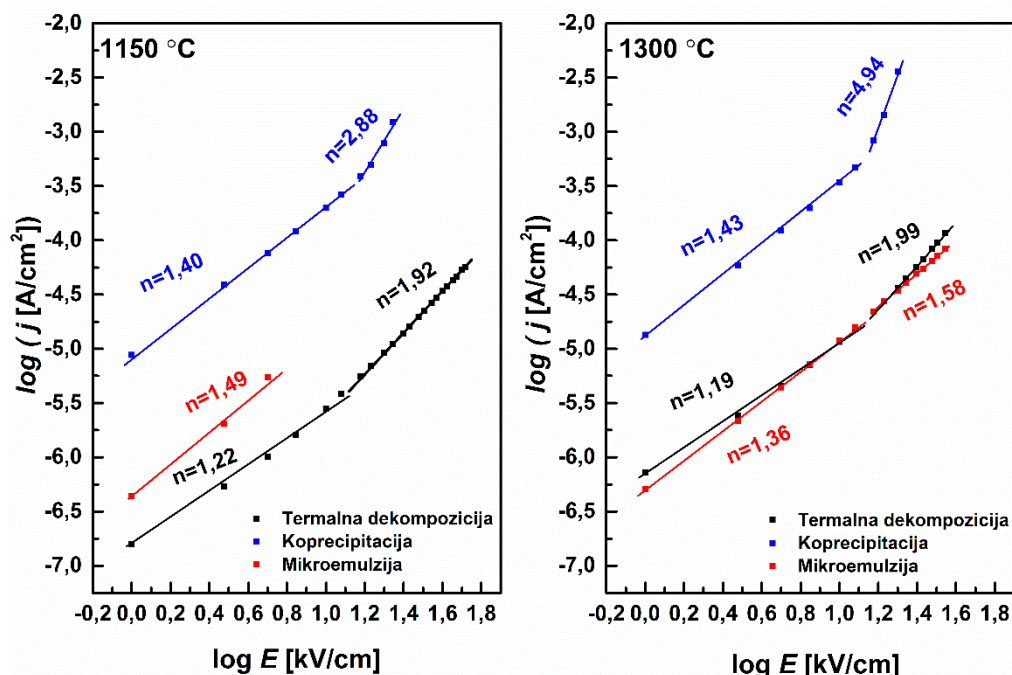
Vrednosti nagiba struje curenja u opsegu od 1,58 do 4,94 na višim poljima ukazuju na postojanje provodnosti ograničene nagomilavanjem nosioca naelektrisanja (SCLC). SCLC mehanizam pokazuje kvadratnu zavisnost u odnosu na jačinu električnog polja [215]:

$$j = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r E^2, \text{ gde je:}$$

μ – pokretljivost nosioca naelektrisanja
 ϵ_r – relativna dielektrična propustljivost



Slika 32. Struje curenja sinterovanih $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozita prikazana semilogaritamski



Slika 33. Struje curenja sinterovanih BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita prikazana logaritamski

4.2.5. Zaključak

Bifazni BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompoziti su sintetisani metodama termalne dekompozicije, koprecipitacije i mikroemulzije i kasnije sinterovani na dve odabrane temperature, 1150 °C i 1300 °C. Fazni sastav i morfologija svih uzoraka detaljno su okarakterisani pomoću XRPD i SEM tehnika. Nesinterovani uzorci sastoje se od čiste perovskitne i spinelne faze, dok nakon sinterovanja dolazi i do pojave faze slične barioferitu sa različitim udelom u zavisnosti od ispitivanog uzorka. Izabrane temperature nisu bile dovoljne da se postigne završni stepen sinterovanja, iako se sa SEM mikrografija jasno uočava da je na većoj temperaturi sinterovanje značajno bolje. Rezultati dielektričnih i feroelektričnih merenja nedvosmisleno ukazuju na značajno bolja električna svojstva uzoraka sinterovanih na 1300 °C. U pomenutoj grupi uzoraka posebno se izdvaja kompozit pripremljen metodom termalne dekompozicije usled stabilnosti u široko frekventnom opsegu, malih vrednosti struja curenja i najboljeg izgleda električnog histerezisa kao direktne posledice najmanjeg udela provodne feritne faze koja može narušiti magnetoelektrični signal. Dobijeni rezultati ukazuju da ovako pripremljen BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozit može biti dobar izbor za multiferoični materijal koji može naći primenu u tehnologiji ili medicini (neurotransmiteri).

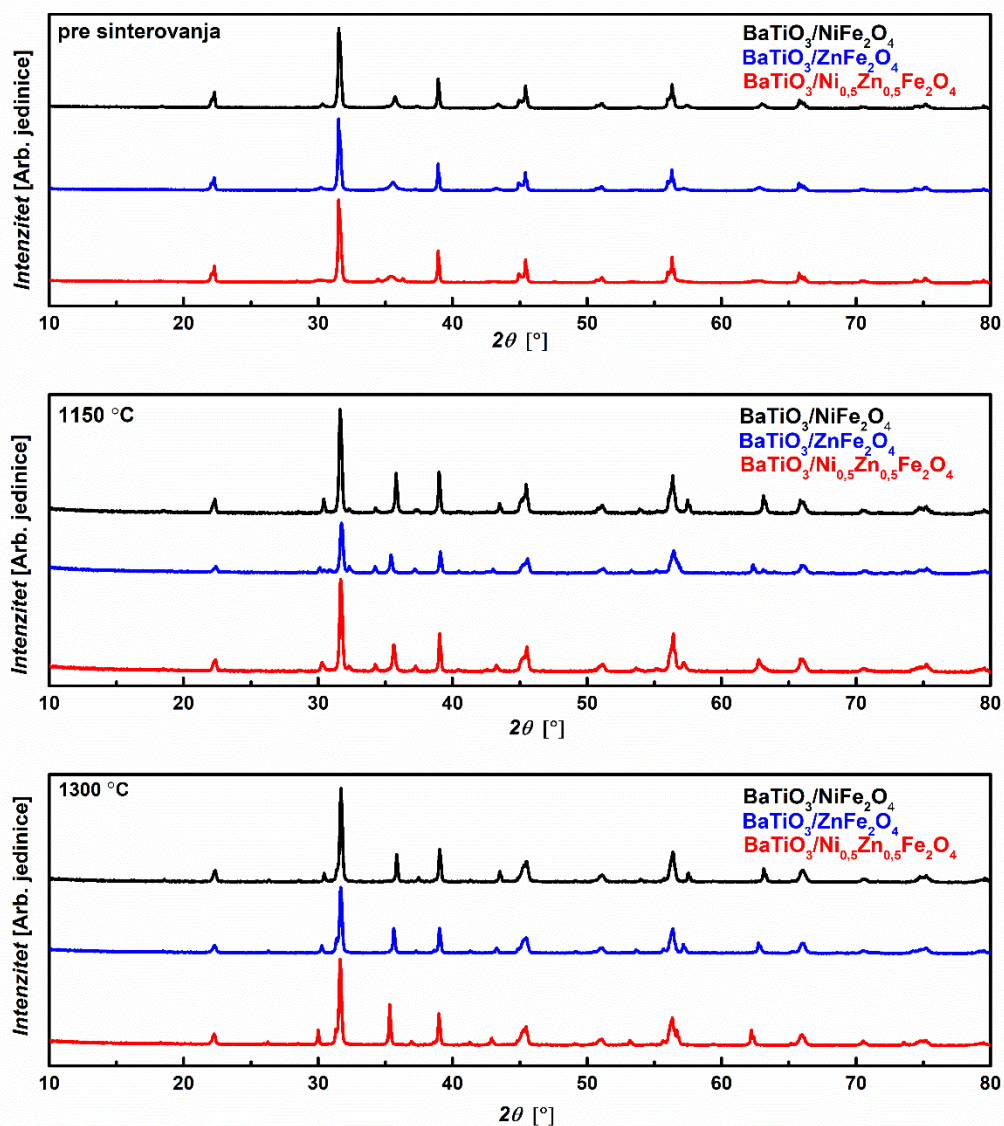
4.3. Uticaj faznog sastava i temperature sinterovanja na funkcionalna svojstva BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x =0, 0,5, 1) kompozita

Ovo poglavlje sadrži detaljan prikaz uticaja hemijskog sastava i temperature sinterovanja na strukturna, magnetna i električna svojstva barijum-titanat/nikl, cink-ferit kompozitnih materijala. Strukturna i morfološka ispitivanja na ovim sistemima izvedena su XRPD i SEM/EDS tehnikama. Proučena su magnetna, dielektrična i feroelektrična svojstva ovakvih kompozita i povezana sa promenama faznog sastava kao posledice temperature sinterovanja.

4.3.1. XRPD merenja

Slika 34 sadrži difraktograme za nesinterovane i sinterovane titanatno/feritne uzorke. Kao i u slučaju BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita, sa porastom temperature dolazi do izraženije kristaličnosti

nezavisno od tipa ispitivanog uzorka. Intenzitet pikova koji pripadaju fazama sličnim barioferitu ukazuju na izraženiju reakciju između spinelne i perovskitne faze na 1300 °C. Fazni sastav kao i udeo faza prikazan je u Tabeli 8. Prisustvo tetragonalne perovskitne faze kao i spinelne faze opaža se kod svih nesinterovanih uzoraka. Cink-oksidna faza (ZnO) uočava se kod BaTiO₃/ZnFe₂O₄, dok se kod BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, faza slična barioferitu formirala već pri samom procesu termalne dekompozicije. Kod svih sinterovanih uzoraka pored spinelne i perovskitne faze, formirane su i različite barioferitne faze. I ovde se, kao i kod sistema opisanih u poglavlju 4.2., opaža promena prostorne grupe BaTiO₃ iz *P4mm* u *P4/mmm* na 1300 °C u celjoj seriji.



Slika 34. Difraktogrami BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0,5, 1) kompozita

Tabela 8. Fazna analiza i udeo faza barijum-titanat/nikl, cink-ferit kompozita

Uzorak	Fazni sastav		
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ nesinterovani	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 57(2)%	NiFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 43(2)%	/
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ nesinterovani	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 66.3(6)%	ZnFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 29.4(5)%	ZnO Vurcit (<i>P6₃mc</i>) 4.3(2)%t
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ nesinterovani	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 60(1)%	Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 40(1)%	BaTiNiFe ₁₀ O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) >1%
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 77(2)%	NiFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 19(2)%	BaFe _{11,9} O ₁₉ / BaTiNiFe ₁₀ O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) 4(1)%
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 50(5)%	ZnFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 46(4)%	BaTi _{0,636} Fe _{0,364} O _{2,804} 4(1)% BaTiZnFe ₁₀ O ₁₉ >1%
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1150 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4mm</i>) 40(1)%	Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 24(1)%	BaTiNiFe ₁₀ O ₁₉ (<i>P6₃/mmc</i>) >1% Ni _{0,8} Zn _{0,2} O 36(1)%
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) 71,1(4) %	NiFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 23,5(3)%	BaFe _{0,67} Ti _{0,33} O _{2,952} (<i>P6₃/mmc</i>) 5,4(5)%
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) 63,5(3)%	ZnFe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 29,6(2)%	BaFe _{0,125} Ti _{0,875} O _{2,92} (<i>P6₃/mmc</i>) 6,9(3)%.
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1300 °C	BaTiO ₃ Tetragonalni (<i>P4/mmm</i>) 56(3)%	Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ Spinel (<i>Fd-3m</i>) 34(3)%	BaFe _{0,25} Ti _{0,75} O _{2,888} (<i>P6₃/mmc</i>) 9(1)% Ni _{0,02} Zn _{0,98} O 1,0(1)%

4.3.2. SEM i EDS merenja

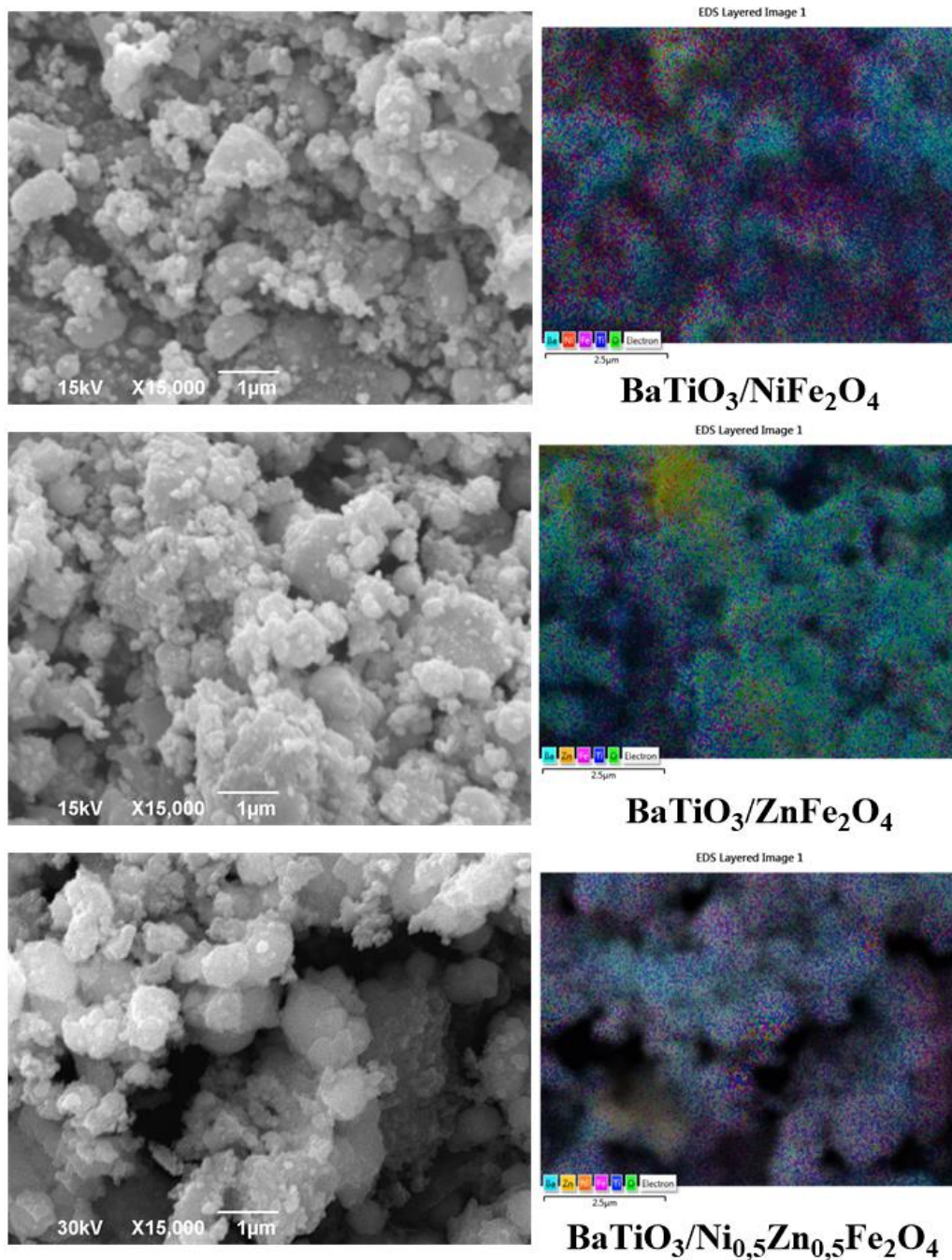
SEM fotografije nesinterovanih perovskit/spinel uzoraka ukazuju na prisustvo dva tipa čestica različitog oblika i veličine (Slika 35). Čestice koje pripadaju BaTiO₃ su krupnije (0,5–1 μm) u poređenju sa česticama ferita koje su u nanočestičnom opsegu. Usled površinske aktivnosti uzrokovane nano veličinom, feritne čestice formirale su aglomerate. Rezultati EDS mapiranja potvrdili su nejednaku raspodelu feritnih i titanatnih faza. Najbolja distribucija ferita preko titanatne površine postignuta je kod BaTiO₃/NiFe₂O₄ kompozita. Lokalizacija cinkom bogatih faza uočava se kod BaTiO₃/ZnFe₂O₄ i BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ uzoraka, što je u saglasnosti sa rezultatima fazne analize gde je uočeno prisustvo ZnO u slučaju BaTiO₃/ZnFe₂O₄ kompozita. Veoma vidljiva titanatna zrna na EDS mapi ukazuju da je distribucija ZnFe₂O₄ preko površine BaTiO₃ veoma loša, kao posledica manje količine same spinelne faze (<30%, Tabela 8).

