

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



**Ispitivanje ponašanja ferrofluida pod uticajem
spoljašnjeg magnetnog polja**

MASTER RAD

Kandidat:

Marija Šuljagić
MH19/2017

Mentor:

dr Maja Gruden-Pavlović

Beograd,
Septembar, 2018.

Ovaj završni rad rađen je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu u toku školske 2017/18 godine.

Obrana završnog rada održana je 10. septembra 2018. godine na Hemijskom fakultetu pred komisijom u sastavu:

1. Mentor:

dr Maja A. Gruden-Pavlović, vanredni profesor Hemijskog fakulteta

2. Član:

dr Aleksandar S. Nikolić, naučni savetnik Hemijskog fakulteta

3. Član:

dr Ljubica D. Anđelković, naučni saradnik IHTM

4. Član:

dr Predrag J. Vulić, docent, viši naučni saradnik Rudarsko - geološkog fakulteta

Izrada i odbrana rada ocenjeni su ocenom _____ (_____)

Ovaj završni rad rađen je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu pod mentorstvom dr Maje Gruden-Pavlović kojoj se zahvaljujem na nesebičnoj pomoći, podršci i ljubaznosti.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Aleksandru Nikoliću koji je predložio ovu temu, pružio mi stručnu pomoć i ukazao mi veliko poverenje uključivši me u sve oblasti istraživanja svoje grupe dajući mi priliku da se u naučnom smislu razvijam i napredujem.

Dr Ljubici Anđelković takođe dugujem ogromnu zahvalnost ne samo kao nekome ko je bio zadužen za mene tokom izrade ovog rada, pomagao mi u svemu i preneo mi neprocenjivo znanje, već i kao pravom i iskrenom prijatelju koji je verovao u mene i dao mi vetar u leđa da uvek izvlačim najbolje iz sebe i nikada ne odustajem.

Dr Dejanu Jeremiću i dr Predragu Vuliću takođe se zahvaljujem na pomoći i prenesenom znanju, a pre svega na prijateljstvu koje smo izgradili tokom izrade ovog rada.

Na velikoj stručnoj pomoći iz oblasti fizike zahvaljujem se članovima istraživačke grupe profesora Milorada Kuraice, a najviše dr Predragu Iskrenoviću.

Na korisnim savetima vezanim za eksperimentalnu hemiju, pomoći i drugarstvu zahvaljujem Mladenu Lakiću.

Matiji, Stepi, Filipu i Dušanu se zahvaljujem na prijatnoj atmosferi i svim lepim trenucima provedenim u laboratoriji 544.

Katarini, Aleksandri, Dunji, Peđi, Jeleni, Nataši, Marku, Ivanu, Božani, Ani i Neveni zahvaljujem što su uvek bili tu za mene, a imati prave prijatelje zaista je retkost.

Najveću zahvalnost dugujem članovima svoje porodice, naročito roditeljima koji su najviše zaslužni za to što jesam jer su uvek verovali u mene i bili mi ogromna podrška prilikom svakog mog životnog izbora. Njima i posvećujem ovaj rad.

APSTRAKT

Predstavljena su merenja transmitancije prilikom propuštanja bele svetlosti i laserskog snopa na 655 nm pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja kroz nanočestice CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4 i MgFe_2O_4 obložene citratom i oleatom. Za istraživanje ponašanja ferita u ferrofluidu pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja jačine od 30 do 400 mT razvijeni su novi eksperimentalni uslovi. Spoljašnje magnetno polje izaziva promenu transmitancije i pojavu taloženja kod svih uzoraka. Nasuprot linearnim agregatima koji se stvaraju kod CoFe_2O_4 i FeFe_2O_4 u slučaju MgFe_2O_4 se stvaraju sferni agregati. Kod sva tri uzorka modifikacija feritne površine oblogom uzrokuje smanjenje dipol-dipol interakcija između feritnih jezgara, a samim tim su uočeni i manji agregati kod obloženih uzoraka. U poređenu sa uzorcima obloženim citratom, uzorci obloženi oleatom pokazuju manji efekat pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja. Agregacija nanočestica može potencijano povećati citotoksičnost. Pošto MgFe_2O_4 gradi sferne agregate može se zaključiti da njegovo izlučivanje iz organizma može biti lakše i brže kada se koristi u dijagnostici ili terapiji. Stoga bi trebalo više pažnje posvetiti primeni MgFe_2O_4 u biomedicinske svrhe.

Ključne reči: spektralna analiza, ferrofluidi, agregacija, tvrdi i meki feriti, spoljašnje magnetno polje

ABSTRACT

Light transmitting measurements of white light and consequentially chosen laser beam of 655 nm propagating through citrate and oleate coated CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4 and MgFe_2O_4 nanoparticles, under the influence of an external magnetic field, were presented. New experimental settings were developed for the study of behavior of ferrites in ferrofluid with the applied magnetic field strength in the range of 30-400 mT. Magnetic field-induced change of transmittance occurred and a precipitation of all studied samples was obtained. Contrary to the linear aggregates of colloidal CoFe_2O_4 and FeFe_2O_4 , approximately spherical aggregates were observed in the case of MgFe_2O_4 . In all three cases, the surface modification resulted in decreased dipole-dipole interactions between ferrite cores, and thus less precipitates were noticed. All oleate coated nanoparticles have shown weaker magnetic response in comparison to the citrate encapsulated samples. The aggregation of nanoparticles potentially increases cytotoxicity. Regarding non-linear clustering of MgFe_2O_4 suspensions, it can be concluded that its excretion from the organism could be likely easier and faster when used in diagnosis and/or therapy. Therefore, more attention should be paid to the low toxic MgFe_2O_4 for its medical application.

Keywords: spectral analysis, ferrofluid, aggregation, hard and soft ferrites, external magnetic field

SADRŽAJ

UVOD	1
OPŠTI DEO	3
Klasifikacija magnetnih materijala i njihova svojstva	3
Feritni materijali	7
Struktura mekih ferita.....	7
Načini sinteze ferita	10
Ferofluidi	12
Primena ferofluida	13
EKSPERIMENTALNI DEO	16
Sinteze i oblaganje čestica	16
Analiza rendgenskom difrakcijom na prahu	16
Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	17
Infracrvena spektroskopija	17
Spektralna analiza - aparatura	17
Optički mikroskop.....	18
REZULTATI I DISKUSIJA	19
Rezultati analize rendgenske difrakcije na prahu	19
Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	20
Infracrveni spektri feritnih materijala	21
Spektralna analiza.....	24
Optička mikroskopija	30
ZAKLJUČAK	31
LITERATURA	32

UVOD

U poslednjih dvadeset godina u savremenoj nauci sve češće je prisutan prefiks nano, od nanomaterijala preko nanotehnologija do nanosistema i nanomedicine. Magnetne nanočestice su već godinama predmet interesovanja zbog njihove raznolike tehnološke primene kao katalizatora, senzora, a deo su i magnetnih sistema za skladištenje informacija i mikrotalasnih uređaja [1-3]. Posebne osobine magnetnih nanomaterijala su odnedavno otvorile put za njihovu primenu u medicini, posebno kao kontrastnih sredstava u magnetnoj rezonantnoj tomografiji [4-7], pri tretmanu malignih tkiva hipertermijom [8-12] i kao delova sistema za ciljanu isporuku lekova [13,14].

Nanočestice hematita (Fe_2O_3) i magnetita (FeFe_2O_4) su predmet brojnih ispitivanja, kako fundamentalnih u cilju razumevanja njihovih fizičkih i hemijskih osobina, tako i aplikativnih. Magnetit i hematit su komercijalno dostupni kontrastni agensi za dijagnostikovanje malignih bolesti u jetri, slezini i limfnim čvorovima [15]. Danas, oni predstavljaju najčešće proučavane nanomaterijale u medicini zbog njihove biokompatibilnosti, dostupnosti, raznovrsne funkcionalnosti, kao i zanemarljive toksičnosti. Razne studije se bave i njihovom potencijalnom primenom u tretmanu tumorskih ćelija pomoću efekta hipertermije [8, 9].

Kobalt-ferit (CoFe_2O_4) je postao jedan od najpogodnijih kandidata za primenu u medicinske svrhe [16] zbog svojih karakterističnih svojstava kao što su visoka magnetno-kristalna anizotropija koja potiče od spin-orbitalnog kuplovanja u kristalnoj rešetki. U poslednje vreme pažnja je usmerena ka istraživanju svojstva CoFe_2O_4 da oslobađa toplotnu energiju kada se nađe u promenljivom magnetnom polju (efekat hipertermije), što se može iskoristiti u tretmanu tumorskih ćelija [10-12].

Magnezijum-ferit (MgFe_2O_4) se takođe koristi u medicinske svrhe [17, 18], iako je u poređenju sa FeFe_2O_4 , Fe_2O_3 i CoFe_2O_4 mnogo manje proučavan zbog slabije izraženih magnetnih svojstava. Potencijalno manja toksičnost MgFe_2O_4 kao i jednostavan i ekonomičan način njegove pripreme čine ga dobrim izborom za primenu u biomedicini.

Kod feritnih materijala se vrlo lako može manipulirati veličinom čestica koja može biti manja ili uporediva sa veličinom eukariotske ćelije, virusa, proteina. Ova svojstva su značajna jer omogućavaju magnetnim nanočesticama lako pristup različitim

biomolekulama bez većih prepreka. Nanočestice se takođe mogu obložiti biomolekulima.

Oblaganje feritnog jezgra slojem nekog hidrofilnog molekula ili polimera je značajno za primenu u biomedicinske svrhe jer se poboljšava biokompatibilnost, a feritne čestice se na taj način stabilizuju u vodenom rastvoru. Oblaganjem se ostvaruje i bolja interakcija sa raznim strukturama u organizmu.

Dobro je poznato svojstvo magnetnih nanočestica da interaguju sa gradijentom spoljašnjeg magnetnog polja. Brza promena smera magnetnog polja dovodi do brzog menjanja orijentacije magnetnih domena u ferrofluidu. Sam uticaj magnetnog polja na ferrofluide dovodi do stvaranja linearnih agregata [19-24]. Da bi se objasnio ovaj uticaj mnoga istraživanja su se bavila proučavanjem fenomena promene transmitancije svetlosti propuštene kroz uzorak ferrofluida pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja [25-31].

Predmet ovog rada je spektralna analiza CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4 i MgFe_2O_4 u ferrofluidu pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja. Kao obloge (u cilju povećanja stabilnosti disperzije i sprečavanja agregacije) su korišćeni citrat i oleat, inače popularni surfaktanti za oblaganje magnetnih nanočestica koje se primenjuju u medicinske svrhe [32-35]. Ovaj rad takođe sadrži karakterizaciju sintetisanih materijala kao i poređenje ponašanja mekših ferita (MgFe_2O_4) u odnosu na tvrđe (CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4). Fokus je na efektu agregacije koji se ne sme zanemariti, pogotovu, ako se feritni materijali koriste u medicinske svrhe. Drugim rečima, tema ovog rada je spektroskopsko ispitivanje realnih kontrastnih sredstava primenom magnetnih polja realnih jačina, kao i lasera koji se koristi u dermatologiji i stomatologiji u cilju fundamentalnog razumevanja ponašanja nanomaterijala i njihove potencijalno bolje primene u teragnostičke svrhe. Ovakva studija može ukazati na prednosti, kao i nedostatke kontrastnih sredstava na bazi feritnih materijala i utrti put ka potencijano boljoj medicinskoj primeni. Detaljna analiza mikroskopskih osobina ferrofluida putem sinergije optičkih i magnetnih istraživanja, predstavlja najefikasniji metod za bolje razumevanje novih materijala i uvid u njihove makroskopske osobine.

OPŠTI DEO

Klasifikacija magnetnih materijala i njihova svojstva

U zavisnosti od magnetnih osobina oksidni magnetni materijali se dele na pet najvažnijih grupa: dijamagnetike (MgO), paramagnetike (Gd₂O₃), feromagnetike (0,7 LaMnO₃ x 0,3 CoMnO₃), ferimagnetike (Fe₃O₄) i antiferomagnetike (Cr₂O₃).

- **Dijamagnetici** su materijali čiji atomi i molekuli nemaju sopstvene magnetne momente. Do indukovanja magnetnog momenta dolazi zbog delovanja magnetnog polja na orbitalno kretanje elektrona. Indukovani magnetni momenat se postavlja suprotno od spoljašnjeg magnetnog polja. Relativna permeabilnost¹ dijamagnetika je manja od jedinice ($\mu_r < 1$) dok im je magnetna susceptibilnost² (χ) negativna i ne zavisi od temperature i spoljašnjeg magnetnog polja.
- **Paramagnetici** su materijali koji poseduju magnetne momente koji nisu kompenzovani, jer sistem poseduje nepopunjenu unutrašnju ili valentnu elektronsku ljusku. Orijehtacija magnetnih momenata atoma paramagnetika je haotična bez prisustva spoljašnjeg magnetnog polja (**Tabela 1**) zbog termičkog kretanja i tada je ukupna magnetizacija paramagnetika jednaka nuli. U spoljašnjem magnetnom polju magnetni momenti paramagnetika se orijentišu u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Ovo je karakteristično za prelazne metale. Relativna permeabilnost je veća od jedinice ($\mu_r > 1$) dok je susceptibilnost pozitivna i smanjuje se sa porastom temperature.
- **Feromagnetici** su materijali kod kojih su i odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, pojedinačni momenti atoma nekompenzovani i jako usmereni (**Tabela 1**). Feromagnetni materijal se sastoji iz više domena čime teži da postigne minimum unutrašnje energije. Unutar jednog domena svi magnetni momenti su usmereni u jednom pravcu. Domeni su međusobno razdvojeni domenskim zidovima, a u spoljašnjem magnetnom polju dolazi do promene oblika i veličine zidova.

¹Magnetna permeabilnost je elektromagnetna osobina materijala koja pokazuje intenzitet magnetizacije tela kada je ono izloženo spoljašnjem magnetnom polju. Relativna magnetna permeabilnost (μ_r) je fizička veličina koja opisuje magnetnu propustljivost materijala u odnosu na magnetnu permeabilnost vakuuma. To je količnik magnetne permeabilnosti μ i magnetne permeabilnosti vakuuma ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$).

² Magnetna susceptibilnost (χ) se definiše kao odnos magnetizacije M i jačine spoljašnjeg magnetnog polja H ($\chi = \frac{M}{H}$)

Povećanjem temperature spontana magnetizacija se smanjuje. Na Curie-jevoj temperaturi feromagnetik postaje paramagnetik. Relativna permeabilnost im je mnogo veća od jedinice ($\mu_r \gg 1$), a i susceptibilnost je takođe velika i ima pozitivnu vrednost.

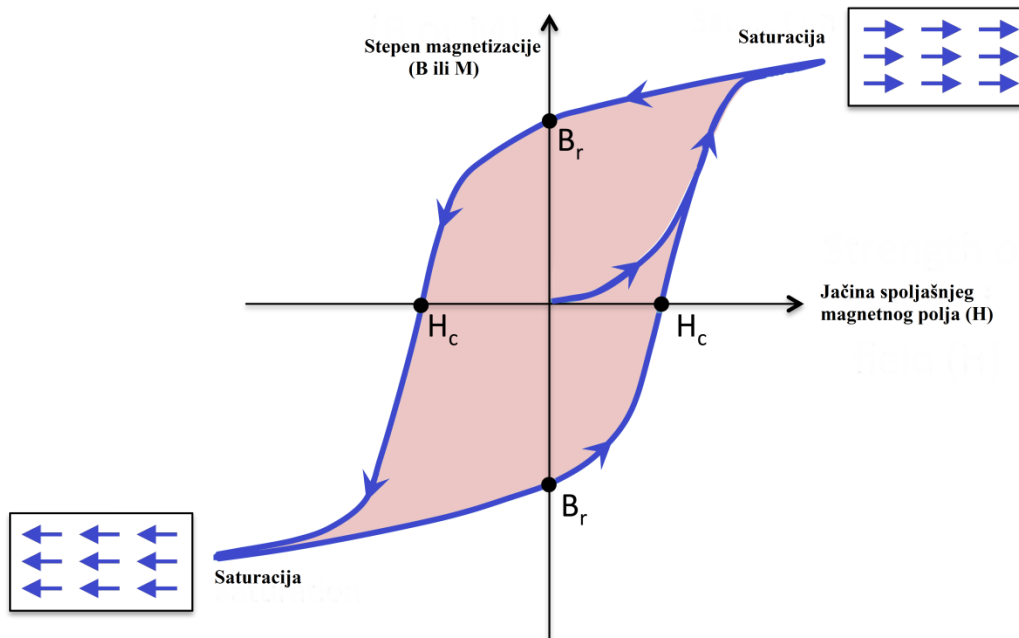
- **Antiferomagnetici** su materijali kod kojih uzajamno dejstvo između atoma sa permanentnim magnetnim momentima je takvo da se magnetni momenti susednih atoma orijentišu antiparalelno jedan u odnosu na drugi. Ovakvi materijali su sastavljeni od dve magnetne podrešetke (M_x i M_y). Magnetni momenti u ove dve podrešetke su istog pravca i inteziteta ($M_x=M_y$), ali su različitog smera, pa je ukupni magnetni momenat jednak nuli (**Tabela 1**). Može se desiti i da kod nekih antiferomagnetika vrednost ukupnog magnetnog momenta nije jednaka nuli jer magnetni momenti nisu paralelni već zaklapaju neki ugao. Temperatura na kojoj se spontana uređenost magnetnih momenata ovih materija narušava je Néelova temperatura.
- **Ferimagnetici** se takođe sastoje od dve međusobno preklapljene podrešetke kod kojih su magnetni momenti antiparalelni. U slučaju ferimagnetika ukupni magnetni momenat nije jednak nuli jer magnetni momenti nisu istog inteziteta (**Tabela 1**). Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja ferimagnetni materijali se ponašaju slično feromagnetnim.

Tabela 1. Prikaz magnetnih momenata u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja

<i>Vrsta</i>	<i>Orijentacija</i>
<i>Paramagnetici</i>	$\nearrow \uparrow \rightarrow \downarrow \leftarrow \swarrow$
<i>Feromagnetici</i>	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
<i>Antiferomagnetici</i>	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
<i>Ferimagnetici</i>	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$

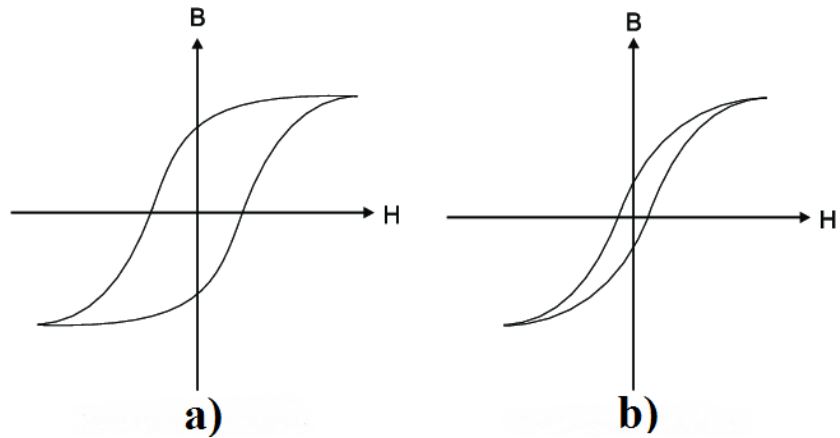
Pri procesu magnetizacije feromagnetnog materijala pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja na temperaturi nižoj od Curie-jeve dolazi do promene orijentacije i veličine domena. Mehanizam namagnetisavanja se odvija u nekoliko faza. U prvoj fazi

pri slabom magnetnom polju dolazi do povećanja onih magnetnih domena čiji rezultujući magnetni moment zaklapa najmanji ugao sa spoljašnjim magnetnim poljem na račun domena sa manje povoljnom orijentacijom. Druga faza se odvija pri jačim poljima i tu dolazi do orijentacije magnetnih momenata domena u smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Kada se se vektori magnetnih momenata svih domena orijentišu u pravcu spoljašnjeg magnetnog polja, magnetizacija M dostiže svoju saturacionu vrednost (M_s). Kada ponovo dođe do smanjenja magnetnog polja, magnetizacija će imati neku konačnu vrednost, neće pasti na nulu i to je remanentna magnetizacija (M_r). uzrok ovom fenomenu je zaustavljanje domena u nekim metastabilnim položajima. Nakon primenjivanja polja u suprotnom smeru (H_c , koercitivno polje) magnetizacija pada na nulu. Ako takvo polje nastavi da se povećava doći će do postizanja maksimuma magnetizacije, ali u suprotnom smeru. Ponovnim smanjivanjem polja do vrednosti nula i povećanjem polja u suprotnom smeru, proces magnetizacije teče slično praveći histerezisnu petlju (**Slika 1**).



Slika 1. Histerezisna petlja

Površina ograničena histerezisnom krivom proporcionalna je energiji koja je utrošena za magnetizaciju datog materijala. Prema obliku i površini histerezisne krive, magnetni materijali se mogu podeliti na tvrde i meke (**Slika 2**). Magnetni materijali čija je površina histerezisne petlje mala su magnetno meki materijali. To ukazuje da se oni lako namagnetišu i razmagnetišu. Magnetno tvrdi materijali imaju veliku remanentnu magnetizaciju i površinu histerezisne krive.



Slika 2. Histerezisna petlja tvrdih (a) i mekih (b) magnetnih materijala

Feritni materijali

Feriti predstavljaju klasu magnetnih oksidnih jedinjenja koja sadrže gvožđe (III) - oksid (Fe_2O_3) kao glavnu komponentu. Magnetit (Fe_3O_4), kao ferit prirodnog porekla, je još od davnina poznat ljudima.

Postoji podela na magnetno *meke* i *tvrde* ferite. Magnetno *meke* ferite odlikuje kubna kristalna struktura i to su feriti koji se lako namagnetišu i razmagnetišu. Magnetno *tvrde* ferite karakteriše heksagonalna kristalna struktura i oni nalaze primenu na mestima gde je potrebna stalna namagnetisanost materijala. Opšta formula *mekih* ferita je MFe_2O_4 , odnosno $\text{MO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ gde je M jedan dvovalentni katjon ili, kod mešovitih ferita, dva ili više katjona, najčešće prelaznih metala 3d serije ili lantanida. Opšta formula *tvrdih* ferita je $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, gde M predstavlja dvovalentni katjon velikog radijusa (Ba^{2+} , Sr^{2+} ili Pb^{2+}). Magnetne osobine proizilaze iz interakcija među jonima metala koji zauzimaju određene položaje u odnosu na jone kiseonika u kristalnoj strukturi oksida. U odnosu na druge magnetne materijale, ferite odlikuje niz prednosti kao što su visoka električna otpornost, niska cena, velika temperaturna i vremenska stabilnost zbog čega nalaze široku primenu u transformatorima, temperaturnim senzorima, fotokatalizi, elektronici [36-39] itd.