SEM merenja serije uzoraka sinterovanih na 1150 °C pokazuju da ova temperatura ni kod ovog tipa kompozita nije bila dovoljna za postizanje finalnog stadijuma sinterovanja što se jasno

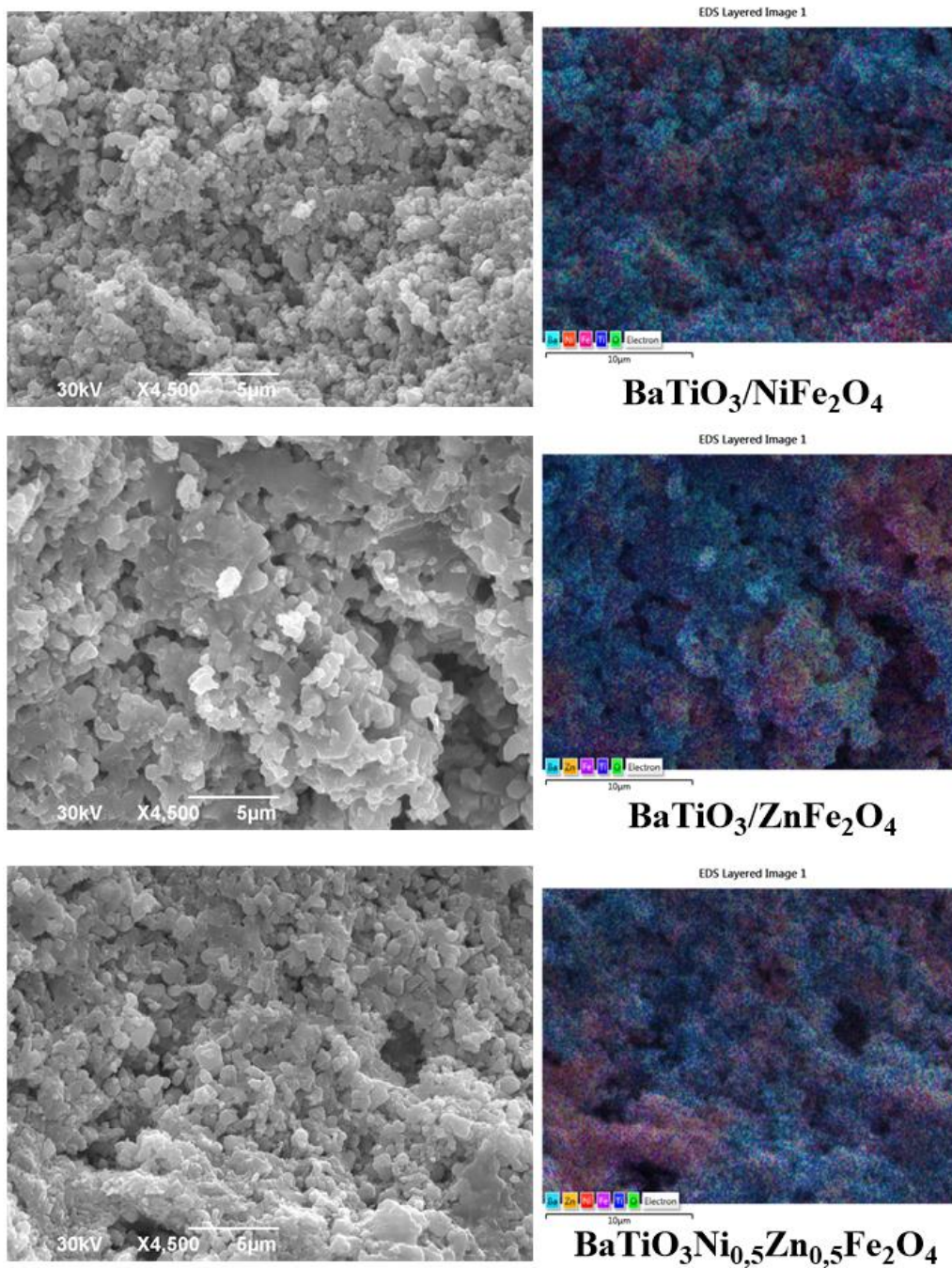
uočava jer je većina čestica zadržala svoj oblik (Slika 36). Prisustvo poroznosti takođe ukazuje da je na ovoj temperaturi verovatno postignut samo rani srednji stadijum sinterovanja. Na EDS mapama ovih uzoraka primećene su formirane zrno/obloga (eng. core/shell) strukture, pored izolovanih feritnih i titanatnih faza. Lokalizacija feritnih faza naročito je uočljiva kod $\text{BaTiO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. U slučaju $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pored feritnih i barioferitnih faza uočava se i prisustvo mešovitog nikl, cink-osida čime se dodatno potvrđuju rezultati fazne analize.

Porast temperature sinterovanja na 1300 °C doveo je do pojave regiona visoke gustine, Slika 37. I dalje prisutna poroznost ukazuje na to da finalni stadijum sinterovanja ni na ovoj temperaturi nije postignut. Na EDS mapama приметne su dobro formirane zrno/obloga strukture, pošto je feritna faza kod ovih uzoraka uglavnom uniformno raspoređena preko titanatne površine. Oblasti bogate fazama cinka su i dalje vidljive kod sinterovanih $\text{BaTiO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

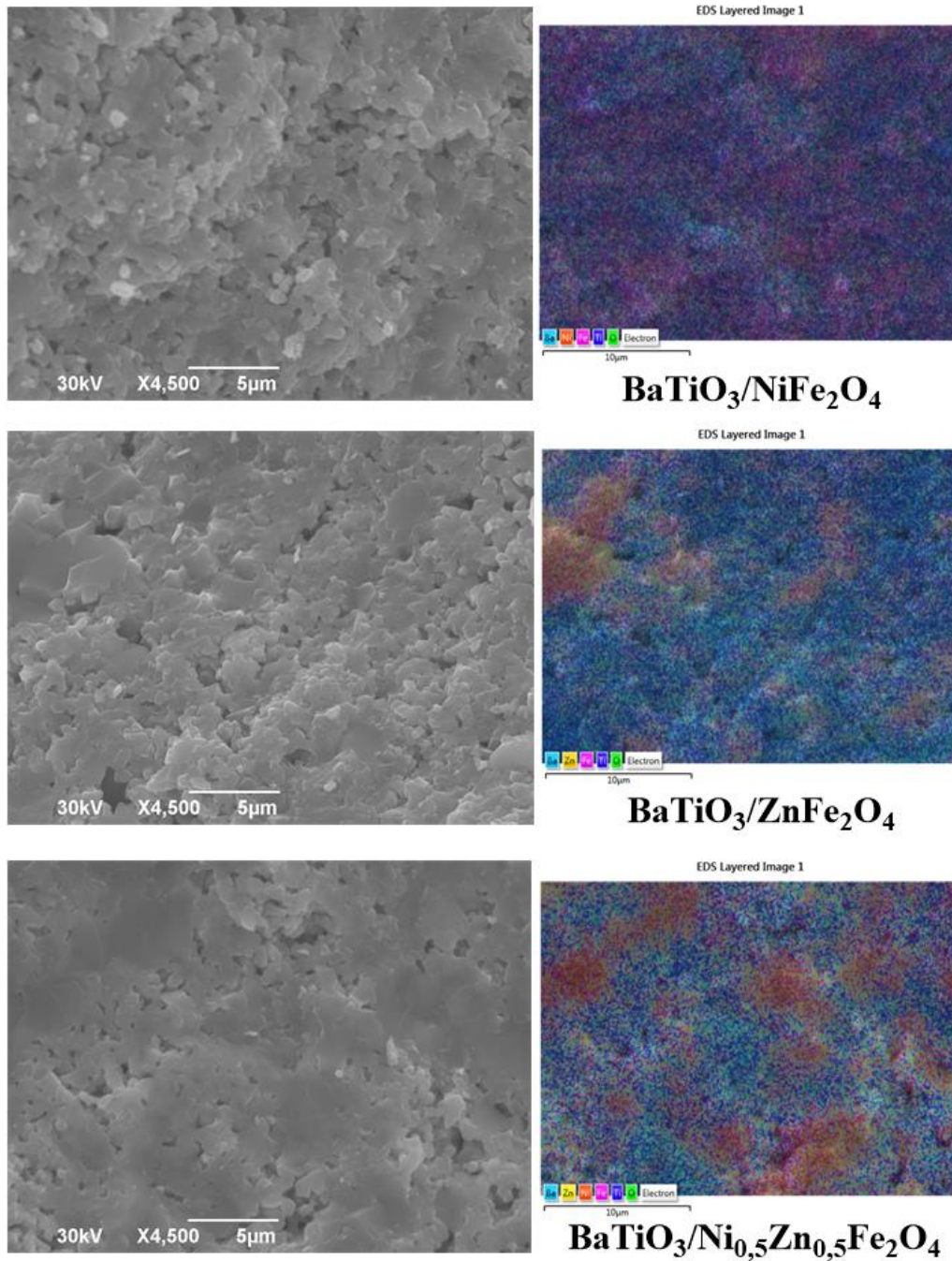
Treba imati u vidu da pojava zrno/obloga struktura kod svih sinterovanih uzoraka u značajnoj meri utiče na dielektrična i feroelektrična svojstva usled efekta mikronaprezanja između barijum-titanata i feritnih faza. Ovakvi rezultati u skladu su sa prethodnim istraživanjima vezanim za zrno/obloga strukture $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ gde je dokazano da mikronaprezanja u BaTiO_3 (zrno) značajno utiču na električna svojstva Fe_2O_3 (obloga) i obrnuto [216].



Slika 35. SEM mikrografije i EDS mapiranje $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita



Slika 36. SEM mikrografije i EDS mapiranje barijum-titanat/nikl, cink-ferit kompozita sinterovanih na 1150 °C



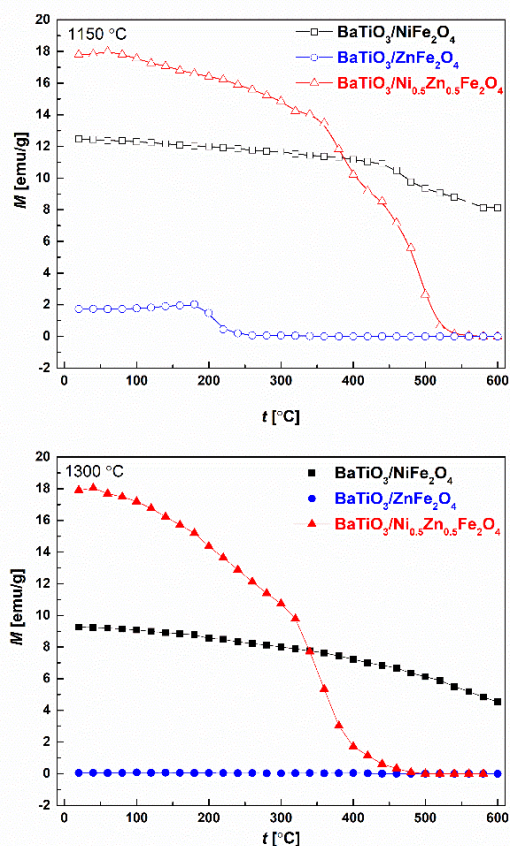
Slika 37. SEM mikrografije i EDS mapiranje barijum-titanat/nikl, cink-ferit kompozita sinterovanih na 1300 °C

4.3.3. Magnetna merenja

Vrednosti magnetizacije za sinterovane uzorke merene na sobnoj temperaturi prikazane su u Tabeli 9. Mikrostruktura i fazni sastav, kao i njihov uzajamni efekat u značajnoj meri utiču na magnetna svojstva materijala [217]. Treba napomenuti da je povećanje temperature sinterovanja na 1300 °C dovelo je do promena u faznom sastavu (Tabela 8), kao i u samoj mikrostrukturi (Slike 36 i 37). Porsat temperature sinterovanja uzrokovao je smanjenje magnetizacije kod BaTiO₃/NiFe₂O₄ i BaTiO₃/ZnFe₂O₄ kompozita. U slučaju BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sinterovanog na 1300 °C došlo je do neznatnog rasta magnetizacije. Ovo povećanje magnetizacije može biti povezano sa značajnim rastom zrna u odnosu na druga dva uzorka na većoj temperaturi sinterovanja (Slika 37). Temperaturna zavisnost magnetizacije pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja od 50 kA/m prikazana je na Slici 38. Za BaTiO₃/NiFe₂O₄ i BaTiO₃/ZnFe₂O₄ magnetizacija blago opada sa porastom temperature bez obzira na primenjene temperature sinterovanja. Nagli pad magnetizacije na oko 400 °C primećuje se u slučaju BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄. Ovakvo ponašanje može biti dovedeno u vezu sa faznim prelazom koji je uzrokovao narušavanje domenske strukture unutar kristalita.

Tabela 9. Magnetizacija sinterovanih uzoraka merena na sobnoj temperaturi

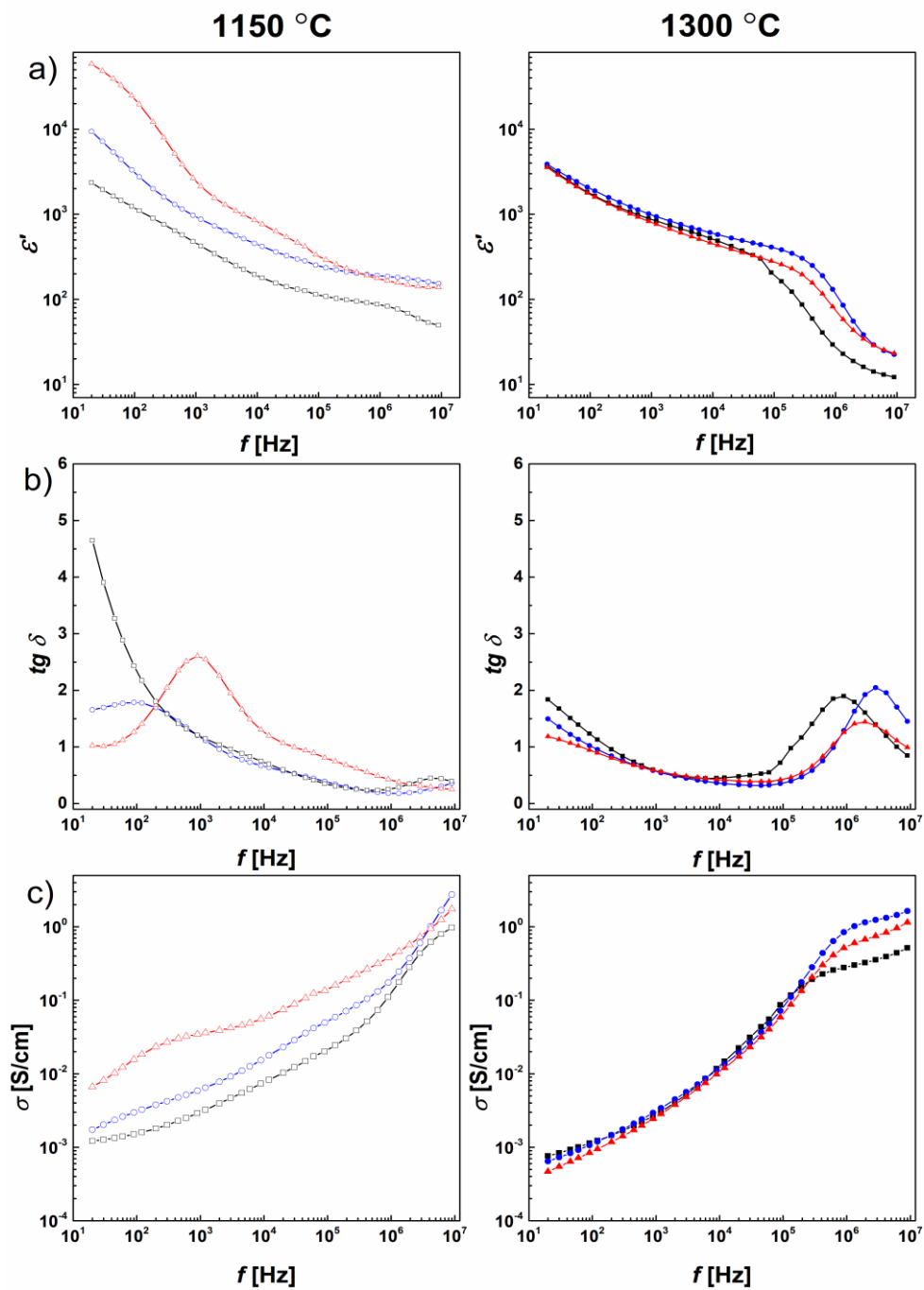
Uzorak	M [emu/g]
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1150 °C	12,46
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1150 °C	1,74
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1150 °C	17,26
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1300 °C	9,26
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1300 °C	0,06
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1300 °C	17,91



Slika 38. Temperaturna zavisnost magnetizacije sinterovanih uzoraka

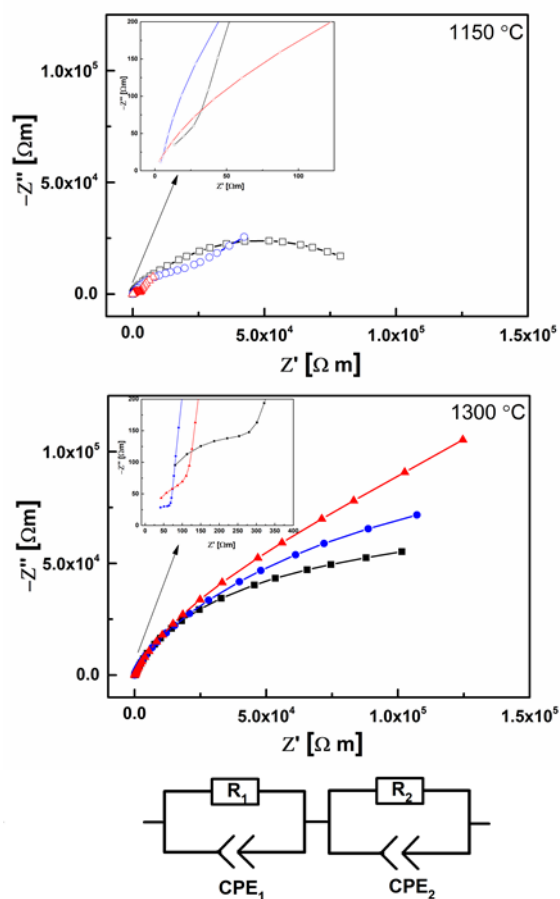
4.3.4. Dielektrična i impedansna spektroskopija