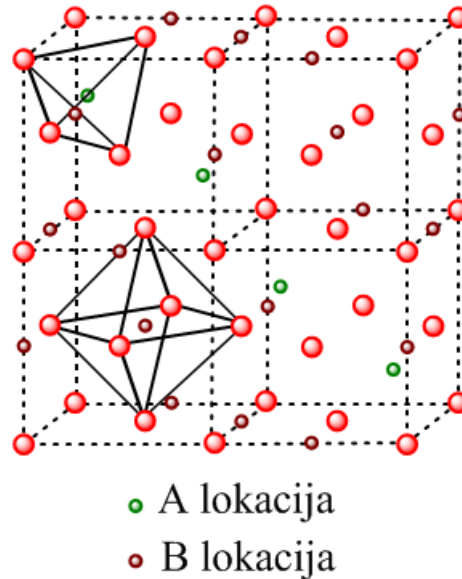
U prvim istraživanjima *mešovitih* ferita, M je označavao kombinacije Cu-Zn, Mn-Zn ili Ni-Zn. Prva od ovih kombinacijaviše nije u upotrebi. Mangan-cink i nikel-cink feriti su široko rasprostranjeni, zbog svoje visoke permeabilnosti, pa čine veliki deo komercijalne proizvodnje ferita. Menjanjem odnosa Zn-Mn i Zn-Ni, moguće je prema potrebi podešavati magnetne osobine materijala.

Struktura mekih ferita

Feriti spinelske strukture su najrasprostranjeniji, pa je termin spinel gotovo postao sinonim za reč ferit. Struktura spinela izvedena je iz nemagnetnog minerala spinela formule MgAl_2O_4 ili $\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ čiju je strukturu proučavao Bragg (1915).

Kristalna rešetka kod spinela je površinski centrirana kubna rešetka koja u jediničnoj ćeliji sadrži 32 atoma kiseonika. Između slojeva kiseonikovih jona, ako ih jednostavno posmatramo kao sfere, postoje intersticijalna mesta koja mogu primiti metalne jone. Ova intersticijalna mesta nisu ista. Kod mesta označenih kao A lokacije metalni jon je tetraedarski koordinovan atomima kiseonika. Kod drugih mesta označenih

kao B lokacije metalni jon je oktaedarski koordinovan atomima kiseonika. U jediničnoj ćeliji postoje 64 tetraedarska i 32 oktaedarska mesta. Ako bi sva ova mesta bila ispunjena metalnim jonima, bilo valence II ili III, pozitivno naelektrisanje bi bilo mnogo veće od negativnog naelektrisanja i takva struktura ne bi bila elektroneutralna. Ispostavilo se da je od 64 tetradarskih mesta samo 8 okupirano, dok je od 32 oktaedarska mesta 16 okupirano. Jedinična ćelija spinela sadrži dva tipa subćelija (**Slika 3**).



Slika 3. Grafički prikaz dve subćelije jedinične ćelije spinela sa prikazanim tetraedarskim, (A) lokacijama i oktaedarskim, (B) lokacijama

Da li će metalni joni zauzimati A ili B mesta zavisi od više faktora kao što su: veličina jonskog radijusa, veličina samog mesta, temperatura i afinitet metalnog jona ka određenoj koordinaciji. Dva najvažnija faktora su veličina jonskog radijusa i veličina samog mesta. Pošto su radijusi dvovalentnih jona veći od radijusa trovalentnih jona iste periode, a oktaedarska mesta nešto veća od tetraedarskih, logično je da će trovalentni joni (Fe^{3+}) zauzimati tetraedarske položaje dok će dvovalentni joni (npr. Co^{2+}) zauzimati oktaedarske položaje. Izuzetak su dvovalentni joni cinka i kadmijuma kod kojih je favorizovana tetraedarska koordinacija zbog njihove elektronske konfiguracije [40].

One spinelne strukture kod kojih dvovalentni joni zauzimaju tetraedarske položaje, a trovalentni joni oktaedarske nazivaju se *normalnim spinelnim strukturama*. Struktura

normalnog spinela je karakteristična za cink-ferit i kadmijum-ferit. Ovi feriti nemaju ferimagnetne osobine (**Tabela 2**).

Spinelne strukture kod kojih oktaedarske položaje zauzimaju dvovalentni joni, a tetraedarske trovalentni joni nazivaju se *inverznim spinelnim strukturama*. Neki primeri ferita sa inverznom spinelnom strukturom su nikel-ferit, kobalt-ferit, fero-ferit itd. U slučaju nikel-ferita ($\text{NiOxFe}_2\text{O}_4$), feri-joni preferiraju tetraedarska mesta, ali tamo ima mesta samo za polovinu ovih jona (osam), druga polovina ovih jona se sa jonima nikla smešta u oktaedarske položaje. Antiferomagnetične interakcije orijentišu feri-jone sa oktaedarskih mesta antiparalelno u odnosu na feri-jone sa tetraedarskih mesta, pa se zato magnetni momenti koji potiču od feri-jona poništavaju, ali ostaje nekompenzovani magnetni momenat koji potiče od jona nikla (**Tabela 2**).

Postoji i mešovita spinelna struktura kod koje su joni dvovalentnih i trovalentnih metala proizvoljno raspoređeni na pozicijama A i B. Težnja cink jona da zauzmu tetraedarska mesta koristi se da se postignu bolje osobine mešovitih ferita. Na primer u slučaju Ni-ferita kod kojeg je 50% Ni^{2+} jona zamenjeno Zn^{2+} jonima ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), Zn^{2+} joni zauzimaju pola dostupnih tetraedarska mesta, dok drugu polovinu zauzimaju feri-joni. Ostali feri-joni zauzimaju oktaedarska mesta zajedno sa jonima nikla. Feri-joni koji se nalaze na tetraedarskim položajima neutrališu magnetne momente samo trećine feri-jona u oktaedarskim položajima. Totalni nekompenzovani magnetni momenat potiče od preostalih Fe^{3+} jona i Ni^{2+} jona (**Tabela 2**).

Tabela 2. Distribucija metalnih jona u feritima

Tip ferita	A mesta		B mesta		Rezultujući mag. moment
	Jon	Moment	Jon	Moment	
ZnFe_2O_4 (normalni spinel)	Zn^{2+}	/	Fe^{3+}	↑ ↓	0
NiFe_2O_4 (inverzni spinel)	Fe^{3+}	↓	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$	↑ ↑	↑
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mešoviti spinel)	$\text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	↓	$\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$	↑ ↑	↑

Načini sinteze ferita

Poslednjih godina feriti su sintetisani u nanokristalnoj formi pomoću više različitih metoda sinteze. Osobine ovih nanočestičnih ferita su različite od ferita čije su čestice mikrometerske veličine, pa oni nalaze primenu za ciljanu isporuku lekova [13, 14], kao kontrastna sredstva [4-7], kod hipertermije [8-12], kao senzori [41], katalizatori [42] itd. Parametri sinteze kao što su na primer pH vrednost, temperatura i vreme sinterovanja, igraju važnu ulogu u dobijanju ferita određenih svojstava. Strukturne, magnetne, električne i optičke osobine nano-ferita veoma zavise od metoda i parametara sinteze. Zbog toga je izbor odgovarajuće metode sinteze ključ u dobijanju odgovarajućih ferita.

Neki od načina sinteze ferita su:

- **Oksidni metod:** Ovaj metod predstavlja mešanje smese oksida visoke čistoće, njihovo zagrevanje na temperaturama od 500-700 °C, a zatim usitnjavanje dobijenog materijala.
- **Dekompozicioni metod:** Ovaj metod koristi soli metala (karbonate, oksalate, nitrate) ili komplekse sa organskim ligandima (kompleksi sa β -diketonatima). Ovi prekursori se pomešaju, termički razgrade do oksida, a nakon toga dolazi do zagrevanja na 500-700 °C, pa usitnjavanja dobijenog materijala. Ovom metodom mogu se dobiti feritne čestice veličine manje od 20 nm [43].
- **Metoda mikroemulzije:** Mikroemulzija je optički providna, izotropna i termodinamički stabilizovana disperzija. Emulzija je stabilizovana molekulima surfaktanta. Kod ove sinteze hemikalije se biraju na takav način da je jedna od njih rastvorljiva u vodi, a druga samo u organskoj fazi. Emulzija je napravljena mešanjem male količine vode u velikoj količini organske faze u prisustvu surfaktanta. Veličina kapljica vode u ovako dobijenoj emulziji direktno zavisi od odnosa vode i surfaktanta. Molekuli surfaktanta se sakupljaju na površini kapljice vode i stabilizuju kapljicu. Takva kapljica se naziva reverznom micelom. Pošto je kapljica mala, samo mala količina reaktanata može ući u nju. Što se više surfaktanta doda, to nastaje manja kapljica. Kada ova kapljica reaguje sa drugim reaktantom, formira se nanometerska čestica. Ovako formirana nanočestica je zaštićena od daljeg rasta veličinom same kapljice, a dodati molekuli surfaktanta

sprečavaju i aglomeraciju ovako nastalih čestica. Veličina feritnih čestica dobijenih ovom tehnikom varira od 6-8 nm [44, 45], pa do 20-80 nm [46] u zavisnosti od uslova sinteze.

- **Metoda taloženja:** Ova metoda uključuje istovremeno taloženje potrebnih hidroksida iz rastvora metalnih soli (hlorida i nitrata najčešće) tako da talog sadrži tražene metale u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu. Taložni reagensi su najčešće amonijak, natrijum-hidroksid, amonijum-oksalat, oksalna kiselina. Zagrevanjem nastalog taloga na višim temperaturama formira se ferit [47]. Kod ove metode veoma je važno poznavanje proizvoda rastvorljivosti, da bi se odredila pH vrednost rastvora za taloženje. Ovom metodom se mogu dobiti feritne čestice veličine ispod 12 nm [48].
- **Sinteza u mikrotalasnom polju:** Mikrotalasno procesiranje se zasniva na apsorpciji elektromagnetne energije koja dovodi do samozagrevanja. Uzorak direktno apsorbuje mikrotalasnu energiju, tako da se u kratkom vremenskom intervalu i na znatno nižim temperaturama dobijaju željeni materijali. Ovo predstavlja značajnu uštedu vremena i energije. Limitirajući korak u mikrotalasnoj sintezi je izbor polaznih reaktanata, jer je neophodno da bar jedna od komponenti polazne smeše bude apsorber mikrotalasnog zračenja. Veličina mikrotalasno sinterovanih čestica je nešto veća u odnosu na one feritne čestice dobijene klasičnim sinterovanjem [49].
- **Hidrotermalna sinteza:** Hidrotermalna sinteza se zasniva na podvrgavanju rastvora prekursora i reagenasa u vodi pri uslovima povišene temperature i pritiska, nakon čega sledi kristalizacija rastvorenih supstanci. Ovom metodom mogu se dobiti feriti veličine čestica od 6-10 nm [50], pa sve do 2 μm [51].
- **Mehanohemijska sinteza:** Mehanohemijske metode obuhvataju procese drobljenja, mlevenja i tehnike mehaničkog legiranja. Sam naziv *mehanohemija* se odnosi na reakcije pokrenute mehaničkom energijom. Prednost mehanohemije se ogleda u tome što ova metoda ne zahteva prisustvo rastvarača. Izvođenje same reakcije omogućeno je toplotom oslobođenom tokom mehaničkog tretiranja što je potpomognuto velikom kontaktnom površinom između čestica reaktanata. Veličina kristalita dobijena ovom metodom može biti i do 6 nm [52].

- **Sol-gel metoda:** Sol-gel metoda se zasniva na formiranju rastvora koloidnih čestica (sola) koji se potom razvije u čvrstu međupovezanu mrežu sa porama submikrometarskih dimenzija i polimernim lancima prosečnih dužina većih od mikrometra u tečnoj fazi (gel). Procesom sušenja se eliminiše tečna faza, a nakon toga procesom termalne razgradnje nastaju feritni materijali. Prekursor se sastoji se od soli metalnih jona (najčešće nitrati i to su oksidansi) okruženih helatnim agensima (limunska kiselina, etilen glikol, poliakrilna kiselina koji služe kao gorivo). Ovom metodom se mogu dobiti čestice veličine od 5 do 30 nm [53].
- **Sonohemijska sinteza:** Osnovni princip sonohemije je interakcija ultrazvučnog talasa sa supstancom koja se ne odvija na molekulskom nivou (talasna dužina ultrazvučnih talasa je mnogo veća od dimenzija molekula), već preko drugih mehanizama fizičke prirode koje zavise od samog sistema. Ispitivanje sonohemije podrazumeva razumevanje efekata koji nastaju u interakciji ultrazvučnih talasa, frekvencije od 20 do 100 kHz sa hemijskim sistemom. Kod neorganskih materijala u polju ultrazvuka dolazi do morfoloških modifikacija, sa jedne i hemijskih modifikacija, sa druge strane. Morfološke modifikacije podrazumevaju modifikaciju površine, fragmentaciju čestica usled sudara i njihovo međusobno sjedinjavanje. Na ovaj način se povećava aktivna površina tako da se stvaraju uslovi da morfološke modifikacije budu ispraćene hemijskim promenama. Ova vrsta modifikacija koristi se u procesima dobijanja nanostrukturnih materijala koji mogu biti nanoamorfni ili nanokristalni. Ovom metodom su dobijene feritne čestice veličine od 4-12 nm [54].

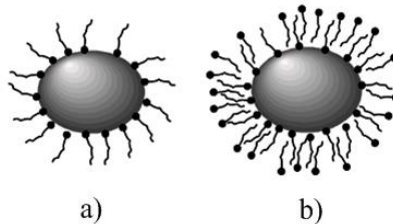
Ferofluidi

Ferofluidi su koloidne suspenzije magnetnih čestica pojedinačnih domena tipčnih dimenzija oko 10 nm dispergovanih u tečnom nosaču. Od šezdesetih godina prošlog veka, kada su ovi materijali prvi put sintetisani, tehnološke primene ferofluida nisu prestale da se povećavaju.

Ferofluidi se razlikuju od uobičajenih magnetoreoloških fluida (MRF) koji se koriste za amortizere, kočnice i kvačila. U ovom slučaju su čestice mikronske veličine dispergovane u ulju. Kod magnetoreoloških fluida primena magnetnog polja uzrokuje

ogromno povećanje viskoziteta, pa se pri primeni dovoljno jakih polja ponašaju kao čvrsta tela. Sa druge strane, ferrofluidi ostaju u tečnom stanju čak i ako su podvrgnuti snažnim magnetnim poljima.

Kako bi se izbegla aglomeracija, čestice ferrofluida moraju biti obložene. U zavisnosti od toga šta je obloga ferrofluidi se mogu podeliti u dve grupe: ferrofluide obložene surfaktantima i elektrostatički stabilizovane ferrofluide [55]. Ferrofluidi obloženi surfaktantima se sastoje od magnetnih čestica obloženih amfifilnim molekulima kao npr. oleatom kako bi se sprečilo njihovo agregiranje. Sterno odbijanje između čestica deluje kao fizička barijera koja čuva čestice u rastvoru i stabilizuje koloid. Ako su čestice raspršene u nepolarnoj fazi, kao što je ulje, polarna glava surfaktanta je pričvršćena na površinu čestica, a hidrofobni lanac je u kontaktu sa tečnošću (**Slika 4a**). S druge strane, ako su čestice dispergovane u polarnoj fazi kao što je voda, potrebno je dvoslojno oblaganje čestica je da bi se formirao hidrofilni sloj oko njih (**Slika 4b**).



Slika 4. Jednoslojno (a) i dvoslojno (b) obložene magnetne čestice

Primena ferrofluida

Današnja široka primena ferrofluida se zasniva na njihovim sledećim osobinama:

- Kreću se tamo gde je magnetno polje najjače i tamo se zadržavaju.
- Apsorbuju energiju elektromagnetnih talasa na određenim frekvencijama i zagrevaju se.
- Njihova fizička svojstva se menjaju sa primenom spoljašnjeg magnetnog polja.

Ova svojstva čine ferrofluide veoma korisnim za mnoge tehnološke, medicinske i biološke primene.

Primena u tehnologiji:

Na mnogim uređajima postoje dve ili više različitih sredina, koje moraju biti hermetički izolovane jedna od druge, ali neka osovina mora prenositi energiju iz jedne

sredine udrugu. Na primer, motor mora biti otvoreno mesto koje se može ohladiti ambijentalnim vazduhom ili nekim mehanizmom za hlađenje, dok se osovinu mora odvojiti od njega u apsolutno čisto mesto, gde može da rotira. To je slučaj, na primer sa hard diskovima računara koji moraju raditi u hermetički zatvorenoj kutiji, jer svako zrno praha, pa čak i dim može pokvariti čitanje i proces pisanja. Zbog toga je neophodno hermetičko zaptivanje otvora kroz koji prolazi osovinu. To se postiže pravljenjem otvora unutar magneta i osovine izrađene od mekog magnetnog materijala. Žleb je popunjen sa ferrofluidom, koji je fiksiran na mestu zahvaljujući magnetnom polju ometajući prolaz nečistoće, ali ostavljajući osovinu da slobodno rotira jer je tečan [55].

Jedan od načina "izvlačenja" toplote iz uređaja koji se zagrevaju tokom rada jeste korišćenje dobrog toplotnog provodnika koji povezuje uređaj sa nečim što ima mnogo veći toplotni kapacitet i, možda, mnogo veću otvorenu površinu kako bi se rasipala toplota. U nekim slučajevima dobar toplotni provodnik ne sme biti čvrst, jer bi blokirao rad opreme. Jedan od načina za postizanje željenog cilja je korišćenje ferrofluida kao toplotnog provodnika. Da je u pitanju druga tečnost koja ne sadrži magnetne čestice, ne bi mogla biti fiksirana na mestu gde treba da deluje. Dobar primer za ovu primenu je zvučnik, čija se zavojnica zagreva tokom rada. Ferrofluid se zadržava na mestu delovanja magnetnim poljem magneta koji je fiksiran na zvučnik [55].

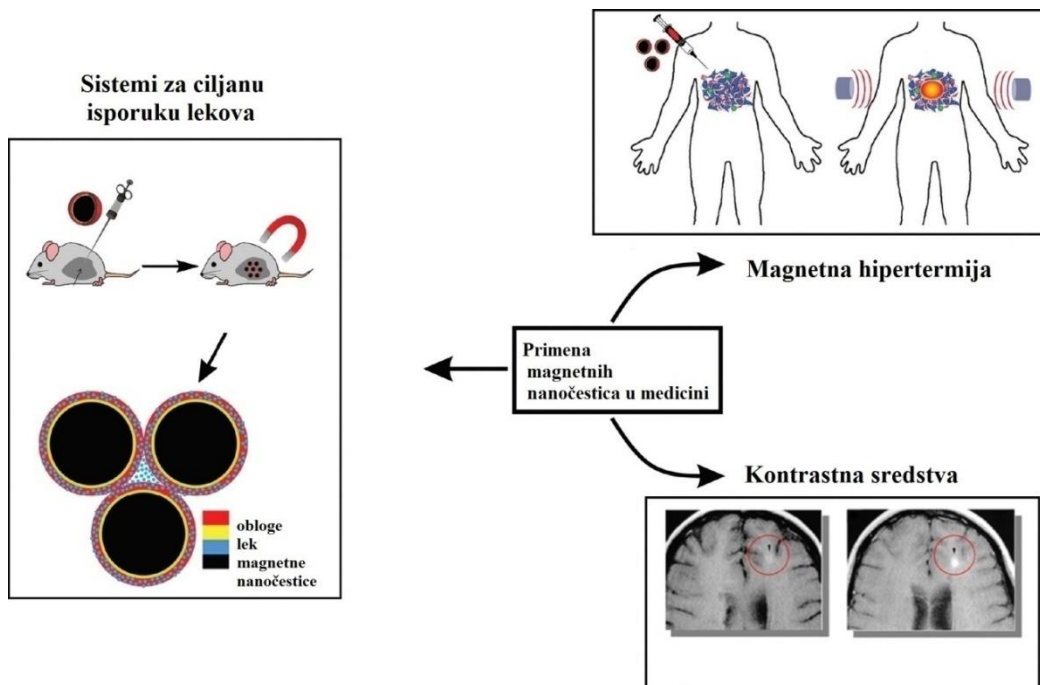
Biomedicinska primena:

Jedna od najbrže razvijenih i najzanimljivijih oblasti istraživanja svakako je ona u kojoj se nanotehnologija, biologija i medicina prožimaju. Primena nanotehnologije u medicini, poznatija kao nanomedicina, prema predviđanjima mnogih stručnjaka dovešće do revolucije u području sistema za ciljanu isporuku lekova [13, 14], dijagnostici bolesti, bioinženjeringu [8-12] kao i unapređenju kontrastnih sredstava u magnetno rezonantnoj tomografiji [4-7]. Obično se u ovom kontekstu koristi termin "teragnostika", koji, kako i sam naziv implicira, predstavlja sintezu dijagnostike i terapije.

Lokalizacija ferrofluida primenjenim magnetnim poljem daje veoma zanimljivu primenu ferrofluida u medicini (**Slika 5**). Puno pažnje je posvećeno primeni ferrofluida kao sistema za ciljanu isporuku lekova koji se koriste u hemoterapiji. Takav lek se ubrizgava u tumor karcionama i tamo zadržava neko vreme magnetnim poljem. Količina

neophodnog leka je mnogo manja od one količine leka koja bi bila potrebna da se lek distribuira u celom telu. Nakon isključivanja magnetog polja, lek će se raspršiti u telu, ali s obzirom da se radi o mnogo manjim količinama, praktično nema neželjenih efekata [13, 14].

Osobina ferrofluida da apsorbuje energiju elektromagnetnih talasa na frekvenciji koja se razlikuje od frekvencije na kojoj voda apsorbuje energiju, omogućava zagrevanje lokalizovanog dela tkiva gde je ferrofluid ubrizgan (na primer tumora) bez zagrevanja okolnih tkiva. Ovaj fenomen se naziva hipertermija. Hipertermija je jedna od metoda koje se koriste u terapiji kancera koja se zasniva na povećanju temperature tumorskog tkiva iznad 41°C. Zbog toga dolazi do narušavanja funkcije tumorskih ćelija i one odumiru. Magnetna hipertermija se zasniva na efektu oslobađanja toplote kada se magnetne nanočestice nađu u promenljivom magnetnom polju. Kao što je dobro poznato, magnetne nanočestice je moguće uspešno lokalizovati u tumorsko tkivo čime se omogućava zagrevanje samo na željenom mestu. U terapiji se ove čestice najčešće koriste u koloidnoj formi. Moguće je za ove čestice vezati i lekove za hemoterapiju ili radionuklide i tako postići kombinovano dejstvo.



Slika 5. Ilustracija primene magnetnih nanonšestica u medicini [56]

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteze i oblaganje čestica

U sintezama su korišćene sledeće hemikalije: Gvožđe (III) - hlorid heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Sigma), Gvožđe (II) - sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, >99%, Sigma), Kobalt (II) - hlorid heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Sigma), Magnezijum - hlorid heksahidrat ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, >99%, Sigma), Natrijum - hidroksid (NaOH, >96%, Sigma), Limunska kiselina (>99%, Sigma) i Oleinska kiselina (>99%, Sigma). Sve hemikalije koje su korišćene u sintezama su p.a. čistoće i upotrebljavane su bez daljeg prečišćavanja.

Rastvori zapremine 25 cm^3 koji su sadržali 0,01 mol $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ i 0,005 molova soli dvovalentnih metalnih jona ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) su zagrevani do ključanja. Nakon toga je brzo i uz mešanje dodata stehiometrijska količina vrelog rastvora NaOH (0,04 mol) i smeše su zagrevane sat vremena. Dobijeni talozi su ohlađeni do sobne temperature, a zatim ispirani destilovanom vodom do postizanja neutralne pH vrednosti i sušeni u sušnici 2 h na $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Kako bi se osigurao potpun prelazak staloženih hidroksida u oksidne materijale, uzorci su usitnjeni u ahatnom avanu, a zatim preneti u komornu peć gde su žareni jedan sat brzinom zagrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni feritni prahovi su nakon hlađena usitnjeni u ahatnom avanu.