Relativna dielektrična konstanta (ϵ') i tangens ugla gubitka ($tg \delta$) u funkciji frekvencije (f), kao i AC provodnost $BaTiO_3/Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozita prikazani su na Slici 39. U oblasti niskih i srednjih frekvencija vrednost relativne dielektrične konstante umereno opada kod svih sinterovanih uzoraka. Pad ϵ' sa porastom frekvencije povezan je sa Maksvel-Vagnerovom (Maxwell-Wagner) interfacijalnom polarizacijom, a u skladu je i sa Kupovom (Koop) fenomenološkom teorijom [218,219]. Najveća vrednost relativne dielektrične konstante u oblasti niskih i srednjih frekvencija uočena je kod $BaTiO_3/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterovanog na $1150^\circ C$, Slika 39a. Imajući u vidu da udeo provodne faze veoma utiče na dielektrična svojstva [220], značajan porast ϵ' i $tg \delta$ kod ovog kompozita uzrokovan je velikom količinom provodnih oksidnih faza. Sinterovanje ovog uzorka na većoj temperaturi dovodi do manjih vrednosti za relativnu dielektričnu konstantu u istom frekventnom opsegu. Isti trend pada ϵ' sa porastom temperature sinterovanja uočljiv je i kod $BaTiO_3/ZnFe_2O_4$, slika 39a. Nestabilnost ovih uzoraka u širokom frekventnom opsegu povezuje se i sa nehomogenošću formiranih zrno/obloga struktura. Dielektrični relaksacioni pik koji se javlja na 900 Hz (Slika 39b) u slučaju $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterovanog na $1150^\circ C$ verovatno potiče od povećane Maksvel-Vagnerove polarizacije između visoko rezistentne titanatne faze i provodnih oksidnih faza koje odlikuje značajno manja otpornost. Ovakva zapažanja u skladu su sa rezultatima istraživanja Jua (Yu) i autora gde je velika vrednost relativne dielektrične konstante $BaTiO_3-(Ni_{0,3}Zn_{0,7})Fe_{2,1}O_4$ kompozita pripisana Maksvel-Vagnerovom polarizacionom mehanizmu [220]. U slučaju $BaTiO_3/ZnFe_2O_4$ sinterovanog na istoj temperaturi relaksacioni pik javlja se na 90 Hz, Slika 39b. Ovakvo dobijeni rezultati u skladu su sa rezultatima fazne analize (Tabela 8). Tangens ugla gubitka manji je kod uzoraka sinterovanih na višoj temperaturi, Slika 39b, ukazujući na bolju gustinu formirane keramike. Na frekventno zavisnim $tg \delta$ krivama uzoraka sinterovanih na $1300^\circ C$ uočavaju se relaksacije na 0,900 MHz ($BaTiO_3/NiFe_2O_4$), 1,939 MHz ($BaTiO_3/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) i 2,8461 MHz ($BaTiO_3/ZnFe_2O_4$), Slika 38b. Porast temperature sinterovanja dovodi do neznatno većih vrednosti relativne dielektrične konstante na frekvencijama između 1 kHz i 1 MHz u slučaju $BaTiO_3/NiFe_2O_4$. U visokom frekventnom opsegu nagla promena dielektrične konstante opaža se kod svih uzoraka sinterovanih na $1300^\circ C$. Neznatno drugačije dielektrično ponašanje kompozita sinterovanih na $1300^\circ C$ u odnosu na njihove analoge sinterovane na nižoj temperaturi posledica je bolje homogenosti formiranih zrno/obloga struktura. Nehomogena provodnost spinelnih faza glavni je uzrok nestabilnosti dielektrične konstante u širokom frekventnom opsegu, naročito u slučaju $BaTiO_3/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ i $BaTiO_3/ZnFe_2O_4$ kompozita. Ovakva opažanja u skladu su sa EDS mapama ovih uzoraka gde se jasno uočavaju lokalizovane feritne faze, Slike 36 i 37. AC provodnost u funkciji frekvencije prikazana je na Slici 39c. Veći udeo provodnih oksidnih faza i porast frekvencije uzrokuju nelinearnu frekventnu zavisnost AC provodnosti. Ovakvo ponašanje može biti dovedeno u vezu sa nehomogenom provodnošću i elektronskom polarizacijom feritnih faza [221,222]. Zaki i autori objašnjavaju ovakav trend kao posledicu polaronskog mehanizma prenosa u feritnoj fazi gde provodnost potiče od razmene elektrona među Fe^{2+} i Fe^{3+} jonima na susednim oktaedarskim pozicijama [223].

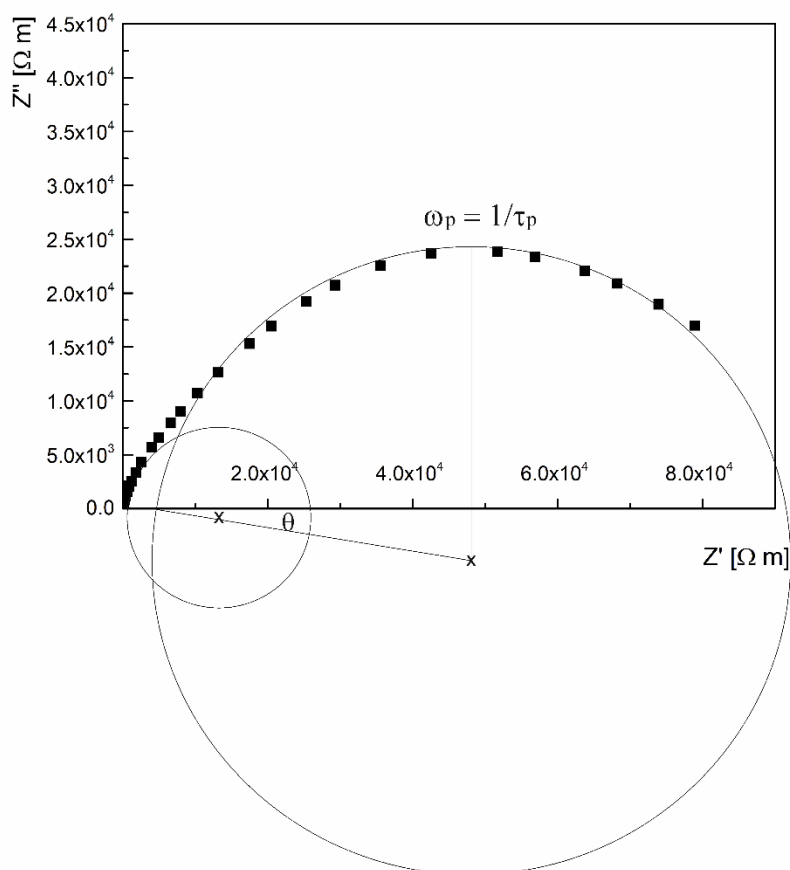


Slika 39. a) Relativna dielektrična konstanta i b) tangens ugla gubitka kao funkcija frekvencije sa c) odgovarajućim Nojkvistovim relacijama za sinterovane uzorke

Nojkvistovi dijagrami su prikazani u svrhu daljih istraživanja dielektričnog ponašanja sinterovanih uzoraka, Slika 40. Kako bi se što bolje ispitali relaksacioni procesi, korišćen je eisanalyser softver, a kao model korišćeno je kolo sa dva R-CPE elementa povezana u seriju, Slika 40. Reprezentativna kriva BaTiO₃/NiFe₂O₄ kompozita sinterovanog na 1150 °C posebno je prikazana na Slici 41. Uočava se da eksperimentalni podaci mogu biti fitovani uz pomoć dva kruga čiji centri ne leže na Z' osi. Ova pojava ukazuje na prisustvo distributivnih elemenata u sistemu, kada umesto jednog vremena relaksacije (τ), što predstavlja idealan odziv, dolazi do raspodele vremena relaksacije oko neke srednje vrednosti ($\tau_p = \omega_p^{-1}$) [160]. Ovakvo ponašanje odgovara ne-Debajevoj (Debye) relaksaciji kod koje je ugao spuštavanja (depresije), θ , u direktnoj vezi sa širinom distribucije vremena relaksacije usled neuniformne strukture na granicama zrna [224]. Ne-Debajev tip relaksacije prisutan u ovim uzorcima ne potiče samo od poroznosti struktura, već i od prisustva različitih faza kao i nehomogenih granica zrna. Iz tog razloga u procesu fitovanja korišćena su RC kola kao model umesto CPE kola. Dobijeni rezultati pseudo-kapacitivnosti kao i otpora ne odgovaraju u potpunosti očekivanim vrednostima usled različitih faznih i strukturnih defekata, Tabela 10.



Slika 40. Nojkvistovi dijagrami sinterovanih uzoraka i ilustracija kola korišćenog pri modelovanju (crna–BaTiO₃/NiFe₂O₄; plava–BaTiO₃/ZnFe₂O₄; crvena–BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄)

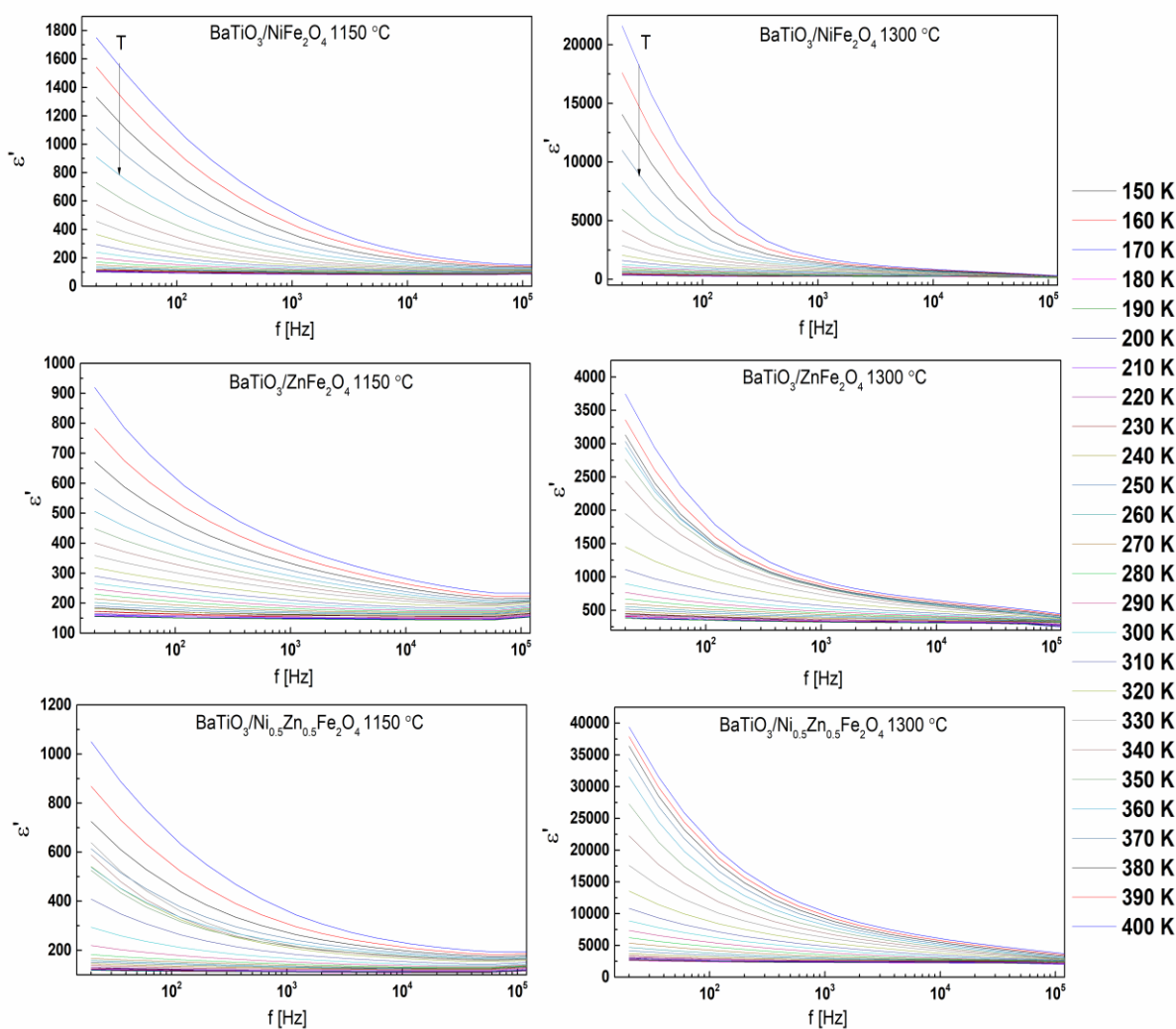


Slika 41. Nojkvistov dijagram BaTiO₃/NiFe₂O₄ kompozita sinterovanog na 1150 °C

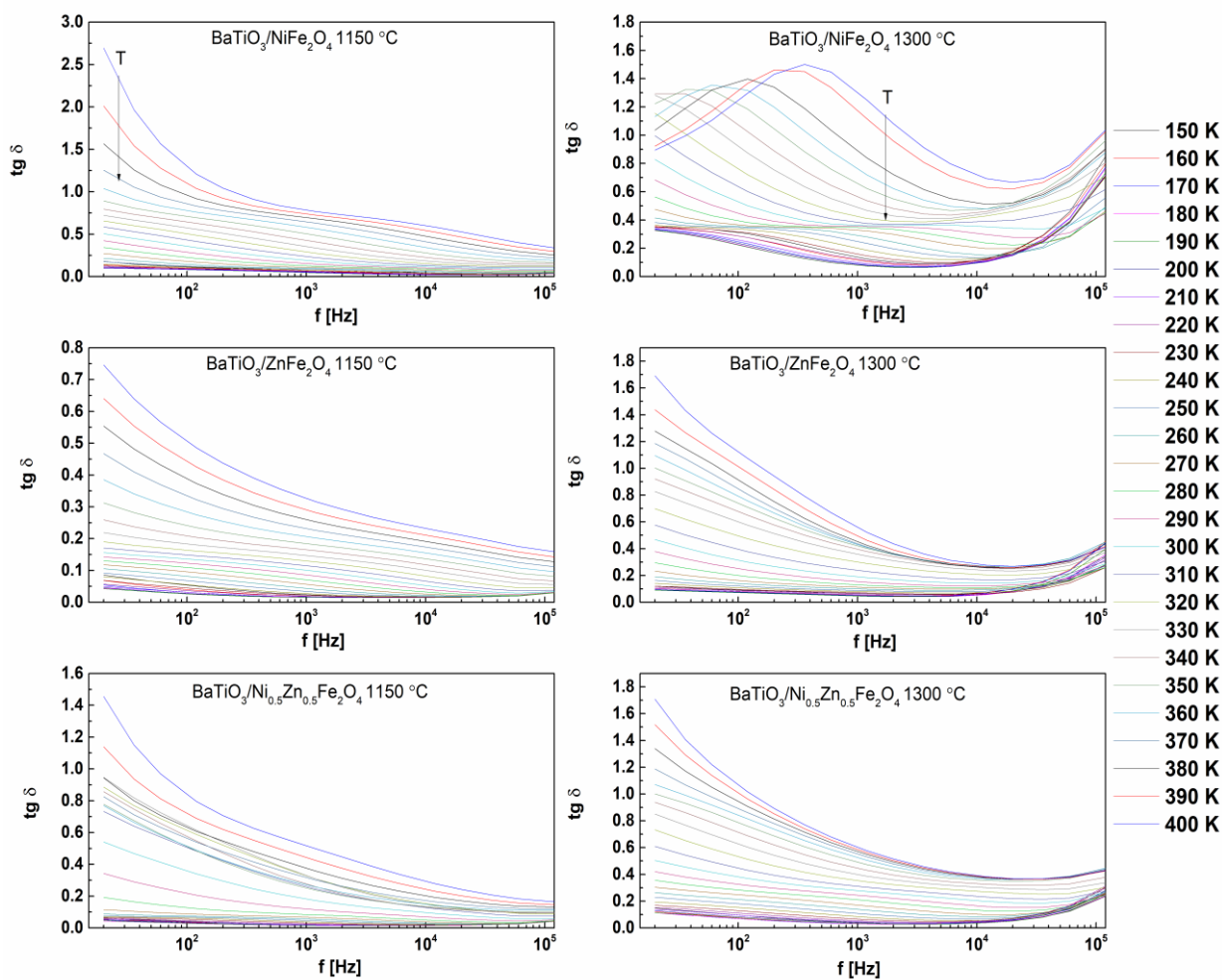
Tabela 10. Izračunate vrednosti otpornosti zrna, otpornosti na granicama zrna i pseudo-kapacitivnosti za sve sinterovane uzorke

Uzorci	R_G [Ω]	R_{GB} [Ω]	C_G [F]	C_{GB} [F]
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1150 °C	6673,40	76875,00	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1150 °C	23151,00	100580,00	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$
BaTiO ₃ /Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1150 °C	2583,60	40919,00	$8,94 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ 1300 °C	269,23	108260,00	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$
BaTiO ₃ /ZnFe ₂ O ₄ 1300 °C	53,62	92119,00	$1,65 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-8}$
BaTiO ₃ / Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ 1300 °C	90,90	127460,00	$2,26 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-8}$

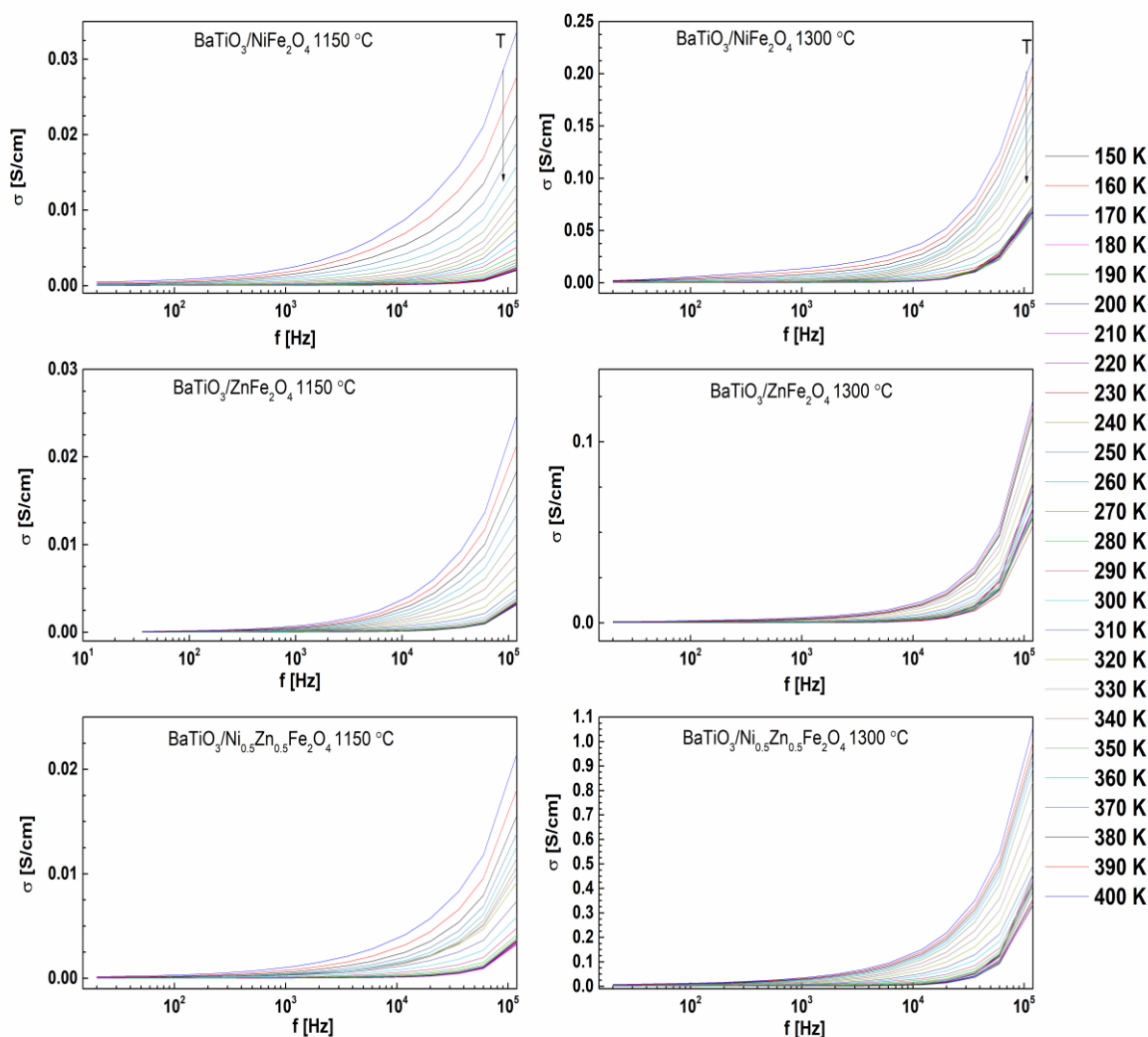
Frekventna zavisnost relativne dielektrične konstante, tangensa ugla gubitka i AC provodnosti u temperaturnom opsegu od 150 K do 400 K prikazana je na Slikama 42, 43 i 44. Kod svih uzoraka vrednost relativne dielektrične konstante opada u kontinuitetu uz pojavu platoa pri visokim frekvencijama, Slika 42. Porast vrednosti relativne dielektrične konstante u niskofrekventnom opsegu sa porastom temperature može biti povezana sa nehomogenom provodnošću nanoferitnih faza [225,226]. Vrednosti tangensa ugla gubitka za uzorke sinterovane na 1150 °C tipične su za kompozite kod kojih je prisutna nehomogena provodnost. Porast vrednosti tangensa ugla gubitka kod uzoraka sinterovanih na 1300 °C uzrokuju strukturni defekti koji uključuju kiseonične vakancije i faznu transformaciju BaTiO₃ iz *P4mm* u *P4/mmm* centrosimetričnu prostornu grupu, Slika 43. AC provodnost naglo raste na oko 10⁴ Hz [227]. Ovakvo ponašanje dovodi se u vezu sa različitim procesima koji uključuju translacione ili kratkodometne polaronske prenose na niskim frekvencijama i lokalizovana kretanja nosioca naelektrisanja unutar zrna na višim frekvencijama [222].