U cilju dobijanja ferofluida, nekoliko kapi oleinske kiseline (ili 0,5 g limunske kiseline) je rastvoreno u 40 ml 0,05 M NaOH. Nakon toga u ovaj rastvor je dodato 0,05 g ferita dispergovanog u 10 mL dejonizovane vode. Dobijene miksture su prenete u ultrazvučno kupatilo prethodno zagrejano na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gde su stajale sat vremena. Na ovakav način obložene čestice su dijalizirane na $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 24 časa uz konstantno mešanje u cilju odvajanja neizreagovalih vrsta. Veličina pora creva za dijalizu je bila 10 mm (50 kD MWCO).

Analiza rendgenskom difrakcijom na prahu

Kristalna struktura uzoraka je proverena pomoću rendgenske difrakcije na prahu (X-ray powder diffraction, XRPD) koristeći Rigaku SmartLab automatizovani rendgenski difraktometar. Korišćeno je $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) zračenje ($U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$).

Podaci su prikupljeni u opsegu $15 - 90^\circ 2\theta$ sa razmakom od $0,01^\circ$ i brzinom skeniranja od $5^\circ / \text{min}$. Strukturna i mikrostrukturna ispitivanja svih uzoraka (neobloženih i obloženih) sprovedena su Rietveld-ovom metodom uz pomoć Rigaku PDXL 2.0 softvera.

Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija i sastav magnetnih čestica su određeni uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetske-disperzivne rendgenske spektroskopije (EDS) na JEOL JSM-6610LV skenirajućem elektronskom mikroskopu. EDS analize su rađene na površini od $1 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ po uzorku.

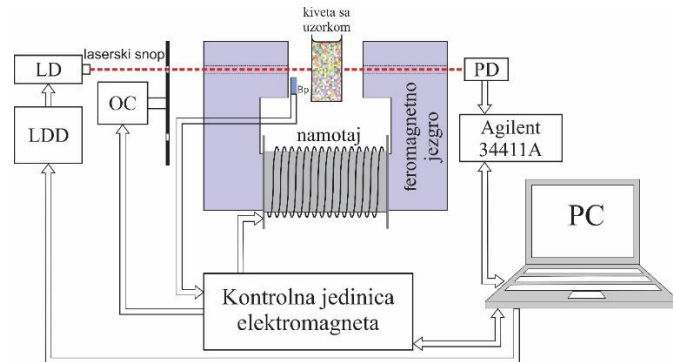
Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri su snimljeni na Nicolet 6700 FT-IR (Furijeova transformacija infracrvena spektroskopija) instrumentu (Thermo Scientific) korišćenjem tehnike umanjene ukupne refleksije (ATR), a u opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} .

Spektralna analiza - aparatura

Aparatura koja je korišćena za spektralnu analizu uticaja spoljašnjeg magnetnog polja na sintetisane nano-feritne čestice u ferrofluidu je laboratorijski dizajnirana [31]. Šema aparature je prikazana na **Slici 6**. Sistem zatvorene petlje sastoji se od senzora magnetnog polja B_p , kontrolne jedinice i namotaja elektromagneta. Senzor se montira direktno na kivetu i meri trenutnu vrednost magnetne indukcije i šalje signal kontrolnoj jedinici. Na osnovu ovog signala, mikroprocesor podešava struju kroz zavojnicu, odnosno namotaje elektromagneta, i održava postavljenu vrednost magnetnog polja. U centralnom delu jezgra elektromagneta napravljen je otvor dimenzija $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ kroz koji je svetlo iz izvora usmereno na kivetu, a zatim dalje na detektor. Kao izvor zračenja korišćena je Sanio laserska dioda DL5147-040 u single-mode režimu na talasnoj dužini od 655 nm , a kao izvor bele svetlosti NBS Modified Type FEL-000 na efektivnoj temperaturi od 6500 K . Za detekciju i merenje transmencije, odnosno inteziteta propuštene laserske svetlosti korišćena je fotodioda. Informacija o promeni vrednosti transmitancije svetlosti uzrokovanoj promenama u magnetnom polju ili procesom relaksacije je merena pomoću digitalnog multimetra AGILENT 34411 sa tačnošću od

0,01% i poslata na računar. Za sinhronizaciju i merenje struje mraka na putu svetlosnog snopa je postavljen optički prekidač (OC).



Slika 6. Aparatura korišćena za spektralnu analizu feritnih čestica u ferrofluidu pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja

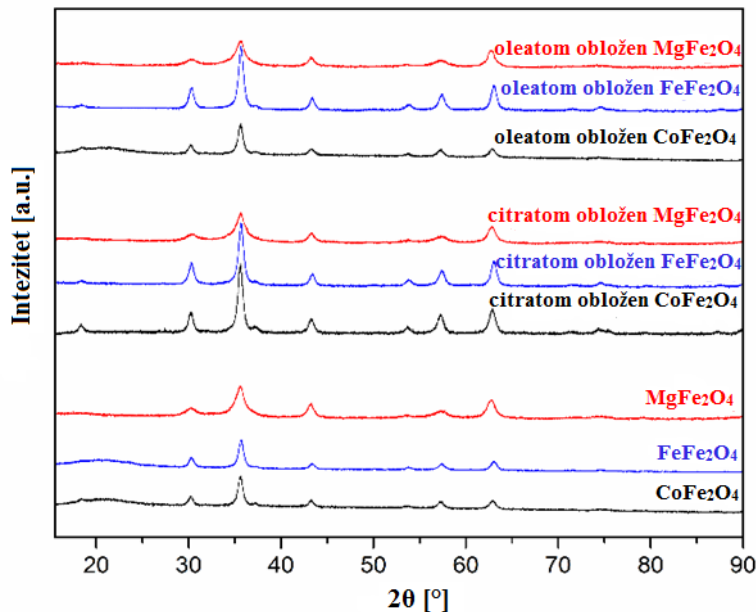
Optički mikroskop

Praćenje procesa formiranja agregata je omogućeno uz pomoć Olympus optičkog mikroskopa opremljenog Leica C4 CCD kamerom sa ukupnim uvećanjem do 40 puta. Ista koncentracija ferrofluida je naneta na pokrovno staklo. Napravljene su fotografije svih uzoraka pre i posle uticaja spoljašnjeg magnetnog polja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati analize rendgenske difrakcije na prahu

Na **Slici 7** su prikazani rendgenski difraktogrami sintetisanih feritnih prahova kao i feritnih prahova obloženih oleatom i citratom.



Slika 7. Difraktogrami obloženih i neobloženih sintetisanih ferita

Kod sve tri grupe uzoraka se mogu uočiti pikovi karakteristični za spinelnu strukturu. Intenziteti difrakcionih maksimuma kao i d -vrednosti poklapaju se sa literaturnim vrednostima za MgFe₂O₄ (01-1114 ICDD PDF), FeFe₂O₄ (11-0614) i CoFe₂O₄ (66-0244). Pikovi na difraktogramima su široki što ukazuje na malu veličinu kristalita i ultrafinu strukturu. Takođe je važno napomenuti da nisu detektovane druge faze. Kod nekih uzoraka u oblasti oko 20 °2θ javljaju se široki maksimumi, a uzroci ove anomalije su mala količina uzorka i stakleni nosač na koji su naneti uzorci.

Tabela 3 sadrži podatke o parametrima rešetke kao i o mikrostrukturnim parametrima (veličina kristalita i mikronaprezanje rešetke). Može se primetiti da mikrostrukturni parametri blago rastu kod obloženih uzoraka, što je i očekivano.

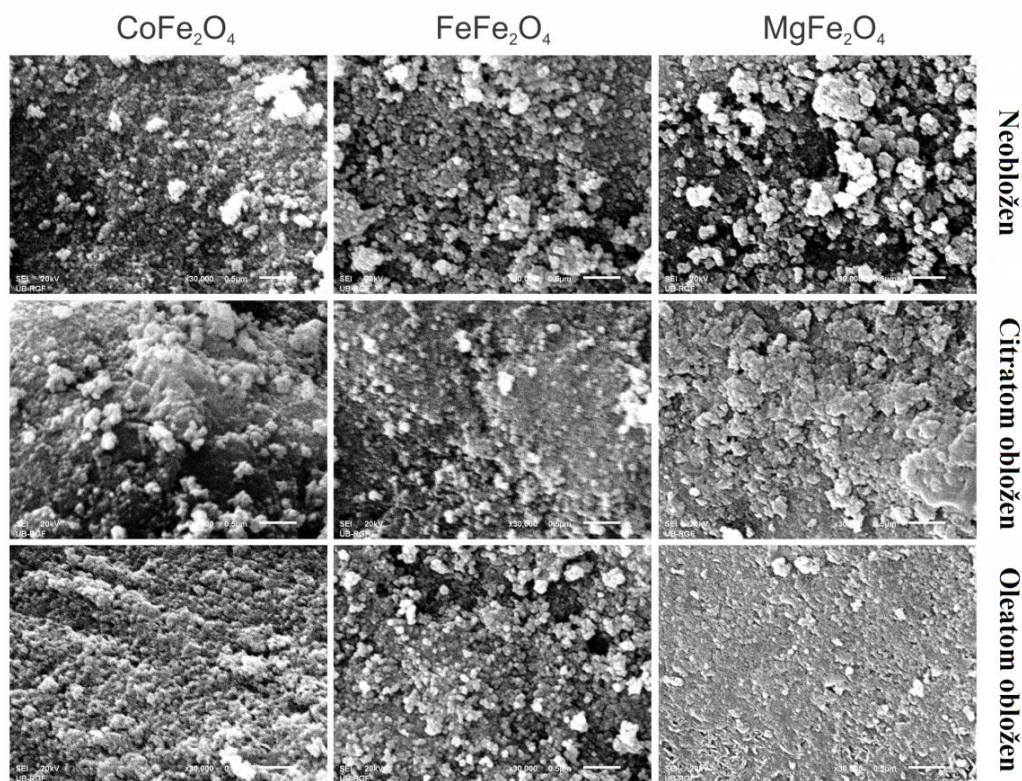
Tabela 3. Parametri rešetke, zapremina i mikrostrukturni parametri za sintetisane uzorke

	a (Å)	V (Å ³)	Veličina kristalita (Å)	Mikronaprezanje rešetke (%)
CoFe ₂ O ₄	8,3897(9)	590,5(1)	144(1)	0,26(2)
CoFe ₂ O ₄ *	8,3837(9)	589,3(1)	157(1)	0,29(1)
CoFe ₂ O ₄ **	8,3814(6)	588,8(1)	187(3)	0,33(1)
FeFe ₂ O ₄	8,3990(7)	592,5(1)	148(1)	0,19(1)
FeFe ₂ O ₄ *	8,3985(8)	592,4(1)	152(1)	0,23(1)
FeFe ₂ O ₄ **	8,3983(8)	592,3(1)	154(2)	0,24(1)
MgFe ₂ O ₄	8,3890(9)	590,4(1)	55(3)	0,10(2)
MgFe ₂ O ₄ *	8,3864(8)	589,8(1)	60(4)	0,11(2)
MgFe ₂ O ₄ **	8,3848(9)	589,5(1)	64(5)	0,12(1)

* uzorak obložen citratom, ** uzorak obložen oleatom

Skenirajuća elektronska mikroskopija

SEM analiza je rađena u cilju proučavanja morfologije sintetisanih nanočestica. Nanočestična priroda uzoraka je potvrđena i ovom metodom (**Slika 8**). Rezultati EDS analize ukazuju na očekivani hemijski sastav kod svih uzoraka.



Slika 8. SEM snimci neobloženih i obloženih uzoraka na uvećanju od 30 000 puta

Infracrveni spektri feritnih materijala

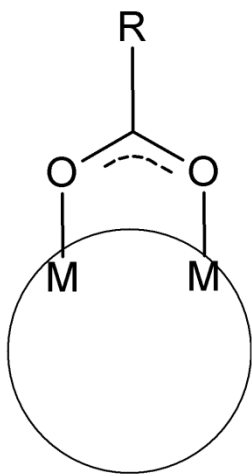
U cilju potvrde uspešnog oblaganja feritnih uzoraka citratom i oleatom urađene su FT-IR analize. Infracrveni spektri čistih ferita (CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4 i MgFe_2O_4) kao i spektri čestica obloženih citratom i oleatom su prikazani na **Slici 10**. Kod svih uzoraka mogu se primetiti trake u oblasti ispod 600 cm^{-1} što je takođe potvrda spinelne strukture. Trake jačeg inteziteta koje se nalaze u oblasti od 550 do 580 cm^{-1} potiču od istežućih metal-kiseonik vibracija pri čemu se metal nalazi na tetraedarskoj lokaciji u rešetki ($\text{M}_{\text{tetra}}\text{-O}$). Trake slabijeg inteziteta potiču takođe od metal-kiseonik istežućih vibracija, ali se metal nalazi na oktaedarskom položaju ($\text{M}_{\text{octa}}\text{-O}$). Ove trake se nalaze u oblasti od 410 do 440 cm^{-1} . Kod svih neobloženih ferita mogu se zapaziti i dve intezivne trake (oko 3400 cm^{-1} i 1640 cm^{-1}) koje potiču od slobodne ili apsorbovane vode u uzorku.

U spektrima citratom obloženih uzoraka, traka na oko 3400 cm^{-1} može biti povezana sa vibracijama -O-H grupe, ali i sa tragovima vode u uzorku. Dva pika u oblasti 1600 cm^{-1} i 1400 cm^{-1} predstavljaju asimetrične i simetrične istežuće vibracije koje potiču od karboksilata.

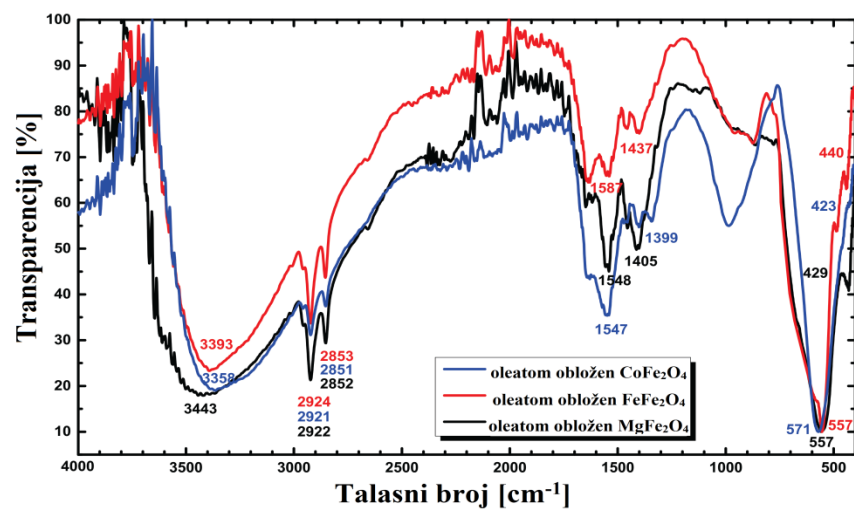
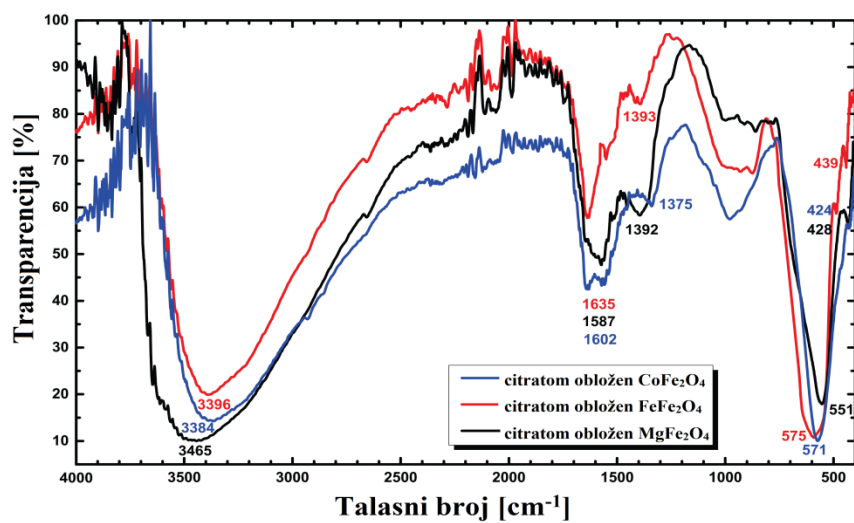
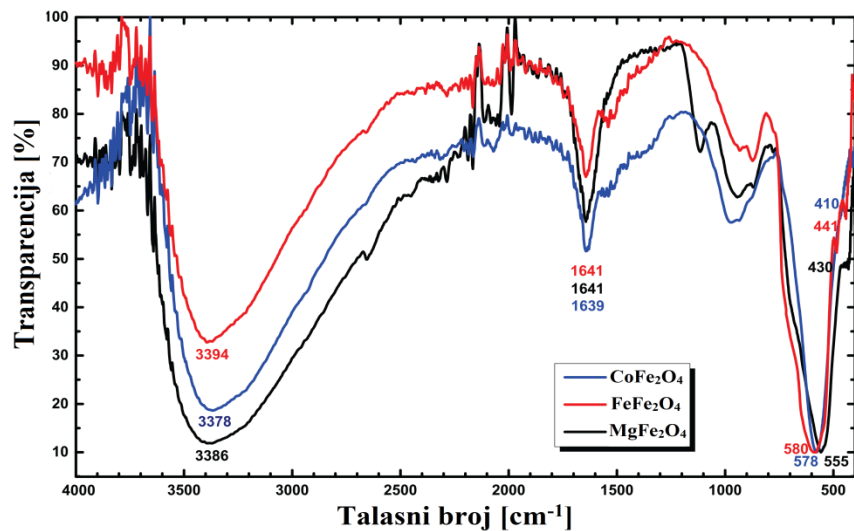
FT-IR spektri oleatom obloženih uzoraka pokazuju dve apsorpcione trake oko 2920 i 2850 cm^{-1} potiču od asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija - CH_2 grupe oleata. I u ovom slučaju trake na oko 3400 cm^{-1} potiču od tragova vode u uzorcima. Spektri takođe pokazuju i prisustvo dve trake na oko 1580 cm^{-1} (asimetrične vibracije karboksilata) i 1400 cm^{-1} (simetrične vibracije karboksilata). Ove trake potvrđuju prisustvo oleata imobilisanog na površini feritne čestice. Razlika između talasnih brojeva ove dve trake ukazuje na tip interakcije oleata sa atomima ferita na površini čestice [57]. Interakcije između karboksilatne glave obloge i jona metala mogu se svrstati u tri strukture:

- *Struktura I*: monodentatni kompleks (jedan metalni jon vezan za jedan kiseonik iz karboksilata)
- *Struktura II*: bidentatni kompleks (jedan metalni jon vezan za dva kiseonika iz karboksilata)
- *Struktura III*: kompleks sa mosnim ligandom (dva metalna jona povezana sa dva kiseonika jednog karboksilata)

Kada je razlika u talasnim brojevima ($\Delta\nu_0$) između 200 i 320 cm^{-1} , radi se o monodentatnom kompleksu. Kada je $\Delta\nu_0 < 110 \text{ cm}^{-1}$ u pitanju je bidentatni kompleks, a kada je $140 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_0 < 200 \text{ cm}^{-1}$ radi se o kompleksu sa mosnim ligandom. Pošto za sve oleatom obložene ferite u ovom radu je razlika između 110 i 200 cm^{-1} , može se zaključiti da ovi uzorci interaguju tako što se dva metalna jona povezuju sa dva kiseonika iz karboksilata koji predstavlja mosni ligand. (**Slika 9**).



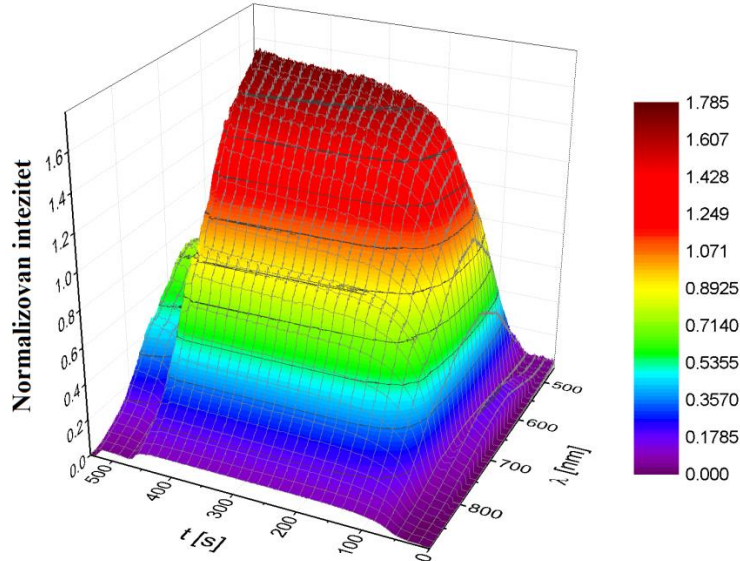
Slika 9. Šematski prikaz interakcije koju metalni joni na površini feritne čestice ostvaruju sa kiseonikovim atomima oleata



Slika 10. IR spektri neobloženih, citratom i oleatom obloženih uzoraka

Spektralna analiza

Uzorci ferrofluida smanjuju intezitet upadnog zračenja uniformno. Međutim prisustvo spoljašnjeg magnetnog polja čini ih selektivnim filterima, odnosno za određene talasne dužine (λ) postaju više propustljivi nego za ostale. U oblasti između 650 i 670 nm, citratom obložen FeFe_2O_4 pokazuje najveću osetljivost kada se primeni spoljašnje magnetno polje što se može i uočiti na **Slici 11**. U ovom regionu se nalaze talasne dužine terpaeutskih lasera, koji se najčešće koriste u dermatologiji i stomatologiji. Upravo iz ovih razloga izabran je laser na 655 nm za ispitivanje ponašanja ferrofluida praćenjem promene transmitancije kada su uzorci izloženi spoljašnjem magnetnom polju.

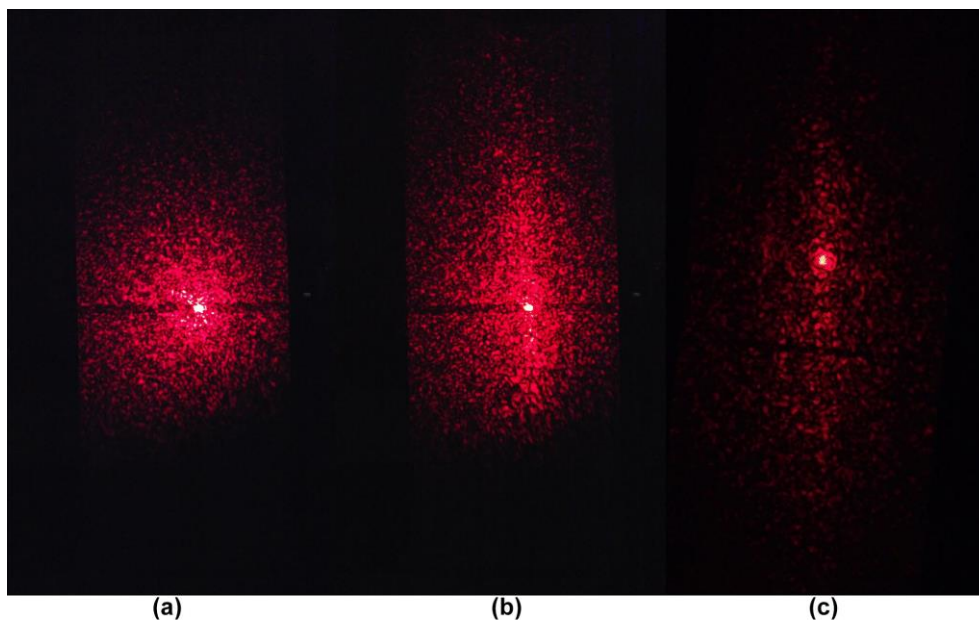


Slika 11. Prikaz normalizovanog inteziteta bele svetlosti propuštene kroz uzorak FeFe_2O_4 obložen limunskom kiselinom

Jačine magnetnog polja (B_0) korišćene za istraživanje se nalaze u opsegu od 30 do 400 mT. Iako je jačina magnetnog polja koje se koristi u medicinske svrhe, najmanje 1 T, uočeni su generalni trendovi, pa se može pretpostaviti da zapaženi efekat pri jačim poljima može biti samo veći. Primećena je pojava taloga skoro u svim uzorcima. Izuzetak predstavljaju samo uzorci ispitivani na veoma slabim poljima.