Slika 42. Relativna dielektrična konstanta u funkciji frekvencije na temperaturama od 150 K do 400 K



Slika 43. Tangens ugla gubitka u funkciji frekvencije na temperaturama od 150 K do 400 K

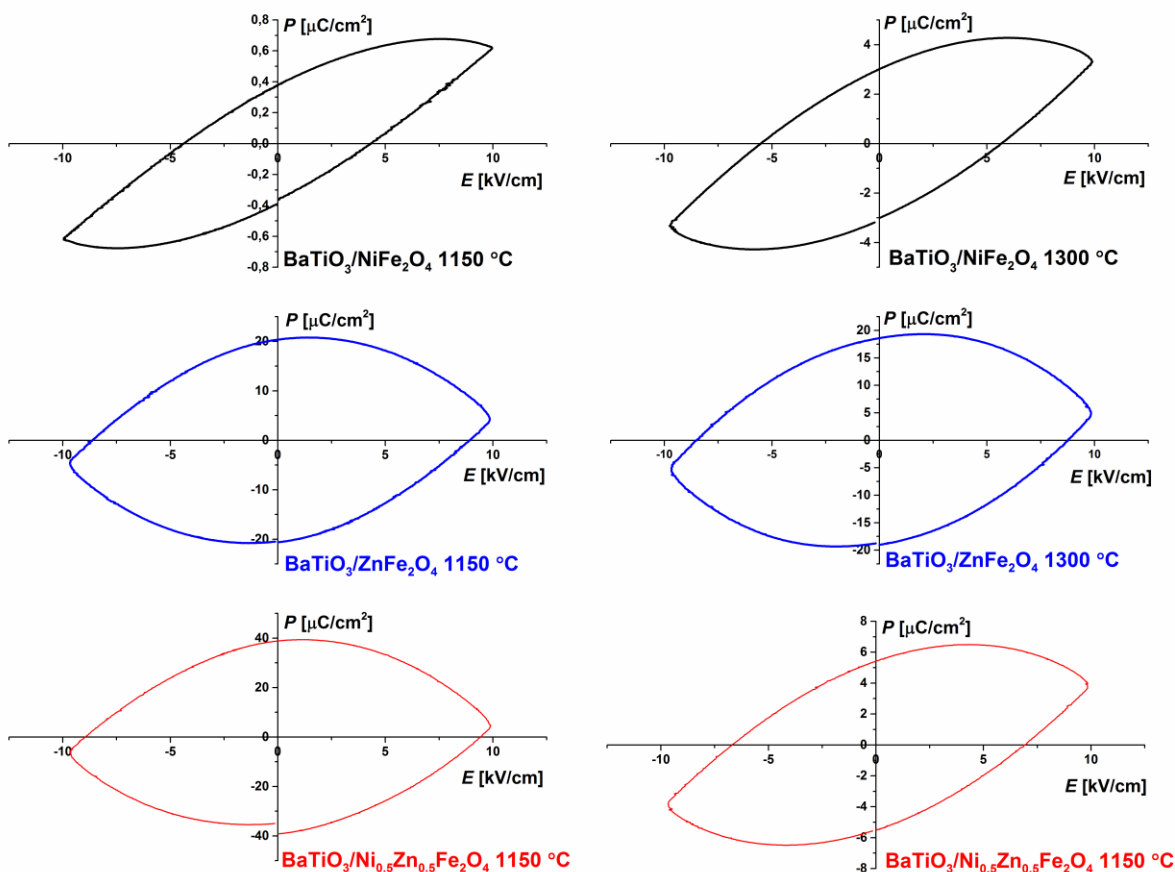


Slika 44. AC provodnost u funkciji frekvencije na temperaturama od 150 K do 400 K

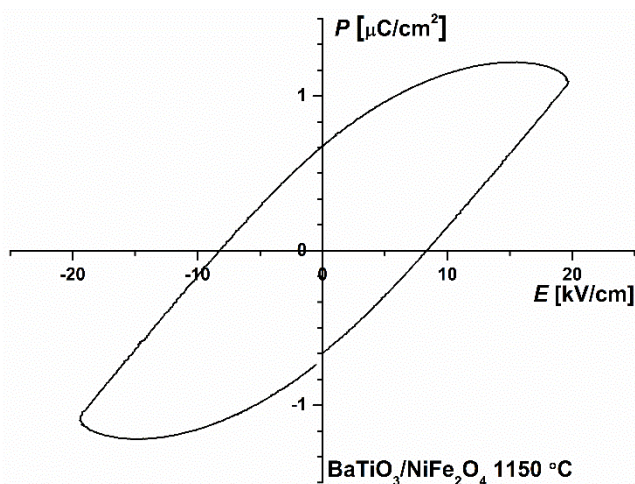
4.3.5. Feroelektrična merenja

Nelinearna P - E zavisnost na histerezisnim petljama (Slika 45) je karakteristična za ovakav tip feroelektričnih kompozita. Kod ovih kompozita nehomogenost u strukturi dovodi do nekarakterističnog izgleda feroelektričnih histerezisa. Nehomogenost strukture potiče od velikog udela spinelne faze u zrno/obloga strukturama kao i od lokalizovanih feritnih faza. Uzimajući u obzir da su prisustvo konduktivnih oksidnih faza kao i Maksvel-Vagnerova polarizacija značajno uticali na nestandardan izgled feroelektričnih histerezisa, odstupanje od ponašanja tipičnog za klasične feroelektrike može poticati od formiranih zrno/obloga struktura gde su čestice BaTiO_3 obložene feritnim aglomeratima. Iz tog razloga je vrlo teško razmatrati saturacionu polarizaciju i koercitivno polje [214]. Histerezisna petlja $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterovanog na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ pri jačini polja od 20 kV/cm prikazana je zasebno na Slici 46, s obzirom na činjenicu da je najsličnija tipičnom histerezisu feroelektrika. Udeo tetragonalne necentrosimetrične BaTiO_3 (P_4mm) faze u ovom kompozitu je najveći u poređenju sa ostalim sinterovanim uzorcima (77(2) %), dok je udeo provodnih oksidnih faza veoma nizak, Tabela 8. Što je veći udeo ove faze, to je manja vrednost koercitivnog polja. S druge strane, velika količina provodnih oksidnih faza u slučaju $\text{BaTiO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ kompozita sinterovanih na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ u velikoj meri je uticala na deformaciju feroelektričnih histerezisnih petlji. Izgled feroelektričnog histerezisa $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterovanog

na 1300 °C značajno odstupa od izgleda histereziisa za analogni uzorak sinterovan na nižoj temperaturi usled fazne transformacije BaTiO₃ iz P_{4mm} u centrosimetričnu P_{4/mmm} prostornu grupu. Kod ovog uzorka pronađen je i najveći udeo BaTiO₃ (P_{4/mmm}) faze, pa su feroelektrična svojstva narušena. S druge strane, u slučaju BaTiO₃/Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sinterovanog na 1300 °C, količina provodnih faza je značajno redukovana, pa je i izgled histereziisa bolji.

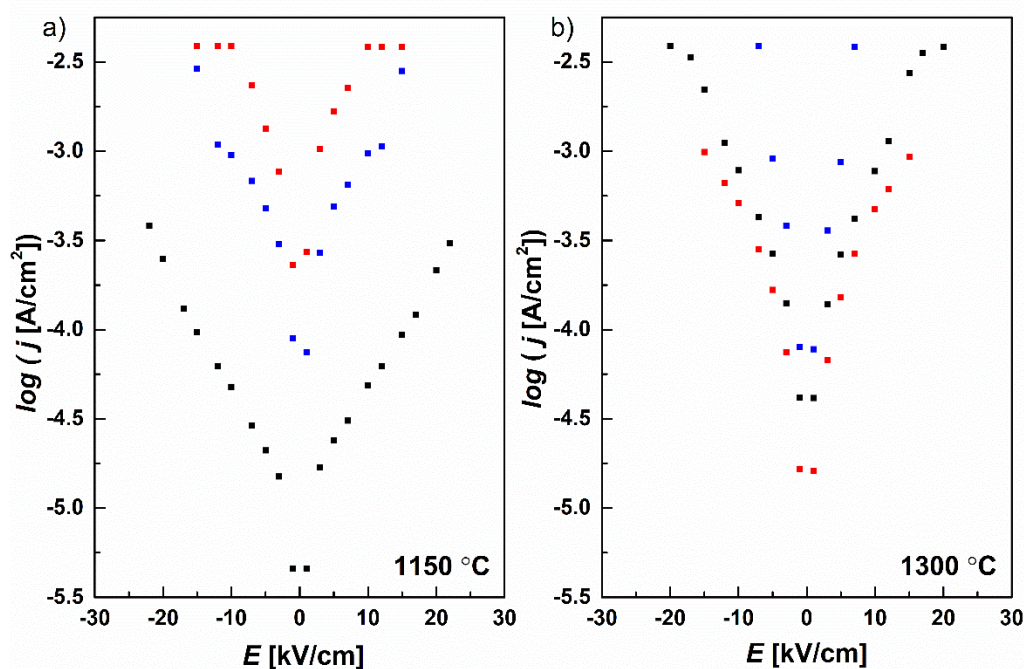


Slika 45. Električni histereziisi sinterovanih kompozita snimljeni na fiksnoj frekvenciji od 100 Hz pri električnom polju od 10 kV/cm

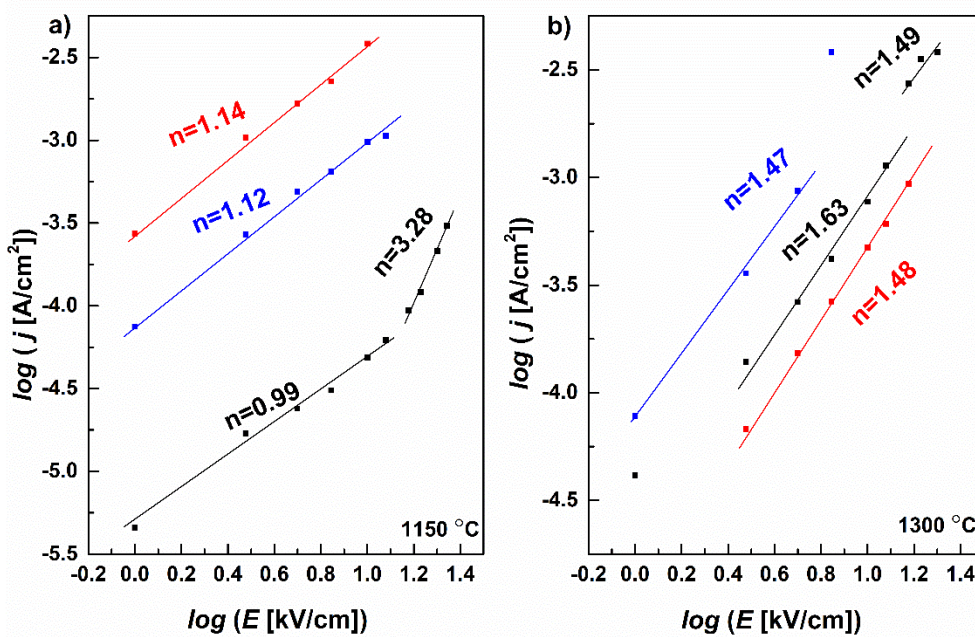


Slika 46. Histerezis BaTiO₃/NiFe₂O₄ sinterovanog na 1150 °C na polju od 20 kV/cm

Gustine struje curenja (j) u funkciji statičnog električnog polja (E) na semi-logaritamskoj i logaritamskoj skali date su na Slikama 47 i 48. Najveća vrednost struje curenja uočena je kod $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterovanog na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ usled najvećeg udela provodnih oksidnih faza, Slika 47 i Tabela 8. Ovakav rezultat u skladu je sa dielektričnim merenjima (Slika 39b) gde je uočen značajan dielektrični gubitak na 900 Hz. Najmanja vrednost struje curenja uočena je kod uzorka sa najvećim udelom BaTiO_3 (P_4mm) faze ($\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterovan na $1150\text{ }^\circ\text{C}$). Struja curenja značajno je redukovana kod $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterovanog na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ u poređenju sa njegovim analogom jer je kod ovog kompozita veća temperatura sinterovanja dovela do smanjenja količine provodnih oksidnih faza. Potrebno je istaći i da opseg primenjenih električnih polja nije bio isti za sve uzorke usled različitog faznog sastava i strukturne nehomogenosti. Pored toga, kod ovakvih eksperimenata efektivno rastojanje između elektroda može da varira, što može uzrokovati električni proboj, a to komplikuje dalju interpretaciju rezultata. Iz tog razloga, provodnost bazirana na 4 mehanizma opisana u poglavlju 4.2.4. je vrlo teška za interpretaciju kod ovakvih sistema. U svakom slučaju prisustvo mehanizma Omske provodnosti je neupitno u svim slučajevima.



Slika 47. Struja curenja sinterovanih kompozita ($\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ – crna, $\text{BaTiO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ – plava i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – crvena) prikazana semilogaritamski



Slika 48. Struja curenja sinterovanih kompozita ($\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ – crna, $\text{BaTiO}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ – plava i $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – crvena) prikazana logaritamski

4.3.6. Zaključak

Cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje uticaja hemijskog i faznog sastava, kao i temperature sinterovanja na električna svojstva $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5, 1$) kompozitnih keramika. Stoga su NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , i $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ *in situ* sintetisani iz acetalacetatnih kompleksa metodom termalne dekompozicije na komercijalno dostupnom BaTiO_3 i dalje sinterovani na 1150 °C i 1300 °C. Fazni sastav i morfologija značajno utiču na električna svojstva materijala. XRPD i SEM analize detaljno su izvedene. Kod nesinterovanih uzoraka dominantne su spinelna i perovskitna faza, dok se kod sinterovanih uzoraka u različitom procentualnom udelu javlja i faza slična barioferitu. Iako finalni stadijum sinterovanja nije postignut, značajno bolji efekat sinterovanja primećuje se na 1300 °C. Ustanovljeno je da električna i magnetna svojstva dobijenih kompozita veoma zavise od faznog sastava i udela kao i od homogenosti u strukturi. Može se primetiti da je u odnosu na sisteme opisane u poglavlju 4.2. interpretacija rezultata istih merenja značajno drugačija. U ovoj grupi uzoraka negativan uticaj efekata kao što su udeo provodnih faza i nehomogenost strukture znatno je izraženiji. To može biti objašnjeno dosta složenijim faznim sastavom u odnosu na onaj prisutan u $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sistemima (Tabela 5), drugačijom morfologijom dobijenih kompozita, kao i drugačijom pokrivenošću titanatne površine feritnom fazom (Slike 26, 27 i 28).

5. ZAKLJUČAK

Predmet, kao i glavni cilj istraživanja ove doktorske disertacije bila je opsežna studija uticaja preparativnih sintetskih metoda i procesa kao što su funkcionalizacija i sinterovanje na magnetna i električna svojstva materijala na bazi spinelnih oksida. Samo istraživanje razvijalo se u dva smera. Prvi je pratio uticaj metoda sinteze i funkcionalizacije skrobom na magnetna svojstva nanočestičnih kobalt-ferita, dok je drugi bio posvećen električnim svojstvima multiferoičnih kompozita na bazi barijum-titanat/ferit struktura.