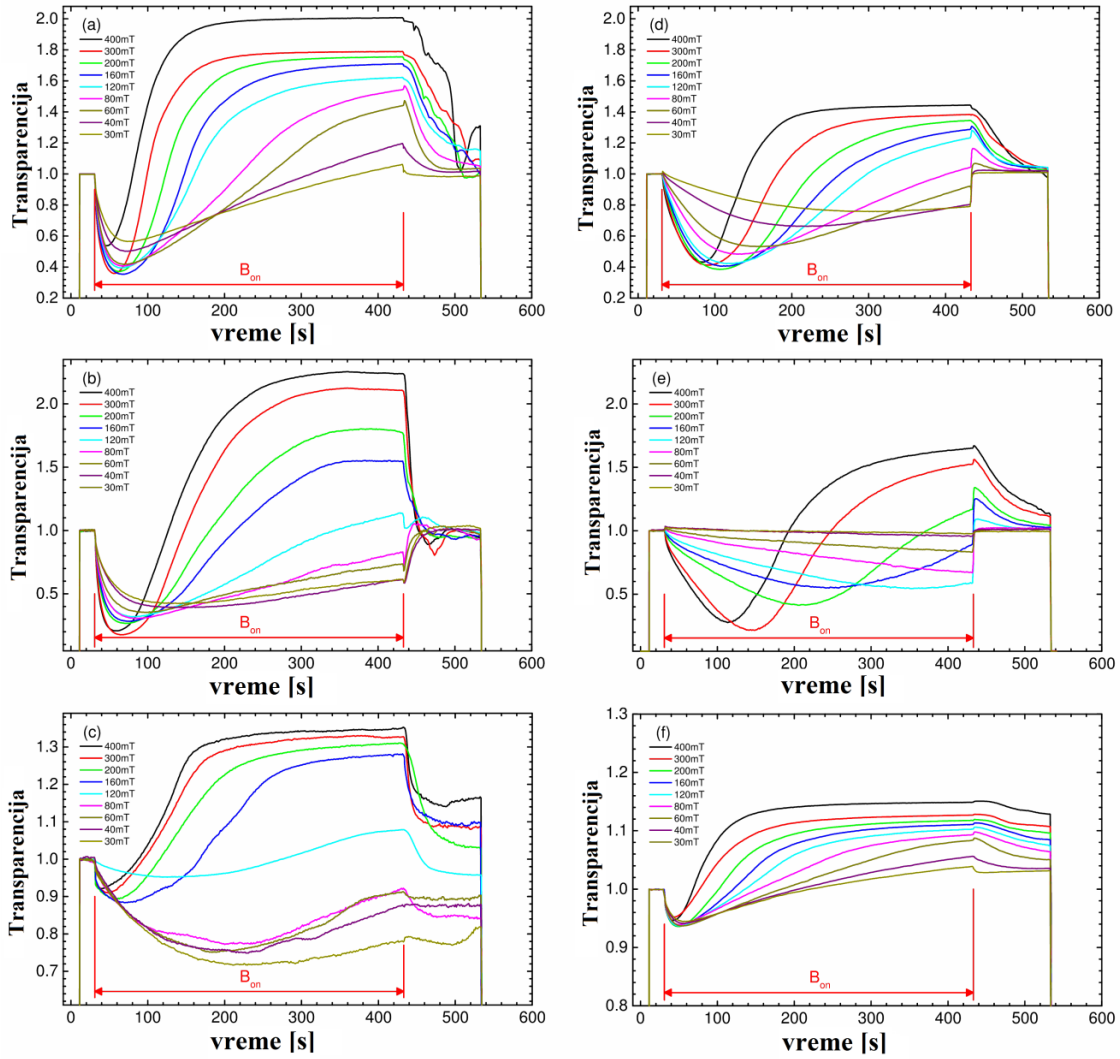
Nakon uključenja magnetnog polja, dolazi do smanjenja inteziteta transmitancije do neke minimalne vrednosti, a zatim nakon otprilike 100 s dolazi do porasta vrednosti transmitancije pri čemu dolazi do formiranja džepa (**Slika 13**). Intezitet transmitancije nastavlja da raste, a nakon nekog vremena dostiže saturacionu vrednost. Oblik i dubina džepa su različiti i zavise od vrste uzorka, kao i od jačine primenjenog magnetnog polja. Pri jačim poljima dolazi do formiranja dubljih i užih džepova. Širi i plići džepovi su primećeni na slabijim poljima kao i kod uzorka $MgFe_2O_4$ jer je $MgFe_2O_4$ manje magnetičan. Pri jačim poljima i kod magnetičnijih uzoraka dolazi do bržeg uspostavljanja saturacione vrednosti što se ogleda strmijim nagibom (**Slika 13**). Smanjenje inteziteta transmitancije se može opisati grupisanjem nanočestica u domene pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja. Nanočestice se usmeravaju ka spoljašnjem magnetnom polju. Magnetni domeni se uređuju i privlače formirajući lance³. Daljim uređivanjem magnetnih lanaca dolazi do formiranja kvazi-rešetke sačinjene od magnetnih niti. Uređivanje čestica, to jest, njihova agregacija dovodi do rasipanja svetlosti i to je glavni razlog smanjenja inteziteta transmitancije [31]. U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja magnetne nanočestice su haotično raspoređene i ceo intezitet propuštene svetlosti skoncentrisan je u jednoj tački (**Slika 12a**). Nakon uključivanja spoljašnjeg magnetnog polja i grupisanja čestica u lance u smeru polja dolazi do linijskog rasipanja propuštene svetlosti (**Slika 12b**) što dovodi do smanjenja transmitancije. Na kraju dolazi do privlačenja između lanaca, odnosno do lateralnih interakcija što uzrokuje i mnogo veće rasipanje svetlosti u odnosu na prethodna dva slučaja (**Slika 12c**). Kada agregati dostignu neku kritičnu veličinu dolazi do pojave minimuma, a zatim do rasta inteziteta transmitancije kao posledice taloženja agregata pod uticajem gravitacije. Nakon isključenja spoljašnjeg magnetnog polja dolazi do naglog pada inteziteta transmitancije.

³ U zavisnosti od fizickih i hemijskih osobina ispitivanog uzorka mogu se javiti linearni ili sferni agregati.

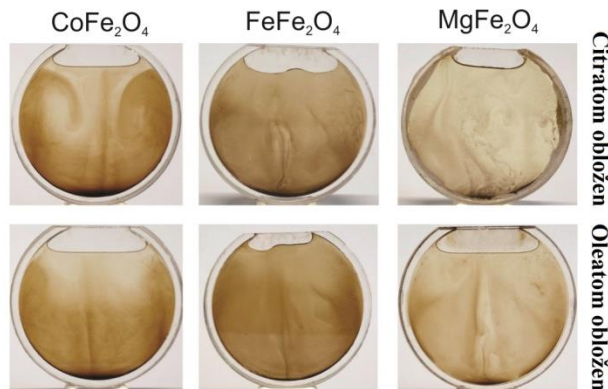


Slika 12. Prikaz pojave rasipanja transmitovane svetlosti a) čestice su nasumično raspoređene bez spoljašnjeg magnetnog polja, b) čestice se uređuju u lance u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja, c) lanci se dalje uređuju [31]

U oblasti džepa (**Slika 13**) dolazi do formiranja taloga. **Slika 14** prikazuje taloge ferrofluida formirane prilikom izlaganja uzoraka spoljašnjem magnetnom polju jačine 300 mT. Kao što se može primetiti na **Slici 14** količina formiranog taloga prati sledeći trend: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{FeFe}_2\text{O}_4 > \text{MgFe}_2\text{O}_4$.

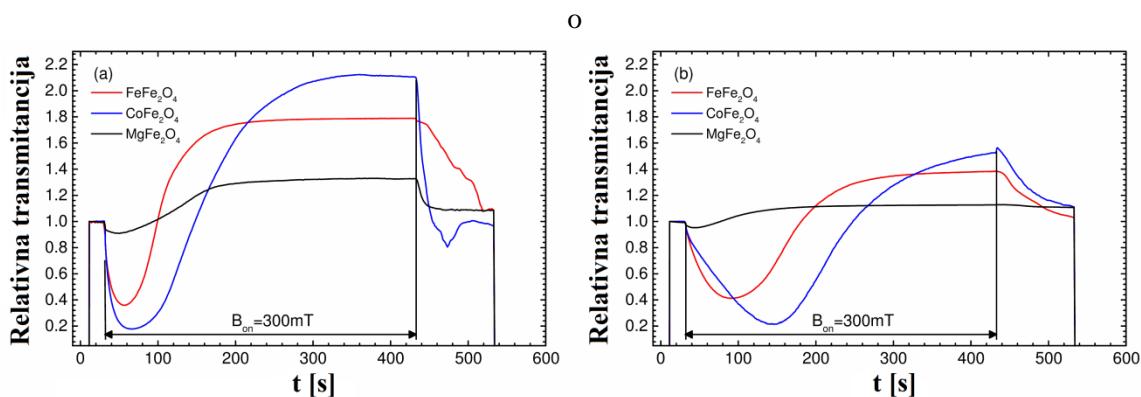


Slika 13. Prikaz promene transmitancije svetlosti u uzorcima ferofluida pod uticajem spoljašnjih magnetnih polja jačine od 30 do 400 mT a) CoFe_2O_4 obložen citratom b) FeFe_2O_4 obložen citratim c) MgFe_2O_4 obložen citratom d) CoFe_2O_4 obložen oleatom e) FeFe_2O_4 obložen oleatom f) MgFe_2O_4 obložen oleatom



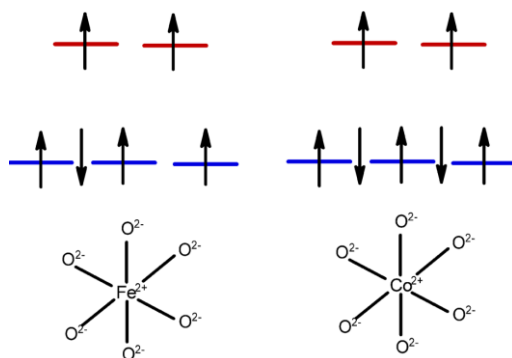
Slika 14. Prikaz formiranih taloga uzoraka ferofluida na 300 mT

Može se primetiti da pri istoj jačini magnetnog polja se kod CoFe_2O_4 pojavljuje najdublji džep i najstrmija kriva porasta transmitancije (**Slika 15**).