Kako bi se pratio uticaj metode sinteze i procesa funkcionalizacije skrobom, nanočestice CoFe_2O_4 sintetisane su metodom koprecipitacije, mehanohemijski, metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom, metodom mikroemulzije i mikrotalasno potpomognutim hidrotermalnim metodom. Utvrđeno je prisustvo čistih spinelnih faza bez obzira na primenjeni sintetski put, uz značajan efekat aglomeracije. Oblaganje sintetisanih kobalt-ferita je uspešno izvedeno i ustanovljeno je da u zavisnosti od odabira sinteze količina skrobne obloge varira. Zanimljivo je istaći kako je uticaj ultrazvuka prilikom procesa oblaganja skrobom doveo do neočekivano većih vrednosti magnetizacije kod funkcionalizovanih uzoraka CoFe_2O_4 pripremljenih metodom koprecipitacije i metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom zahvaljujući mehanizmu Osvaldovog zrenja, odgovornom za porast dijametra većih čestica na račun manjih. Imajući rezultate magnetnih merenja u vidu i u želji za potencijalnom primenom skrobom obloženih CoFe_2O_4 nanočestica kao MRT kontrastnih sredstava, posebna pažnja je obraćena ne već uočen efekat aglomeracije koja ovu primenu može ometati. Promenom transmitancije prilikom ozračivanja uzorka laserom tačno određene i pažljivo odabrane talasne dužine, praćen je efekat taloženja i aglomeracije skrobom obloženih čestica u formi ferrofluida. Izraženiji efekat aglomeracije uočen je kod uzoraka pripremljenih metodom koprecipitacije i metodom koprecipitacije potpomognute ultrazvukom. Dobijeni rezultati ukazuju da je u cilju primene skrobom obloženih CoFe_2O_4 nanočestica kao MRT kontrastnih agenasa, bolje prilikom sinteze birati mikrotalasno potpomognuti hidrotermalni metod, mehanohemijski metod i metod mikroemulzije. Potrebno je obratiti pažnju i na primenu ultrazvuka prilikom oblaganja skrobom. Detaljna optimizacija procesa oblaganja neophodna je u cilju postizanja potpune i homogene raspodele skrobne obloge na površini nanočestice kako bi ovi sistemi zadovoljili sve standarde za uspešnu primenu u dijagnostici malignih oboljenja.

U cilju razvoja funkcionalnih magnetoelektrika optimalnih performansi, spinelni feriti su *in situ* sintetisani na površini barijum-titanata. Prvu grupu uzoraka činili su kompoziti na bazi CoFe_2O_4 sintetisani metodama termalne dekompozicije, koprecipitacije i mikroemulzije sa ciljem praćenja uticaja sinteze na dielektrična i feroelektrična svojstva. Druga grupa uzoraka obuhvatala je $\text{BaTiO}_3/\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,5$ i 1) kompozite u svrhu praćenja uticaja hemijskog sastava i spinelne strukture na funkcionalna svojstva. Kod obe grupe uzoraka paralelno je posmatran i uticaj sinterovanja izborom dve različite temperature. Nakon sinterovanja pored spinelne i perovskitne faze uočeno je i prisustvo faze slične barioferitu bez obzira na ispitivanu grupu uzorka. Odnosi faza varirali su u zavisnosti od tipa uzorka. Izabrane temperature nisu bile dovoljne za postizanje finalnog stadijuma sinterovanja iako je sam proces znatno intenzivniji na višoj temperaturi. Ovakvi kompoziti pokazali su optimalna dielektrična svojstva u opsegu niskih i srednjih frekvencija. Odnos perovskitne i spinelne faze igrao je najznačajniju ulogu u postizanju optimalnih električnih svojstava, to jest, uzorci kod kojih je pronađen najmanji udeo provodne spinelne faze pokazali su bolje performanse, kao što su veća stabilnost u širokofrekventnom opsegu i zadovoljavajući oblik električnog histerezisa uz manje struje curenja. Na osnovu ovih kriterijuma u prvoj grupi ispitivanih uzoraka treba izdvojiti $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ kompozit sintetisan metodom termalne dekompozicije, a sinterovan na $1300\text{ }^\circ\text{C}$. U drugoj grupi najbolja svojstva dobijena su za $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ sinterovan na $1150\text{ }^\circ\text{C}$, mada treba imati u vidu da je kod ove grupe uzoraka negativan uticaj faktora kao što su količina provodnih faza

i nehomogenost strukture više izražen. S obzirom na značajnu ulogu faznog sastava na funkcionalna svojstva, predmet budućih istraživanja baziraće se na njegovoj promeni. Promena faznog sastava biće izvedena variranjem stehiometrijskog odnosa početnih faza prilikom sinteze. Rezultati ovih studija ne samo da ukazuju na to koje materijale treba uključiti prilikom detaljnih magnetoelektričnih istraživanja sa ciljem njihove potencijalne primene kao neurotransmitera nove generacije, već je utvrđeno i da feroelektrična merenja mogu poslužiti kao dobra skrining (screening) metoda pri odabiru kompozitnih materijala za opsežnija istraživanja multiferoičnih svojstava.

Pronalaženje materijala sa optimalnim strukturnim i funkcionalnim svojstvima ne predstavlja ni malo lak zadatak. Treba istaći da sistemi ispitani u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju biokompatibilne materijale sa zanemarljivom toksičnošću što je preduslov za njihovu dalju primenu u medicini. Očekuje se da će rezultati ovog pionirskog istraživanja predstavljati osnov pri otvaranju novih poglavlja biomedicinske primene ovakvih sistema kao potpora sistematskom pristupu racionalnog dizajna novih, funkcionalnih materijala na bazi spinelnih oksida.

6. LITERATURA

- [1] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592. doi:10.1039/B502142C.
- [2] A. Tomitaka, T. Koshi, S. Hatsugai, T. Yamada, Y. Takemura, Magnetic characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for biomedical application, *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 1398–1403. doi:10.1016/j.jmmm.2010.11.054.
- [3] M.P. Marszałł, Application of Magnetic Nanoparticles in Pharmaceutical Sciences, *Pharm. Res.* 28 (2011) 480–483. doi:10.1007/s11095-010-0284-6.
- [4] K. Zhou, X. Zhou, J. Liu, Z. Huang, Application of magnetic nanoparticles in petroleum industry: A review, *J. Pet. Sci. Eng.* 188 (2020) 106943. doi:10.1016/j.petrol.2020.106943.
- [5] J.H. Jang, H.B. Lim, Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles, *Microchem. J.* 94 (2010) 148–158. doi:10.1016/j.microc.2009.10.011.
- [6] T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, H. Iida, Synthesis of magnetic nanoparticles and their application to bioassays, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 593–600. doi:10.1007/s00216-005-0255-7.
- [7] L. Gloag, M. Mehdipour, D. Chen, R.D. Tilley, J.J. Gooding, Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles for Sensing, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1904385. doi:10.1002/adma.201904385.
- [8] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, Medical application of functionalized magnetic nanoparticles, *J. Biosci. Bioeng.* 100 (2005) 1–11. doi:10.1263/jbb.100.1.
- [9] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244. doi:10.1002/anie.200602866.
- [10] K. Zhu, Y. Ju, J. Xu, Z. Yang, S. Gao, Y. Hou, Magnetic Nanomaterials: Chemical Design, Synthesis, and Potential Applications, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 404–413. doi:10.1021/acs.accounts.7b00407.
- [11] M. Kurian, S. Thankachan, Structural diversity and applications of spinel ferrite core - Shell nanostructures- A review, *Open Ceram.* 8 (2021) 100179. doi:10.1016/j.oceram.2021.100179.
- [12] T. Tatarchuk, M. Bououdina, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications, in: O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), *Nanophysics, Nanomater. Interface Stud. Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 305–325.
- [13] W.S. Galvão, D.M.A. Neto, R.M. Freire, P.B.A. Fehined, Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: A review of synthesis and biomedical applications, *Solid State Phenom.* 241 (2016) 139–176. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.
- [14] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 6 (2021) 100145. doi:10.1016/j.apsadv.2021.100145.
- [15] V. Marni, M.S. Angotzi, C. Cara, C. Cannas, Liquid Phase Synthesis of Nanostructured Spinel Ferrites—A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 4857–4887. doi:10.1166/jnn.2019.16808.

- [16] A. Sutka, G. Mezinskis, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials, *Front. Mater. Sci.* 6 (2012) 128–141. doi:10.1007/s11706-012-0167-3.
- [17] H. Qin, Y. He, P. Xu, D. Huang, Z. Wang, H. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Q. Tian, C. Wang, Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field, *Adv. Colloid Interface Sci.* 294 (2021) 102486. doi:10.1016/j.cis.2021.102486.
- [18] S. Amiri, H. Shokrollahi, The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1–8. doi:10.1016/j.msec.2012.09.003.
- [19] S.Y. Srinivasan, K.M. Paknikar, D. Bodas, V. Gajbhiye, Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology, *Nanomedicine.* 13 (2018) 1221–1238. doi:10.2217/nnm-2017-0379.
- [20] C.C. Berry, Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 224003. doi:10.1088/0022-3727/42/22/224003.
- [21] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun, Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2729–2742. doi:10.1002/adma.201000260.
- [22] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) 1–37. doi:10.1007/BF03245856.
- [23] P.P. Waifalkar, S.B. Parit, A.D. Chougale, S.C. Sahoo, P.S. Patil, P.B. Patil, Immobilization of invertase on chitosan coated γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles to facilitate magnetic separation, *J. Colloid Interface Sci.* 482 (2016) 159–164. doi:10.1016/j.jcis.2016.07.082.
- [24] B. Prill, S. Yusan, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles functionalized with different starch types, *Part. Sci. Technol.* 40 (2022) 521–530. doi:10.1080/02726351.2021.1967536.
- [25] M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet, R. Coustel, Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties, *J. Solid State Chem.* 277 (2019) 587–593. doi:10.1016/j.jssc.2019.06.033.
- [26] J.-S. Jiang, Z.-F. Gan, Y. Yang, B. Du, M. Qian, P. Zhang, A novel magnetic fluid based on starch-coated magnetite nanoparticles functionalized with homing peptide, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 1321–1330. doi:10.1007/s11051-008-9534-5.
- [27] D. Bhattacharya, M. Das, D. Mishra, I. Banerjee, S.K. Sahu, T.K. Maiti, P. Pramanik, Folate receptor targeted, carboxymethyl chitosan functionalized iron oxide nanoparticles: a novel ultradispersed nanoconjugates for bimodal imaging, *Nanoscale.* 3 (2011) 1653–1662. doi:10.1039/C0NR00821D.
- [28] F. Assa, H. Jafarizadeh-Malmiri, H. Ajamein, H. Vaghari, N. Anarjan, O. Ahmadi, A. Berenjhan, Chitosan magnetic nanoparticles for drug delivery systems, *Crit. Rev. Biotechnol.* 37 (2017) 492–509. doi:10.1080/07388551.2016.1185389.
- [29] X. Zhang, H. Niu, Y. Pan, Y. Shi, Y. Cai, Chitosan-Coated Octadecyl-Functionalized Magnetite Nanoparticles: Preparation and Application in Extraction of Trace Pollutants from Environmental Water Samples, *Anal. Chem.* 82 (2010) 2363–2371. doi:10.1021/ac902589t.
- [30] G. Hojnik Podrepšek, Ž. Knez, M. Leitgeb, Development of Chitosan Functionalized Magnetic

- Nanoparticles with Bioactive Compounds, *Nanomaterials*. 10 (2020). doi:10.3390/nano10101913.
- [31] G. Liu, R.Y. Hong, L. Guo, Y.G. Li, H.Z. Li, Preparation, characterization and MRI application of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6711–6717. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.110.
- [32] M.L. Mojica Piscioti, E. Lima Jr., M. Vasquez Mansilla, V.E. Tognoli, H.E. Troiani, A.A. Pasa, T.B. Creczynski-Pasa, A.H. Silva, P. Gurman, L. Colombo, G.F. Goya, A. Lamagna, R.D. Zysler, In vitro and in vivo experiments with iron oxide nanoparticles functionalized with dextran or polyethylene glycol for medical applications: Magnetic targeting, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 102 (2014) 860–868. doi:10.1002/jbm.b.33068.
- [33] S. Jauhar, J. Kaur, A. Goyal, S. Singhal, Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 97694–97719. doi:10.1039/C6RA21224G.
- [34] N.A. Spaldin, R. Ramesh, Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nat. Mater.* 18 (2019) 203–212. doi:10.1038/s41563-018-0275-2.
- [35] N.A. Spaldin, M. Fiebig, The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics, *Science* (80-.). 309 (2005) 391–392. doi:10.1126/science.1113357.
- [36] J.-M. Hu, T. Nan, N.X. Sun, L.-Q. Chen, Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications, *MRS Bull.* 40 (2015) 728–735. doi:10.1557/mrs.2015.195.
- [37] R. Gupta, R.K. Kotnala, A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 12710–12737. doi:10.1007/s10853-022-07377-4.
- [38] Y.-H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic, *Nat. Mater.* 7 (2008) 478–482. doi:10.1038/nmat2184.
- [39] M. Bichurin, V. Petrov, S. Priya, A. Bhalla, Multiferroic Magnetoelectric Composites and Their Applications, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2012 (2012) 129794. doi:10.1155/2012/129794.
- [40] N. Ortega, A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar, Multifunctional magnetoelectric materials for device applications, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 504002. doi:10.1088/0953-8984/27/50/504002.
- [41] H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu, Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications, *Actuators.* 5 (2016). doi:10.3390/act5010009.
- [42] R. Guduru, P. Liang, J. Hong, A. Rodzinski, A. Hadjikhani, J. Horstmyer, E. Levister, S. Khizroev, Magnetoelectric ‘spin’ on stimulating the brain, *Nanomedicine.* 10 (2015) 2051–2061. doi:10.2217/nnm.15.52.
- [43] S. Kopyl, R. Surmenev, M. Surmeneva, Y. Fetisov, A. Kholkin, Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine– a review, *Mater. Today Bio.* 12 (2021) 100149. doi:10.1016/j.mtbio.2021.100149.
- [44] D. Dominguez-Paredes, A. Jahanshahi, K.L. Kozielski, Translational considerations for the design of untethered nanomaterials in human neural stimulation, *Brain Stimul.* 14 (2021)

1285–1297. doi:10.1016/j.brs.2021.08.001.

- [45] M. Zaeimbashi, H. Lin, C. Dong, X. Liang, M. Nasrollahpour, H. Chen, N. Sun, A. Matyushov, Y. He, X. Wang, C. Tu, Y. Wei, Y. Zhang, S.S. Cash, M. Onabajo, A. Shrivastava, N. Sun, NanoNeuroRFID: A Wireless Implantable Device Based on Magnetoelectric Antennas, *IEEE J. Electromagn. RF Microwaves Med. Biol.* 3 (2019) 206–215. doi:10.1109/JERM.2019.2903930.
- [46] E. Hoque Apu, M. Nafiujjaman, S. Sandeep, A. V Makela, A. Khaleghi, S. Vainio, C.H. Contag, J. Li, I. Balasingham, T. Kim, N. Ashammakhi, Biomedical applications of multifunctional magnetoelectric nanoparticles, *Mater. Chem. Front.* 6 (2022) 1368–1390. doi:10.1039/D2QM00093H.
- [47] S. Fiocchi, E. Chiamello, A. Marrella, M. Bonato, M. Parazzini, P. Ravazzani, Modelling of magnetoelectric nanoparticles for non-invasive brain stimulation: a computational study, *J. Neural Eng.* 19 (2022) 56020. doi:10.1088/1741-2552/ac9085.
- [48] R. Ramesh, N.A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nat. Mater.* 6 (2007) 21–29. doi:10.1038/nmat1805.
- [49] B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, X. Zhao, Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 65003. doi:10.1088/0022-3727/41/6/065003.
- [50] S. Das, A. Mitra, S. Sadhukhan, A. Das, S. Chatterjee, P.K. Chakrabarti, Spin reorientation behavior and enhanced multiferroic properties of co-doped YFeO₃ towards a monophasic multiferroic ceramic Co_{0.05}Y_{0.95}Fe_{0.95}Ti_{0.05}O₃, *Adv. Powder Technol.* 33 (2022) 103622. doi:10.1016/j.appt.2022.103622.
- [51] S.K. Pradhan, B.K. Roul, Improvement of multiferroic and leakage property in monophasic BiFeO₃, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 3313–3317. doi:10.1016/j.physb.2011.05.049.
- [52] J.S. Andrew, J.D. Starr, M.A.K. Budi, Prospects for nanostructured multiferroic composite materials, *Scr. Mater.* 74 (2014) 38–43. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.09.023.
- [53] C.W. Nan, Y. Lin, J.H. Huang, Magnetoelectricity of Multiferroic Composites, *Ferroelectrics.* 280 (2002) 153–163. doi:10.1080/713716549.
- [54] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 31101. doi:10.1063/1.2836410.
- [55] M.A. Nazir, M. Ul-Islam, I. Ali, H. Ali, B. Ahmad, S.M. Ramay, N. Raza, M.F. Ehsan, M.N. Ashiq, Structural, Electrical, and Dielectric Properties of Multiferroic–Spinel Ferrite Composites, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1065–1072. doi:10.1007/s11664-015-4286-3.
- [56] J.S. Bangruwa, S. Kumar, A. Chauhan, P. Kumar, V. Verma, Modified Magnetic and Electrical Properties of Perovskite-Spinel Multiferroic Composites, *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 2559–2569. doi:10.1007/s10948-018-4986-z.
- [57] P. Pahuja, R. Sharma, C. Prakash, R.P. Tandon, Synthesis and characterization of Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄–Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃ multiferroic composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9435–9445. doi:10.1016/j.ceramint.2013.05.061.
- [58] S. Pachari, S.K. Pratihari, B.B. Nayak, Microstructure driven magnetodielectric behavior in ex-situ combustion derived BaTiO₃-ferrite multiferroic composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 505

(2020) 166741. doi:10.1016/j.jmmm.2020.166741.

- [59] A. Jain, Y.G. Wang, N. Wang, Y. Li, F.L. Wang, Emergence of ferrimagnetism along with magnetoelectric coupling in $\text{Ba}_{0.83}\text{Sr}_{0.07}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ multiferroic composites, *J. Alloys Compd.* 818 (2020) 152838. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152838.
- [60] D. V Karpinsky, R.C. Pullar, Y.K. Fetisov, K.E. Kamentsev, A.L. Kholkin, Local probing of magnetoelectric coupling in multiferroic composites of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 , *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 42012. doi:10.1063/1.3474967.
- [61] Y. Liu, P. Zhou, J. Fu, M. Iyengar, N. Liu, P. Du, Y. Xiong, V. Moiseienko, W. Zhang, J. Zhang, Z. Ma, Y. Qi, V. Novosad, T. Zhou, D. Filippov, T. Zhang, M.E. Page, G. Srinivasan, Strain-mediated magneto-electric interactions in hexagonal ferrite and ferroelectric coaxial nanofibers, *MRS Commun.* 10 (2020) 230–241. doi:10.1557/mrc.2020.30.
- [62] D. V Karpinsky, E.K. Selezneva, I. Bdikin, F. Figueiras, K.E. Kamentsev, Y. Fetisov, R.C. Pullar, J. Krebbs, N.M. Alford, A.L. Kholkin, Development of Novel Multiferroic Composites Based on BaTiO_3 and Hexagonal Ferrites, *MRS Proc.* 1161 (2009) 1106–1161. doi:DOI: 10.1557/PROC-1161-I01-06.
- [63] X. Guo, Y.K. Zou, K.K. Li, Q. Chen, H. Jiang, Formation of multiferroic thin-film heterostructure (BiAl:YIG/La:PMNT) via a wet chemical process, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2125–2129. doi:DOI: 10.1557/jmr.2007.0266.
- [64] X. Yang, Y. Gao, J. Wu, Z. Zhou, S. Beguhn, T. Nan, N.X. Sun, Voltage Tunable Multiferroic Phase Shifter With YIG/PMN-PT Heterostructure, *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* 24 (2014) 191–193. doi:10.1109/LMWC.2013.2292924.
- [65] J. Saini, A. Sharma, M. Sharma, B.K. Kuanr, Yttrium iron garnet (YIG)/barium titanate (BTO) an engineered multiferroic nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 879 (2021) 160422. doi:10.1016/j.jallcom.2021.160422.
- [66] M. Etier, Y. Gao, V. V. Shvartsman, A. Elsukova, J. Landers, H. Wende, D.C. Lupascu, Cobalt ferrite/barium titanate core/shell nanoparticles, *Ferroelectrics.* 438 (2012) 115–122. doi:10.1080/00150193.2012.743773.
- [67] G. Schileo, A. Feteira, I.M. Reaney, P. Postolache, L. Mitoseriu, K. Reichmann, Characterization of Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites Prepared by Sol-Gel and Coprecipitation Methods, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 11 (2014) 457–467. doi:10.1111/ijac.12244.
- [68] V. Corral-Flores, D. Bueno-Baqués, R.F. Ziolo, Synthesis and characterization of novel CoFe_2O_4 - BaTiO_3 multiferroic core-shell-type nanostructures, *Acta Mater.* 58 (2010) 764–769. doi:10.1016/j.actamat.2009.09.054.
- [69] M. Etier, C. Schmitz-Antoniak, S. Salamon, H. Trivedi, Y. Gao, A. Nazrabi, J. Landers, D. Gautam, M. Winterer, D. Schmitz, H. Wende, V. V Shvartsman, D.C. Lupascu, Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite–barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes, *Acta Mater.* 90 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.actamat.2015.02.032.
- [70] G. Liu, C.-W. Nan, N. Cai, Y. Lin, Calculations of giant magnetoelectric effect in multiferroic composites of rare-earth-iron alloys and PZT by finite element method, *Int. J. Solids Struct.* 41 (2004) 4423–4434. doi:10.1016/j.ijsolstr.2004.03.022.
- [71] C. Pettiford, J. Lou, L. Russell, N.X. Sun, Strong magnetoelectric coupling at microwave

- frequencies in metallic magnetic film/lead zirconate titanate multiferroic composites, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 122506. doi:10.1063/1.2902316.
- [72] J.A. Bartkowska, The magnetoelectric coupling effect in multiferroic composites based on PZT–ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 703–706. doi:10.1016/j.jmmm.2014.09.022.
- [73] A.A. Amirov, V. V Rodionov, I.A. Starkov, A.S. Starkov, A.M. Aliev, Magneto-electric coupling in Fe₄₈Rh₅₂-PZT multiferroic composite, *J. Magn. Magn. Mater.* 470 (2019) 77–80. doi:10.1016/j.jmmm.2018.02.064.
- [74] R.P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.C. Chaudhari, V.L. Mathe, S.A. Patil, Magnetolectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties, *Pramana.* 58 (2002) 1115–1124. doi:10.1007/s12043-002-0227-9.
- [75] R.P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.A. Patil, Conductivity, dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper ferrite-barium titanate composites, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 273–279. doi:10.1007/BF02720082.
- [76] M. Etier, V. V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, D.C. Lupascu, B. Raveau, The Direct and the Converse Magnetolectric Effect in Multiferroic Cobalt Ferrite–Barium Titanate Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3623–3631. doi:10.1111/jace.14362.
- [77] J.A. Matutes-Aquino, M.E. Botello-Zubiate, V. Corral-Flores, J.D.E. Frutos, F. Cebollada, E. Menéndez, F.J. Jiménez, A.M. González, Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite-Barium Titanate Ceramic Composites, *Integr. Ferroelectr.* 101 (2008) 22–28. doi:10.1080/10584580802451397.
- [78] S. Mahalakshmi, S. Swetha, S. Nithiyatham, R. Jayasri, K. Santhi, Magnetic and Dielectric Study of Ceramic Nanocomposite Nickel Ferrite and Barium Titanate Compounds, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 10 (2021) 111003. doi:10.1149/2162-8777/ac3446.
- [79] D.S. Mathew, R.-S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 51–65. doi:10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [80] Wikimedia Commons contributors, File:Hysteresis-from-unmagnetised-state.svg, Wikimedia Commons, Free Media Repos. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Hysteresis-from-unmagnetised-state.svg&oldid=648432039>.
- [81] Wikimedia Commons contributors, File:AB₂O₄ spinel.jpg, Wikimedia Commons, Free Media Repos. https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:AB2O4_spinel.jpg&oldid=457081522.
- [82] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur, A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15740–15763. doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.287.
- [83] M.M. Počuča-Nešić, *Hemijska i mehanochemijska sinteza multiferroika na bazi itrijum-manganita*, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [84] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Mechanochemical synthesis of nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5143–5146. doi:10.1023/B:JMSC.0000039199.56155.f9.
- [85] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions, *Int. J.*

- Nanotechnol. 1 (2004) 240–263. doi:10.1504/IJNT.2004.003727.
- [86] D. Makovec, A. Košak, A. Žnidaršič, M. Drogenik, The synthesis of spinel–ferrite nanoparticles using precipitation in microemulsions for ferrofluid applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 32–35. doi:10.1016/j.jmmm.2004.11.010.
- [87] M. Vučinić-Vasić, Magnetne, strukturne i mikrostrukturne osobine nanočestičnih ferita dobijenih iz acetilacetonatnih kompleksa, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno matematički fakultet, 2006.
- [88] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari, Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 265 (2019) 29–44. doi:10.1016/j.cis.2019.01.003.
- [89] K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, T.T.I. Nkambule, B.B. Mamba, Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity, *Mater. Sci. Eng. C.* 107 (2020) 110314. doi:10.1016/j.msec.2019.110314.
- [90] P. Sharmiladevi, N. Akhtar, V. Haribabu, K. Girigoswami, S. Chattopadhyay, A. Girigoswami, Excitation Wavelength Independent Carbon-Decorated Ferrite Nanodots for Multimodal Diagnosis and Stimuli Responsive Therapy, *ACS Appl. Bio Mater.* 2 (2019) 1634–1642. doi:10.1021/acsabm.9b00039.
- [91] A.I. Autenshlyus, N.A. Brusentsov, A. Lockshin, Magnetic-sensitive dextran-ferrite immunosorbents (for diagnostic and therapy), *J. Magn. Magn. Mater.* 122 (1993) 360–363. doi:10.1016/0304-8853(93)91109-K.
- [92] C.-M. Fu, Y.-F. Wang, Y.-C. Chao, S.-H. Hung, M.-D. Yang, Directly labeling ferrite nanoparticles with Tc-99m radioisotope for diagnostic applications, *IEEE Trans. Magn.* 40 (2004) 3003–3005. doi:10.1109/TMAG.2004.834199.
- [93] H. Wu, G. Liu, X. Wang, J. Zhang, Y. Chen, J. Shi, H. Yang, H. Hu, S. Yang, Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3496–3504. doi:10.1016/j.actbio.2011.05.031.
- [94] J. Wan, X. Jiang, H. Li, K. Chen, Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13500–13505. doi:10.1039/C2JM30684K.
- [95] H.M. Joshi, Y.P. Lin, M. Aslam, P. V Prasad, E.A. Schultz-Sikma, R. Edelman, T. Meade, V.P. Dravid, Effects of Shape and Size of Cobalt Ferrite Nanostructures on Their MRI Contrast and Thermal Activation, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 17761–17767. doi:10.1021/jp905776g.
- [96] C. Bárcena, A.K. Sra, G.S. Chaubey, C. Khemtong, J.P. Liu, J. Gao, Zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents, *Chem. Commun.* (2008) 2224–2226. doi:10.1039/B801041B.
- [97] M.D. Shultz, S. Calvin, P.P. Fatouros, S.A. Morrison, E.E. Carpenter, Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007) 464–468. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.1188.
- [98] P. Appa Rao, K. Srinivasa Rao, T.R.K. Pydi Raju, G. Kapusetti, M. Choppadandi, M. Chaitanya Varma, K.H. Rao, A systematic study of cobalt-zinc ferrite nanoparticles for self-regulated magnetic hyperthermia, *J. Alloys Compd.* 794 (2019) 60–67. doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.242.

- [99] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Zanardelli, M. Fittipaldi, E. Falvo, M. Carbo, V. Shullani, L. Di Cesare Mannelli, C. Ghelardini, A.M. Ferretti, A. Ponti, C. Sangregorio, P. Ceci, A Smart Platform for Hyperthermia Application in Cancer Treatment: Cobalt-Doped Ferrite Nanoparticles Mineralized in Human Ferritin Cages, *ACS Nano*. 8 (2014) 4705–4719. doi:10.1021/nn500454n.
- [100] E. Mazario, N. Menéndez, P. Herrasti, M. Cañete, V. Connord, J. Carrey, Magnetic Hyperthermia Properties of Electrosynthesized Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 11405–11411. doi:10.1021/jp4023025.
- [101] S.W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I.-B. Shim, T.M. Kim, J. Kim, H.J. Lee, S. Zurn, C.S. Kim, Self-heating characteristics of cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2868–2870. doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.080.
- [102] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 903–915. doi:10.1016/j.jmmm.2011.10.017.
- [103] P. Pradhan, J. Giri, G. Samanta, H.D. Sarma, K.P. Mishra, J. Bellare, R. Banerjee, D. Bahadur, Comparative evaluation of heating ability and biocompatibility of different ferrite-based magnetic fluids for hyperthermia application, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 81B (2007) 12–22. doi:10.1002/jbm.b.30630.
- [104] S. Oh, J. Kim, V.T. Tran, D.K. Lee, S.R. Ahmed, J.C. Hong, J. Lee, E.Y. Park, J. Lee, Magnetic Nanozyme-Linked Immunosorbent Assay for Ultrasensitive Influenza A Virus Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 12534–12543. doi:10.1021/acsami.8b02735.
- [105] D. Bhattacharya, A. Baksi, I. Banerjee, R. Ananthkrishnan, T.K. Maiti, P. Pramanik, Development of phosphonate modified $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ mixed ferrite nanoparticles: Novel peroxidase mimetics in enzyme linked immunosorbent assay, *Talanta*. 86 (2011) 337–348. doi:10.1016/j.talanta.2011.09.026.
- [106] M. Schwalbe, K. Pachmann, K. Höffken, J.H. Clement, Improvement of the separation of tumour cells from peripheral blood cells using magnetic nanoparticles, *J. Phys. Condens. Matter*. 18 (2006) S2865–S2876. doi:10.1088/0953-8984/18/38/S22.
- [107] J.T. Kemsheadl, J. Ugelstad, Magnetic separation techniques: their application to medicine, *Mol. Cell. Biochem.* 67 (1985) 11–18. doi:10.1007/BF00220980.
- [108] J. Gallo, I. García, N. Genicio, D. Padro, S. Penadés, Specific labelling of cell populations in blood with targeted immuno-fluorescent/magnetic glyconanoparticles, *Biomaterials*. 32 (2011) 9818–9825. doi:10.1016/j.biomaterials.2011.09.010.
- [109] H.J. Kwon, K. Shin, M. Soh, H. Chang, J. Kim, J. Lee, G. Ko, B.H. Kim, D. Kim, T. Hyeon, Large-Scale Synthesis and Medical Applications of Uniform-Sized Metal Oxide Nanoparticles, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704290. doi:10.1002/adma.201704290.
- [110] S.R. Mokhosi, W. Mdlalose, A. Nhlapo, M. Singh, Advances in the Synthesis and Application of Magnetic Ferrite Nanoparticles for Cancer Therapy, *Pharmaceutics*. 14 (2022). doi:10.3390/pharmaceutics14050937.
- [111] F. Ansari, A. Sobhani, M. Salavati-Niasari, Simple sol-gel synthesis and characterization of new $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents, *J. Colloid Interface Sci.* 514 (2018) 723–732. doi:10.1016/j.jcis.2017.12.083.
- [112] F. Liu, Y. Xie, J. Duan, H. Hua, C. Yu, Y. Gao, Y. Huang, J. Pan, Y. Ling, Synthesis carbon-

- encapsulated NiZn ferrite nanocomposites by in-situ starch coating route combined with hydrogen thermal reduction, *Mater. Chem. Phys.* 158 (2015) 121–126. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.03.048.
- [113] G. Wang, D. Zhao, Y. Ma, Z. Zhang, H. Che, J. Mu, X. Zhang, Z. Zhang, Synthesis and characterization of polymer-coated manganese ferrite nanoparticles as controlled drug delivery, *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 258–263. doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.096.
- [114] P.H. Nam, L.T. Lu, P.H. Linh, D.H. Manh, L.T. Thanh Tam, N.X. Phuc, P.T. Phong, I.-J. Lee, Polymer-coated cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, characterization, and toxicity for hyperthermia applications, *New J. Chem.* 42 (2018) 14530–14541. doi:10.1039/C8NJ01701H.
- [115] M. Zahraei, M. Marciello, A. Lazaro-Carrillo, A. Villanueva, F. Herranz, M. Talelli, R. Costo, A. Monshi, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Amirnasr, B. Behdadfar, M.P. Morales, Versatile theranostics agents designed by coating ferrite nanoparticles with biocompatible polymers, *Nanotechnology.* 27 (2016). doi:10.1088/0957-4484/27/25/255702.
- [116] N.E. Kazantseva, Y.I. Bespyatykh, I. Sapurina, J. Stejskal, J. Vilčáková, P. Sáha, Magnetic materials based on manganese–zinc ferrite with surface-organized polyaniline coating, *J. Magn. Mater.* 301 (2006) 155–165. doi:10.1016/j.jmmm.2005.06.015.
- [117] L. Andjelković, M. Šuljagić, M. Lakić, D. Jeremić, P. Vulić, A.S. Nikolić, A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14163–14168. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.018.
- [118] M. Ursache-Oprisan, E. Foca-nici, A. Cirlescu, O. Caltun, D. Creanga, Oleate Coated Magnetic Cores Based on Magnetite, Zn Ferrite and Co Ferrite Nanoparticles—Preparation, Physical Characterization and Biological Impact on *Helianthus Annuus* Photosynthesis, *AIP Conf. Proc.* 1311 (2010) 425–430. doi:10.1063/1.3530050.
- [119] Y. Köseoğlu, F. Yıldız, D.K. Kim, M. Muhammed, B. Aktaş, EPR studies on Na-oleate coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Phys. Status Solidi.* 1 (2004) 3511–3515. doi:10.1002/pssc.200405493.
- [120] R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan, Co–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on magnetic properties, *Phys. B Condens. Matter.* 363 (2005) 225–231. doi:10.1016/j.physb.2005.03.025.
- [121] A. V Nagorny, Y.Y. Shlapa, M. V Avdeev, S.O. Solopan, A.G. Belous, A. V Shulenina, O.I. Ivankov, L.A. Bulavin, Structural characterization of aqueous magnetic fluids with nanomagnetite of different origin stabilized by sodium oleate, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113430. doi:10.1016/j.molliq.2020.113430.
- [122] E. Peng, E.S.G. Choo, Y. Sheng, J.M. Xue, Monodisperse transfer of superparamagnetic nanoparticles from non-polar solvent to aqueous phase, *New J. Chem.* 37 (2013) 2051–2060. doi:10.1039/C3NJ41162A.
- [123] M. Lakić, L. Andjelković, M. Šuljagić, P. Vulić, M. Perić, P. Iskrenović, I. Krstić, M.M. Kuraica, A.S. Nikolić, Optical evidence of magnetic field-induced ferrofluid aggregation: Comparison of cobalt ferrite, magnetite, and magnesium ferrite, *Opt. Mater. (Amst).* 91 (2019) 279–285. doi:10.1016/j.optmat.2019.03.031.
- [124] I. Robinson, L.D. Tung, S. Maenosono, C. Wälti, N.T.K. Thanh, Synthesis of core-shell gold coated magnetic nanoparticles and their interaction with thiolated DNA, *Nanoscale.* 2 (2010) 2624–2630. doi:10.1039/C0NR00621A.

- [125] L. Wang, H.-Y. Park, S.I.-I. Lim, M.J. Schadt, D. Mott, J. Luo, X. Wang, C.-J. Zhong, Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2629–2635. doi:10.1039/B719096D.
- [126] G.K. Kouassi, J. Irudayaraj, Magnetic and Gold-Coated Magnetic Nanoparticles as a DNA Sensor, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3234–3241. doi:10.1021/ac051621j.
- [127] S. Moraes Silva, R. Tavallaie, L. Sandiford, R.D. Tilley, J.J. Gooding, Gold coated magnetic nanoparticles: from preparation to surface modification for analytical and biomedical applications, *Chem. Commun.* 52 (2016) 7528–7540. doi:10.1039/C6CC03225G.
- [128] G.A. Sotiriou, A.M. Hirt, P.-Y. Lozach, A. Teleki, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, Hybrid, Silica-Coated, Janus-Like Plasmonic-Magnetic Nanoparticles, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1985–1992. doi:10.1021/cm200399t.
- [129] P.S. Haddad, E.L. Duarte, M.S. Baptista, G.F. Goya, C.A.P. Leite, R. Itri, Synthesis and characterization of silica-coated magnetic nanoparticles BT - Surface and Colloid Science, in: Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 232–238.
- [130] D. Van Quy, N.M. Hieu, P.T. Tra, N.H. Nam, N.H. Hai, N. Thai Son, P.T. Nghia, N.T. Van Anh, T.T. Hong, N.H. Luong, Synthesis of Silica-Coated Magnetic Nanoparticles and Application in the Detection of Pathogenic Viruses, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 603940. doi:10.1155/2013/603940.
- [131] J.-L. Gong, Y. Liang, Y. Huang, J.-W. Chen, J.-H. Jiang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, Ag/SiO₂ core-shell nanoparticle-based surface-enhanced Raman probes for immunoassay of cancer marker using silica-coated magnetic nanoparticles as separation tools, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 1501–1507. doi:10.1016/j.bios.2006.07.004.
- [132] O. Bomati-Miguel, Y. Leconte, M.P. Morales, N. Herlin-Boime, S. Veintemillas-Verdaguer, Laser pyrolysis preparation of SiO₂-coated magnetic nanoparticles for biomedical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 290–291 (2005) 272–275. doi:10.1016/j.jmmm.2004.11.207.
- [133] A.K. Gupta, C. Berry, M. Gupta, A. Curtis, Receptor-mediated targeting of magnetic nanoparticles using insulin as a surface ligand to prevent endocytosis, *IEEE Trans. Nanobioscience.* 2 (2003) 255–261. doi:10.1109/TNB.2003.820279.
- [134] R. Zhu, W. Jiang, Y. Pu, K. Luo, Y. Wu, B. He, Z. Gu, Functionalization of magnetic nanoparticles with peptide dendrimers, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5464–5474. doi:10.1039/C0JM02752A.
- [135] K.E. Scarberry, E.B. Dickerson, J.F. McDonald, Z.J. Zhang, Magnetic Nanoparticle–Peptide Conjugates for in Vitro and in Vivo Targeting and Extraction of Cancer Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10258–10262. doi:10.1021/ja801969b.
- [136] H. Groult, N. Poupard, F. Herranz, E. Conforto, N. Bridiau, F. Sannier, S. Bordenave, J.-M. Piot, J. Ruiz-Cabello, I. Fruitier-Arnaudin, T. Maugard, Family of Bioactive Heparin-Coated Iron Oxide Nanoparticles with Positive Contrast in Magnetic Resonance Imaging for Specific Biomedical Applications, *Biomacromolecules.* 18 (2017) 3156–3167. doi:10.1021/acs.biomac.7b00797.
- [137] Y. Bu, Q. Hu, R. Ke, Y. Sui, X. Xie, S. Wang, Cell membrane camouflaged magnetic nanoparticles as a biomimetic drug discovery platform, *Chem. Commun.* 54 (2018) 13427–13430. doi:10.1039/C8CC08530G.
- [138] L.M. Rossi, A.D. Quach, Z. Rosenzweig, Glucose oxidase–magnetite nanoparticle

- bioconjugate for glucose sensing, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 606–613. doi:10.1007/s00216-004-2770-3.
- [139] M.M. Lin, D.K. Kim, A.J. El Haj, J. Dobson, Development of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONS) for Translation to Clinical Applications, *IEEE Trans. Nanobioscience.* 7 (2008) 298–305. doi:10.1109/TNB.2008.2011864.
- [140] M. Jang, Y. Il Yoon, Y.S. Kwon, T.-J. Yoon, H.J. Lee, S. Il Hwang, B. La Yun, S.M. Kim, Trastuzumab-Conjugated Liposome-Coated Fluorescent Magnetic Nanoparticles to Target Breast Cancer, *Kjr.* 15 (2014) 411–422. doi:10.3348/kjr.2014.15.4.411.
- [141] S.B. Kale, S.B. Somvanshi, M.N. Sarnaik, S.D. More, S.J. Shukla, K.M. Jadhav, Enhancement in surface area and magnetization of CoFe_2O_4 nanoparticles for targeted drug delivery application, *AIP Conf. Proc.* 1953 (2018) 30193. doi:10.1063/1.5032528.
- [142] M.I.A.A. Maksoud, M.M. Ghobashy, A.S. Kodous, R.A. Fahim, A.I. Osman, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, M.A. Mamdouh, N. Nady, A.H. Ashour, Insights on magnetic spinel ferrites for targeted drug delivery and hyperthermia applications, *Nanotechnol. Rev.* 11 (2022) 372–413. doi:doi:10.1515/ntrev-2022-0027.
- [143] N.H. Sulaiman, M.J. Ghazali, B.Y. Majlis, J. Yunas, M. Razali, Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple sol-gel method for targeted drug delivery, *Biomed. Mater. Eng.* 26 (2015) S103–S110. doi:10.3233/BME-151295.
- [144] B. Sahoo, K.S.P. Devi, S. Dutta, T.K. Maiti, P. Pramanik, D. Dhara, Biocompatible mesoporous silica-coated superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for targeted drug delivery and MR imaging applications, *J. Colloid Interface Sci.* 431 (2014) 31–41. doi:10.1016/j.jcis.2014.06.003.
- [145] G. Wang, Y. Ma, L. Zhang, J. Mu, Z. Zhang, X. Zhang, H. Che, Y. Bai, J. Hou, Facile synthesis of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for controlled targeted drug delivery, *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 647–650. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.096.
- [146] M.M. Vijatović, J.D. Bobić, B.D. Stojanović, History and challenges of barium titanate: Part I, *Sci. Sinter.* 40 (2008) 155–165. doi:10.2298/SOS0802155V.
- [147] A. Fuertes, C. Miravittles, J. Gonzales-Calbet, M. Vallet-Regi, X. Obradors, J. Rodriguez-Carvajal, The tubular crystal structure of the new phase $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{19+x}$ related to the superconducting perovskites, *Phys. C Supercond.* 157 (1989) 525–530. doi:10.1016/0921-4534(89)90281-5.
- [148] H. Piel, M. Hein, U. Klein, A. Michalke, G. Müller, L. Ponto, Superconducting Perovskites in microwave fields, *Phys. C Supercond.* 153–155 (1988) 1604–1609. doi:10.1016/0921-4534(88)90430-3.
- [149] J.-W.G. Bos, J.P. Attfield, Structural, Magnetic, and Transport Properties of $(\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x})\text{CoRuO}_6$ Double Perovskites, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1822–1827. doi:10.1021/cm0497733.
- [150] Q. Li, L. Xing, M. Xu, Magnetic properties, resistivity and magnetoresistance effects of double perovskite $\text{La}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$, *J. Alloys Compd.* 710 (2017) 771–777. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.331.
- [151] A. Privitera, M. Righetto, F. Cacialli, M.K. Riede, Perspectives of Organic and Perovskite-Based Spintronics, *Adv. Opt. Mater.* 9 (2021) 2100215. doi:10.1002/adom.202100215.
- [152] Q. Wei, Z. Ning, Chiral Perovskite Spin-Optoelectronics and Spintronics: Toward Judicious

- Design and Application, ACS Mater. Lett. 3 (2021) 1266–1275. doi:10.1021/acsmaterialslett.1c00274.
- [153] J. Hwang, R.R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, Perovskites in catalysis and electrocatalysis, Science (80-.). 358 (2017) 751–756. doi:10.1126/science.aam7092.
- [154] H. Tanaka, M. Misono, Advances in designing perovskite catalysts, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 381–387. doi:10.1016/S1359-0286(01)00035-3.
- [155] X. Xu, Y. Zhong, Z. Shao, Double Perovskites in Catalysis, Electrocatalysis, and Photo(electro)catalysis, Trends Chem. 1 (2019) 410–424. doi:10.1016/j.trechm.2019.05.006.
- [156] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M.I. Saidaminov, S. Il Seok, M.D. McGehee, E.H. Sargent, H. Han, Challenges for commercializing perovskite solar cells, Science (80-.). 361 (2018) eaat8235. doi:10.1126/science.aat8235.
- [157] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, Y. Yang, A Review of Perovskites Solar Cell Stability, Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1808843. doi:10.1002/adfm.201808843.
- [158] N.-G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, Mater. Today. 18 (2015) 65–72. doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [159] Wikimedia Commons contributors, File:Perovskite.jpg, Wikimedia Commons, Free Media Repos. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskite.jpg>.
- [160] V.P. Pavlović, Strukturna i fizička svojstva tribofizički aktiviranog BaTiO₃, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet.
- [161] P.R. Potnis, N.-T. Tsou, J.E. Huber, A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals, Materials. 4 (2011) 417–447. doi:10.3390/ma4020417.
- [162] M.M. Vijatović, J.D. Bobić, B.D. Stojanović, History and challenges of barium titanate: Part II, Sci. Sinter. 40 (2008) 235–244. doi:10.2298/SOS0803235V.
- [163] L.R. Prado, N.S. de Resende, R.S. Silva, S.M.S. Egues, G.R. Salazar-Banda, Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 103 (2016) 12–20. doi:10.1016/j.cep.2015.09.011.
- [164] B. Jiang, J. Iocozzia, L. Zhao, H. Zhang, Y.-W. Harn, Y. Chen, Z. Lin, Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties, Chem. Soc. Rev. 48 (2019) 1194–1228. doi:10.1039/C8CS00583D.
- [165] T. Karaki, K. Yan, M. Adachi, Barium Titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 7035–7038. doi:10.1143/jjap.46.7035.
- [166] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, S. Tsurekawa, Lead-Free Barium Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Constant Fabricated by Microwave Sintering, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2005) L30–L32. doi:10.1143/jjap.45.l30.
- [167] K. Tewatia, A. Sharma, M. Sharma, A. Kumar, Factors affecting morphological and electrical properties of Barium Titanate: A brief review, Mater. Today Proc. 44 (2021) 4548–4556. doi:10.1016/j.matpr.2020.10.813.
- [168] K. Zhu, J. Qiu, K. Kajiyoshi, M. Takai, K. Yanagisawa, Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties, Ceram. Int. 35 (2009) 1947–1951. doi:10.1016/j.ceramint.2008.10.018.

- [169] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, The evolution of multiferroics, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16046. doi:10.1038/natrevmats.2016.46.
- [170] R.E. Newnham, J.J. Kramer, W.A. Schulze, L.E. Cross, Magnetoferroelectricity in Cr_2BeO_4 , *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 6088–6091. doi:10.1063/1.324527.
- [171] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics.* 162 (1994) 317–338. doi:10.1080/00150199408245120.
- [172] N.A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 6694–6709. doi:10.1021/jp000114x.
- [173] A. Kumar, K.L. Yadav, Synthesis and characterization of MnFe_2O_4 – BiFeO_3 multiferroic composites, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1763–1766. doi:10.1016/j.physb.2011.02.023.
- [174] M.M. Vopson, D. Zhou, G. Caruntu, Multicaloric effect in bi-layer multiferroic composites, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 182905. doi:10.1063/1.4935216.
- [175] G. Schileo, Recent developments in ceramic multiferroic composites based on core/shell and other heterostructures obtained by sol–gel routes, *Prog. Solid State Chem.* 41 (2013) 87–98. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2013.09.001.
- [176] A. Testino, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, I. Pallecchi, A.S. Albuquerque, V. Calzona, D. Marré, A.S. Siri, P. Nanni, Preparation of multiferroic composites of BaTiO_3 – $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3031–3036. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.022.
- [177] C. Lu, W. Hu, Y. Tian, T. Wu, Multiferroic oxide thin films and heterostructures, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 21304. doi:10.1063/1.4921545.
- [178] G. Lawes, G. Srinivasan, Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 243001. doi:10.1088/0022-3727/44/24/243001.
- [179] M. Feng, J. Wang, J.-M. Hu, J. Wang, J. Ma, H.-B. Li, Y. Shen, Y.-H. Lin, L.-Q. Chen, C.-W. Nan, Optimizing direct magnetoelectric coupling in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{Ni}$ multiferroic film heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 72901. doi:10.1063/1.4913471.
- [180] G. Sreenivasulu, H. Qu, G. Srinivasan, Multiferroic oxide composites: synthesis, characterisation and applications, *Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 1625–1632. doi:10.1179/1743284714Y.0000000537.
- [181] K. Yasmeen, A.M. Sikkander, Progression of Nanotools in Neuroscience, *J. Sci. Technol.* 06 (2021) 9–16. doi:10.46243/jst.2021.v6.i2.pp09-16.
- [182] E. Zhang, M. Abdel-Mottaleb, P. Liang, B. Navarrete, Y.A. Yildirim, M.A. Campos, I.T. Smith, P. Wang, B. Yildirim, L. Yang, S. Chen, I. Smith, G. Lur, B.T. Nguyen, X. Jin, B. Noga, P. Ganzer, S. Khizroev, Magnetic-field-synchronized wireless modulation of neural activity by magnetoelectric nanoparticles, *Brain Stimul.* 15 (2022) 1451–1462. doi:10.1016/j.brs.2022.10.004.
- [183] S. Fiocchi, E. Chiamello, A. Marrella, G. Suarato, M. Bonato, M. Parazzini, P. Ravazzani, Modeling of core-shell magneto-electric nanoparticles for biomedical applications: Effect of composition, dimension, and magnetic field features on magnetoelectric response, *PLoS One.* 17 (2022) e0274676. 10.1371/journal.pone.0274676.
- [184] T. Nguyen, Z. Vriesman, P. Andrews, S. Masood, M. Stewart, S. Khizroev, X. Jin, 4009

- Magneto-electric nanoparticles (MENs) cobalt ferrite-barrium titanate ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$) for non-invasive neuromodulation, *J. Clin. Transl. Sci.* 4 (2020) 11. doi:DOI: 10.1017/cts.2020.78.
- [185] R.W. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, *J. Appl. Crystallogr.* 25 (1992) 109–121. doi:10.1107/S0021889891010804.
- [186] M.M. Kuraica, P. Iskrenović, M. Perić, I. Krstić, A.S. Nikolić, External magnetic field influence on magnetite and cobalt-ferrite nano-particles in ferrofluid, *Chem. Pap.* 72 (2018) 1535–1542. doi:10.1007/s11696-017-0380-8.
- [187] Y. Huang, D. Li, F. Li, Q. Zhu, Y. Xie, Transmitted light relaxation and microstructure evolution of ferrofluids under gradient magnetic fields, *Opt. Commun.* 338 (2015) 551–559. doi:10.1016/j.optcom.2014.11.014.
- [188] M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *J. Magn. Mater.* 371 (2014) 43–48. doi:10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
- [189] L.X. Phua, F. Xu, Y.G. Ma, C.K. Ong, Structure and magnetic characterizations of cobalt ferrite films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5858–5861. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.065.
- [190] D.-H. Kim, K.-N. Kim, K.-M. Kim, Y.-K. Lee, Targeting to carcinoma cells with chitosan- and starch-coated magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 88A (2009) 1–11. doi:10.1002/jbm.a.31775.
- [191] F.J. Warren, M.J. Gidley, B.M. Flanagan, Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study, *Carbohydr. Polym.* 139 (2016) 35–42. doi:10.1016/j.carbpol.2015.11.066.
- [192] M. Ognjanović, B. Dojčinović, M. Fabián, D.M. Stanković, J.F.M.L. Mariano, B. Antić, Microwave assisted hydrothermal synthesis of $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$ nanoparticles in the presence of surfactants and effects of Co/Fe ratio on microstructure and magnetism, *Ceram. Int.* 44 (2018) 13967–13972. doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.246.
- [193] Y. Il Kim, D. Kim, C.S. Lee, Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, *Phys. B Condens. Matter.* 337 (2003) 42–51. doi:10.1016/S0921-4526(03)00322-3.
- [194] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin, Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 2836–2857. doi:10.1166/jnn.2008.15348.
- [195] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [196] X. Battle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 201. doi:10.1088/0022-3727/35/6/201.
- [197] S. Linderoth, P. V Hendriksen, F. Bo/dker, S. Wells, K. Davies, S.W. Charles, S. Mo/rup, On spin-canting in maghemite particles, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6583–6585. doi:10.1063/1.356902.
- [198] T.T. Dung, T.M. Danh, L.T.M. Hoa, D.M. Chien, N.H. Duc, Structural and magnetic properties of starch-coated magnetite nanoparticles, *J. Exp. Nanosci.* 4 (2009) 259–267.

doi:10.1080/17458080802570609.

- [199] C.I. Covaliu, D. Berger, C. Matei, L. Diamandescu, E. Vasile, C. Cristea, V. Ionita, H. Iovu, Magnetic nanoparticles coated with polysaccharide polymers for potential biomedical applications, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 6169–6180. doi:10.1007/s11051-011-0452-6.
- [200] R. Finsky, On the Critical Radius in Ostwald Ripening, *Langmuir.* 20 (2004) 2975–2976. doi:10.1021/la035966d.
- [201] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj, Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe_2O_4 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 590–596. doi:10.1021/jp8083875.
- [202] H. Sharifi Dehsari, K. Asadi, Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 29106–29121. doi:10.1021/acs.jpcc.8b09276.
- [203] H.M. Lu, W.T. Zheng, Q. Jiang, Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 320–325. doi:10.1088/0022-3727/40/2/006.
- [204] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 289–295. doi:10.1016/j.jmmm.2006.06.003.
- [205] X. Zhang, G. Chen, C. Fu, W. Cai, R. Gao, F. Wang, Effects of sintering temperature and holding time on the microstructure and electric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ceramics, *Process. Appl. Ceram.* 12 (2018) 45–55. doi:10.2298/PAC1801045Z.
- [206] Q.H. Jiang, Z.J. Shen, J.P. Zhou, Z. Shi, C.-W. Nan, Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 279–284. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.041.
- [207] L. Weng, Y. Fu, S. Song, J. Tang, J. Li, Synthesis of lead zirconate titanate–cobalt ferrite magnetoelectric particulate composites via an ethylenediaminetetraacetic acid–citrate gel process, *Scr. Mater.* 56 (2007) 465–468. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.11.032.
- [208] R.P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale, S.C. Chaudhari, V.L. Mathe, S.A. Patil, Magnetoelectric effect in cobalt ferrite–barium titanate composites and their electrical properties, *Pramana - J. Phys.* 58 (2002) 1115–1124. doi:10.1007/s12043-002-0227-9.
- [209] V.H. Schmidt, N. Archer, C.-S. Tu, Impedance spectroscopy of bismuth sodium titanate: Barium titanate ceramics with manganese doping, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 713–722. doi:10.1111/jace.15236.
- [210] Y. Leyet, F. Guerrero, J.P. de la Cruz, Relaxation dynamics of the conductive processes in BaTiO_3 ceramics at high temperature, *Mater. Sci. Eng. B.* 171 (2010) 127–132. doi:10.1016/j.mseb.2010.03.085.
- [211] S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pflügl, F. Tietz, M. Wilkening, Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol–gel prepared solid electrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 21343–21350. doi:10.1039/C5TA06379E.
- [212] M.V.F. Heinz, M.-C. Bay, U.F. Vogt, C. Battaglia, Grain size effects on activation energy and conductivity: Na- β'' -alumina ceramics and ion conductors with highly resistive grain boundary phases, *Acta Mater.* 213 (2021) 116940. doi:10.1016/j.actamat.2021.116940.

- [213] L. McGovern, I. Koschany, G. Grimaldi, L.A. Muscarella, B. Ehrler, Grain Size Influences Activation Energy and Migration Pathways in MAPbBr₃ Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 2423–2428. doi:10.1021/acs.jpcllett.1c00205.
- [214] A.S. Dzunuzovic, M.M.V. Petrovic, J.D. Bobic, N.I. Ilic, B.D. Stojanovic, Influence of ferrite phase on electrical properties of the barium zirconium titanate based multiferroic composites, *J. Electroceramics*. 46 (2021) 57–71. doi:10.1007/s10832-021-00244-9.
- [215] A.S. Džunuzović, M.M. Vijatović Petrović, N.I. Ilić, J.D. Bobić, B.D. Stojanović, Magneto-dielectric properties of ferrites and ferrite/ferroelectric multiferroic composites, *Process. Appl. Ceram.* 13 (2019) 104–113. doi:10.2298/PAC1901104D.
- [216] L. Kilanski, S. Lewinska, A. Slawska-Waniewska, V.B. Pavlović, S. Filipović, Attempts to obtain BaTiO₃/Fe₂O₃ core-shell type structures: The role of iron oxide nanoparticle formation and agglomeration, *Inorg. Chem. Commun.* 145 (2022). doi:10.1016/j.inoche.2022.109960.
- [217] M.M. Syazwan, A.N. Hapishah, R.S. Azis, Z. Abbas, M.N. Hamidon, Grain growth effects on magnetic properties of Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ material prepared using mechanically alloyed nanoparticles, *Results Phys.* 9 (2018) 842–850. doi:10.1016/j.rinp.2018.03.054.
- [218] G. Ranga Mohan, D. Ravinder, A. V Ramana Reddy, B.S. Boyanov, Dielectric properties of polycrystalline mixed nickel–zinc ferrites, *Mater. Lett.* 40 (1999) 39–45. doi:10.1016/S0167-577X(99)00046-4.
- [219] S. Singh, N. Kumar, R. Bhargava, M. Sahni, K. Sung, J.H. Jung, Magnetodielectric effect in BaTiO₃/ZnFe₂O₄ core/shell nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 437–441. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.136.
- [220] Z. Yu, C. Ang, Maxwell–Wagner polarization in ceramic composites BaTiO₃–(Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_{2.1}O₄, *J. Appl. Phys.* 91 (2001) 794–797. doi:10.1063/1.1421033.
- [221] B.K. Bammannavar, L.R. Naik, Electrical properties and magnetoelectric effect in (x)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄+(1–x)BPZT composites, *Smart Mater. Struct.* 18 (2009) 85013. doi:10.1088/0964-1726/18/8/085013.
- [222] L.P. Curecheriu, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, P. Postolache, A. Ianculescu, P. Nanni, Functional properties of BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ magnetoelectric ceramics prepared from powders with core-shell structure, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 104106. doi:10.1063/1.3340844.
- [223] H.M. Zaki, AC conductivity and frequency dependence of the dielectric properties for copper doped magnetite, *Phys. B Condens. Matter.* 363 (2005) 232–244. doi:10.1016/j.physb.2005.03.026.
- [224] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, Hoboken, New York, 1987.
- [225] D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Savinov, M. Kempa, J. Petzelt, O. Kaman, M. Klementová, J. Kuličková, Z. Jiráček, Synthesis and broadband dielectric-infrared spectroscopy of La_{1-x}Sr_xMnO₃@BaTiO₃ nanocomposite, *Mater. Res. Bull.* 144 (2021). doi:10.1016/j.materresbull.2021.111459.
- [226] J. Petzelt, D. Nuzhnyy, V. Bovtun, M. Savinov, M. Kempa, I. Rychetsky, Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of inhomogeneous and composite conductors, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 210 (2013) 2259–2271. doi:10.1002/pssa.201329288.

- [227] A.K. Jonscher, A new understanding of the dielectric relaxation of solids, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2037 – 2060. doi:10.1007/BF00542364.

7. PRILOG 1

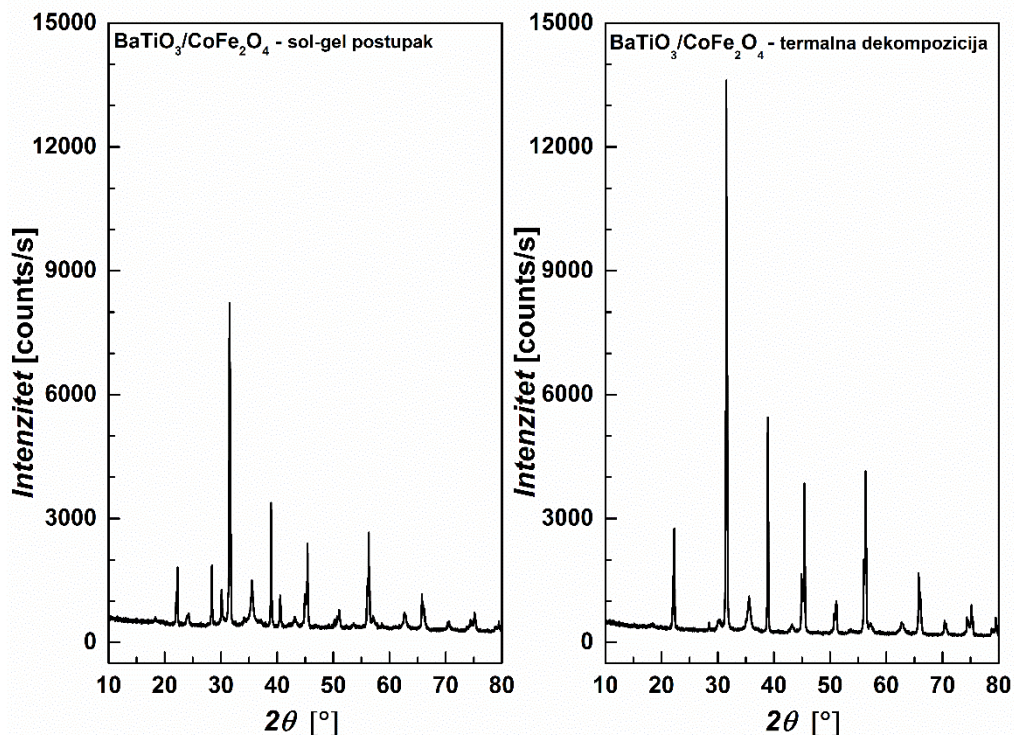
7.1. Sinteza BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sol-gel postupkom

Za ovu sintezu korišćeni su: gvožđe(III)-nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O, >99,95), kobalt(II)-nitrat heksahidrat (Co(NO₃)₂·6H₂O, >99,99), barijum-titanat (BaTiO₃, 99%), limunska kiselina (99%) i kalijum-hlorid (≥99%). Navedene hemikalije su p.a. čistoće (Sigma-Aldrich).

Barijum-titanat (0,013 mol) dodat je vodenom rastvoru koji je sadržao 0,026 mol Fe(NO₃)₃·9H₂O i 0,013 mol Co(NO₃)₂·6H₂O i 0,104 mol limunske kiseline. Zatim je dodato i 0,026 mol KCl i smeša je zagrevana 2h na 60 °C. Nakon određenog vremena smeša je dobila braon boju, a nakon toga došlo je do formiranja gela. Višak rastvarača iz gela uparen je na 110 °C i gel je dalje zagrevan dok se nije samozapalio. Dobijeni pepelasti uzorak sprasjen je u ahatnom avanom i zagrevan u peći na 450 °C sat vremena nakon postizanja temperature. Finalni proizvod ispiran je destilovanom vodom u svrhu uklanjanja zaostalih soli, a zatim sušen na sobnoj temperaturi 24 h.

7.2. XRPD analiza BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita pripremljenog sol-gel postupkom

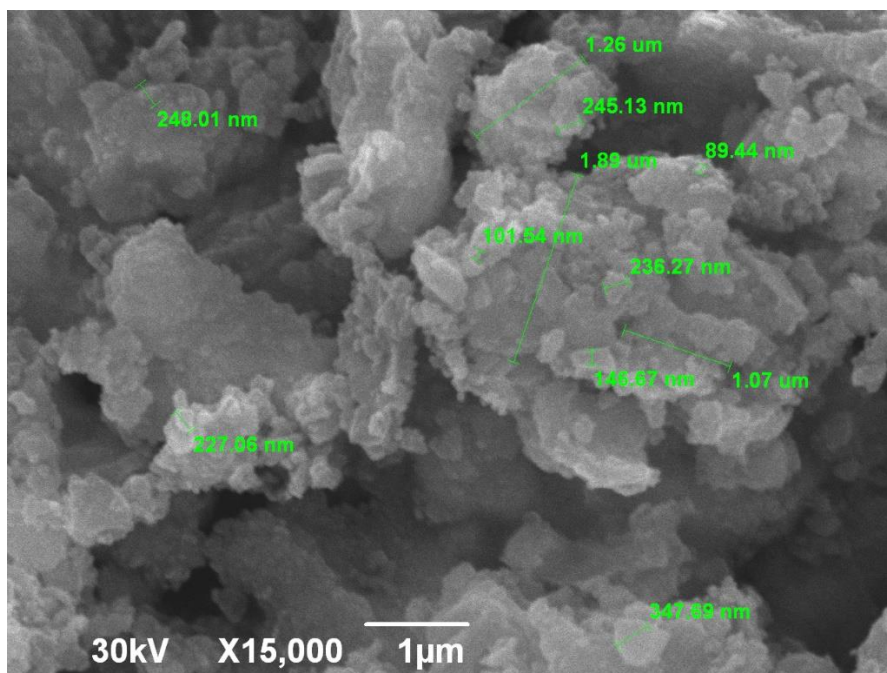
Na Slici 7.1.1. prikazan je difraktogram BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sintetisanog sol-gel metodom i, poređenja radi, difraktogram istog kompozita sintetisanog termalnom dekompozicijom. Gledajući intenzitete difrakcionih pikova, jasno je uočljivo da je veći stepen kristaličnosti postignut metodom termalne dekompozicije. Za razliku od kompozita sintetisanog termalnom dekompozicijom kod koga su prisutne samo spinelna i perovskitna faza, kod uzorka pripremljenog sol-gel postupkom jasno se uočava prisustvo nečistoća. Imajući u vidu da jedino ovom metodom sinteze pre sinterovanja nije došlo do formiranja čiste spinel/perovskit faze, ovaj uzorak nije uključen u dalja ispitivanja.



Slika 7.1.1. Difraktogrami BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sintetisanih sol-gel metodom i termalnom dekompozicijom

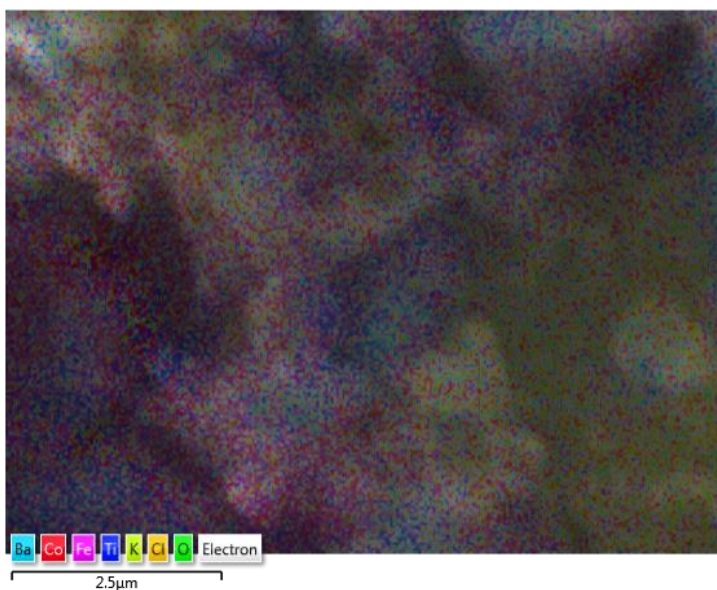
7.3. SEM/EDS analize BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita pripremljenog sol-gel postupkom

SEM mikrografije kompozita pripremljenog sol-gel postupkom prikazan je na Slici 7.3.1. Dobijene čestice su sličnih veličina i morfologije kao i kod BaTiO₃/CoFe₂O₄ uzoraka sintetisanih drugim postupcima. EDS mapiranjem takođe je dokazano prisustvo nečistoća, Slika 7.3.2. Jasno je uočljiv region bogat K⁺ i Cl⁻ jonima koji verovatno potiču od KCl korišćenog prilikom sinteze. SEM/EDS rezultati potkrepljuju XRPD rezultate i nedvosmisleno ukazuju na opravdanost odluke da ovako sintetisan materijal ne bude dalje procesuiran.



Slika 7.3.1. SEM mikrografije BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sintetisanog sol-gel metodom pre sinterovanja

EDS Layered Image 1



Slika 7.3.2. EDS mapa BaTiO₃/CoFe₂O₄ kompozita sintetisanog sol-gel metodom pre sinterovanja

Biografija

Marija R. Šuljagić (rođena 22.07.1994. godine u Užicu, Srbija) završila je osnovnu i srednju medicinsku školu u Užicu kao nosilac Vukovih diploma. Diplomirala je na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju 2017. godine sa prosečnom ocenom na osnovnim studijama 9,49 i ocenom 10 na završnom radu pod naslovom „Spektralna analiza Ni-Zn ferita pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja“. Master akademske studije na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu upisala je 2017. godine i završila iste 2018. godine sa prosečnom ocenom 10,00 i ocenom 10 na master radu pod naslovom „Ispitivanje ponašanja ferrofluida pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja“ rađenom pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju. Doktorske akademske studije upisala je školske 2018/19 na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu. U novembru 2018. godine zapošljava se kao istraživač pripravnik na Univerzitetu u Beogradu – Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju. Od juna 2021. godine zaposlena je kao istraživač saradnik.

Bila je angažovana na projektu „Racionalni dizajn i sinteza biološki aktivnih i koordinacionih jedinjenja i funkcionalnih materijala, relevantnih u (bio)nanotehnologiji“, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat broj 172035).

Bila je uključena u izvođenje vežbi na Univerzitetu u Beogradu – Hemijskom fakultetu iz predmeta Teorija hemijske veze i Osnovi primene računara u hemiji.

Bila je administrator institucionalnog repozitorijuma Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju („CER“ <https://cer.ihtm.bg.ac.rs/>) od 2019. do 2022.

Objavljeni radovi u sklopu disertacije

Marija Šuljagić je koautor 20 bibliografskih jedinica (1 rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a), 1 rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), 6 radova u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), 2 rada u međunarodnim časopisima (M23), 7 saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34) i 3 saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64)) citiranih 72 puta bez autocitata, h indeks = 4 (podaci o citiranosti su preuzeti iz Scopus baze podataka dana 19.1.2023.), od kojih deo ove teze čine:

Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. **Šuljagić M.**, Vulić P., Jeremić D., Pavlović V., Filipović S., Kilanski L., Lewinska S., Slawska-Waniewska A., Milenković M., Nikolic A. S., Andjelković L., The influence of the starch coating on the magnetic properties of nanosized cobalt ferrites obtained by different synthetic methods. *Materials Research Bulletin*, 2021, 134, 111117. [10.1016/j.materresbull.2020.111117](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111117)
IF₍₂₀₂₁₎: 5,600; *Citiranost*: 8; *Citiranost bez autocitata*: 7

Radovi objavljeni u istaknutim međunarodnim časopisima (M22):

2. **Šuljagić M.**, Kremenović A., Petronijević I., Džunuzović A., Mirković M., Pavlović V., Andjelković Lj., Understanding the effect of synthesis and sintering temperature on the functional properties of barium titanate/cobalt ferrite composites. *Science of Sintering*, 2023, 3, *accepted*.
IF₍₂₀₂₁₎: 1,725
3. **Šuljagić M.**, Petronijević I., Mirković M., Kremenović A., Džunuzović A., Pavlović V., Kalezić-Glišović A., Andjelković Lj., BaTiO₃/Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x =0, 0.5, 1) composites synthesized by thermal decomposition: Magnetic, Dielectric and Ferroelectric Properties. *Inorganics*, 2023, 11, 51. [10.3390/inorganics11020051](https://doi.org/10.3390/inorganics11020051)
IF₍₂₀₂₁₎: 3,149

Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23):

4. **Šuljagić M.**, Andjelković L., Iskrenović P., Nikolić A. S., Milenković M. R., Light transmitting measurements through starch-coated cobalt ferrite ferrofluids exposed to an external magnetic field. *JETP Letters*, 2021, 113, 238–241. [10.1134/S0021364021040056](https://doi.org/10.1134/S0021364021040056)
IF₍₂₀₂₁₎: 1,400; *Citiranost*: 1; *Citiranost bez autocitata*: 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора **Марија Шуљагић**

Број индекса **ДХ11/2018**

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Марија Шуљагић**

Број индекса **ДХ11/2018**

Студијски програм **Хемија**

Наслов рада **Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида**

Ментори **др Љубица Анђелковић, др Милица Миленковић**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Структурна и функционална својства материјала на бази спинелних оксида

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
- 4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)**
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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