Slika 15. Poređenje spektralne aktivnosti na $B_0 = 300$ mT uzoraka FeFe_2O_4 , CoFe_2O_4 i MgFe_2O_4 obloženih limunskom (a) i oleinskom kiselinom (b)

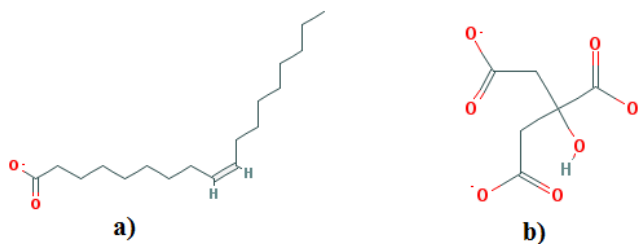
To je i očekivano jer Mg^{2+} jon nema nesparene elektrone, pa će prisustvo spoljašnjeg magnetnog polja mnogo manje uticati na MgFe_2O_4 u odnosu na FeFe_2O_4 i CoFe_2O_4 . Co^{2+} i Fe^{2+} imaju nesparene elektrone u valentnom nivou (**Slika 15**). Ono što MgFe_2O_4 čini zanimljivim za potencijalnu medicinsku primenu jeste njegova netoksičnost kao i sama netoksičnost Mg^{2+} jona. Činjenica da je kod njega efekat spoljašnjeg magnetnog polja najmanje izražen (**Slika 15**), a samim tim je i efekat taloženja najmanji (**Slika 14**) što ide u prilog njegovoj medicinskoj primeni. S druge strane divalentni joni gvožđa i kobalta su okruženi sa šest kiseonikovih jona u oktaedarskoj podrešetki i imaju visokospinsku elektronsku konfiguraciju (**Slika 16**).



Slika 16. Šematski prikaz elektronske konfiguracije Fe^{2+} i Co^{2+} u oktaedarskoj podrešetki ferita [31]

Kod Fe^{2+} i Co^{2+} dolazi do *in-state* spin-orbitalnog sprezanja što je uzrok velike magnetnokristalne anizotropije koja dovodi do izraženijih feromagnetnih osobina, odnosno veće koercitivnosti. To znači da će se FeFe_2O_4 i CoFe_2O_4 teže demagnetizovati i jasno je zašto je kod njih efekat pod uticajem spoljašnje magnetnog polja mnogo jače izražen u odnosu na MgFe_2O_4 . Pošto Co^{2+} jon ima veću konstantu spin-orbitalnog kuplovanja (533 cm^{-1}) u odnosu na Fe^{2+} jon (410 cm^{-1}), jasno je zašto CoFe_2O_4 bolje interaguje sa spoljašnjim magnetnim poljem u odnosu na FeFe_2O_4 (**Slika 14**).

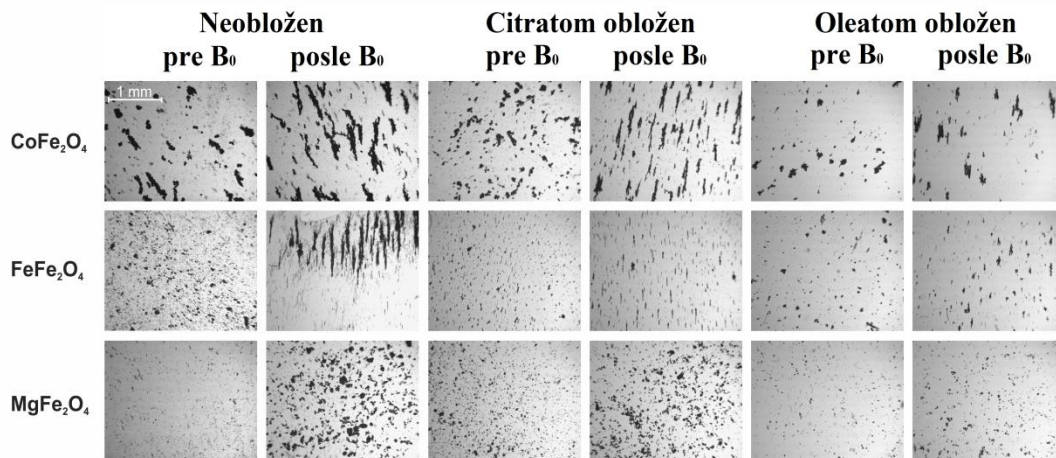
Takođe se može primetiti i da bez obzira na vrstu ferita, svi citratom obloženi uzorci pokazuju jači efekat u odnosu na one obložene oleatom (**Slika 15**). Ovo se može objasniti različitom strukturom citratnog i oleatnog anjona (**Slika 17**). Citratni jon nema dugačak nepolarni lanac kao oleatni i ima tri karboksilne grupe u odnosu na jednu karboksilnu grupu oleata. Veći broj negativno naelektrisanih karboksilnih grupa skoncentrisanih na relativno malom molekulu omogućavaju lakše oblaganje i omogućava bolje približavanje obloženih čestica, a samim tim i bolju interakciju. Samim tim izraženiji efekat agregacije biće kod citratom obloženih čestica.



Slika 17. Struktura oleata a) i citrata b)

Optička mikroskopija

Glavni razlog zbog koga feritne čestice formiraju agregate jesu magnetne dipol-dipol interakcije [24]. U slučaju CoFe_2O_4 i FeFe_2O_4 dolazi do formiranja linearnih agregata u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja što se može primetiti na **Slici 18**. Ovi agregati takođe ostvaruju i lateralne interakcije. Ova linearna agregacija nije povoljna pojava kada se ferrofluidi koriste kao kontrastna sredstva [23]. Zbog toga je veoma značajno pažljivo odabrati oblogu i dizajnirati ferrofluid tako da se interakcija čestica svede na minimum. Na **Slici 18** jasno se vidi da je stepen agregacije manji kod oleatom obloženih uzoraka što je u skladu sa prethodnim razmatranjima (**Slika 15**). U slučaju MgFe_2O_4 primećena je pojava sfernih agregata. Ovakvo ponašanje MgFe_2O_4 je očekivano s obzirom na njegovu mekšu magnetnu prirodu i poklapa se sa rezultatima spektralne analize (**Slike 13, 14 i 15**). Najveću interakciju su ostvarile neobložene čestice i tu se mogu primetiti najveći agregati, kao što je i pretpostavljeno jer ne postoji nikakva barijera koja ometa privlačenje između dva feritna jezgra (**Slika 18**).



Slika 18. Prikaz fotografija napravljenih optičkim mikroskopom za neobložene i obložene uzorke pre i posle primene spoljašnjeg magnetnog polja (B_0)

ZAKLJUČAK

Ovo istraživanje je prikazalo prednosti i mane feritnih materijala u cilju unapređenja njihove primene u medicinske svrhe i skretanja pažnje na efekte agregacije i taloženja pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja.

Biomedicinska primena ferita uslovljena je njihovim magnetnim svojstvima i zahteva relativno visoku vrednost saturacione magnetizacije kao i određenu veličinu čestica koja se mora obložiti biokompatibilnom oblogom. U cilju ispitivanja njihove potencijalne primene u medicini sintetisani feritni nanomaterijali (CoFe_2O_4 , FeFe_2O_4 i MgFe_2O_4) su obloženi citratom i oleatom. Takođe su prikazani i rezultati koji pokazuju kako se menja intezitet transmitovane laserske svetlosti na 655 nm kada se uzorci ovako obloženih čestica u ferrofluidu izlože spoljašnjem magnetnom polju čija je jačina varirala od 40 do 400 mT.

Promena inteziteta transmitancije kao i pojava agregata je zapažena u svim slučajevima, ali je efekat izraženiji kod uzoraka obloženih citratom. U poređenju sa MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 i FeFe_2O_4 pokazuju izraženiji efekat s obzirom da su jači magnetici. Još uvek nije poznato kako formiranje linearnih agregata ferita kobalta i gvožđa mogu uticati na organizam kada se isti primenjuju u medicinske svrhe, mada neke studije pokazuju da agregacija nanočestica povećava citotoksičnost.

MgFe_2O_4 , kod koga je najmanje izražen sedimentacioni efekat zbog njegovih mekših magnetnih osobina uslovljenih elektronskom strukturom Mg^{2+} jona, se nameće kao dobar izbor za primenu u biomedicini. Podatak da jedino MgFe_2O_4 od ispitivanih ferita ne pravi linearne agregate (što bi moglo ubrzati i olakšati izlučivanje iz organizma) ide u prilog prethodnoj tvrdnji uz činjenicu da je Mg^{2+} najmanje toksičan u poređenu sa jonima *3d* metala (Co^{2+} i Fe^{2+}).

Veoma je važno obratiti pažnju na sve faktore koji mogu imati veći ili manji uticaj na potencijanu primenu ferrofluida u medicini, a ne treba zanemariti ni posledice njihovog korišćenja po zdravlje pacijenata. Rezultati u okviru ove master teze bi trebalo da budu velika pomoć i dalja smernica za bolje razumevanje neograničenih magnetnih materijala koji se koriste u medicini, kao i za razvijanje strategija za dizajniranje novih nanomaterijala sa određenim željenim funkcijama koje će poboljšati njihovu primenu u dijagnostičke i terapeutske svrhe.

LITERATURA

- [1] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 1222.
- [2] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, **437**, 664.
- [3] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, 2000, **287**, 1989.
- [4] G.-P. Yan, L. Robinson, P. Hogg, *Radiography*, 2007, **13**, e5.
- [5] E. Amstad, S. Zurcher, A. Mashaghi, J. Y. Wong, M. Textor, E. Reimhult, *Small*, 2009, **5**, 1334.
- [6] R. Weissleder, A. Bogdanov, E. A. Neuwelt, M. Papisov, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1995, **16**, 321.
- [7] C. Corot, P. Robert, J. Idée, M. Port, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, **58**, 1471.
- [8] S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli, M. Mahmoudi, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, **166**, 8.
- [9] A. Hervault, N. T. K. Thanh, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11553.
- [10] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, **324**, 903.
- [11] D.- H. Kim, D. E. Nikles, D. T. Johnson, C. S. Brazel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, **320**, 2390.
- [12] S. W. Leea, S. Baea, Y. Takemurab, I. - B. Shimc, T. M. Kimd, J. Kimd, H. J. Leed, S. Zurne, C. S. Kimc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**, 2868.
- [13] Wahajuddin, S. Arora, *International Journal of Nanomedicine*, 2012, **7**, 3445.
- [14] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. - F. Fouquenet, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, P. Dubois, *The Analyst*, 2005, **130**, 1395.
- [15] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2064.
- [16] S. Amiri, H. Shokrollahi, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, **33**, 1.
- [17] S. Kanagesan, M. Hashim, S. Tamilselvan, N.B. Alitheen, I. Ismail, G. Bahmanrokh, *Journal of Nanomaterials*, 2013, **2013**, ID 865024, 8 strana

- [18] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, R. S. Ningthoujam, S. H. Pawar, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 1249
- [19] J. Jin, D. Song, J. Geng, D. Jing, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, **447**, 124.
- [20] L. Y. Iskakova, A.Y. Zubarev, *Physical Review E*, 2002, **66**, 041405.
- [21] K. Butter, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vroege, A. P. Philipse, *Nature Materials*, 2003, **2**, 88.
- [22] M. Barrett, A. Deschner, J. P. Embs, M. C. Rheinstädter, *Soft Matter*, 2011, **7**, 6678.
- [23] S. L. Saville, R. C. Woodward, M.J. House, A. Tokarev, J. Hammers, B. Qi, O.T. Mefford, 2013, *Nanoscale*, **5**, 2152.
- [24] V. S. Mendeleev, A. O Ivanov, *Physical Review E*, 2004, **70**, 051502.
- [25] J. Li, X. -D. Liu, Y.-Q. Lin, Y. Huang, L. Bai, *Applied Physics B Lasers and Optics*, 2005, **82**, 81.
- [26] X. Bai, S. Pu, L. Wang, *Optics Communications*, 2011, **284**, 4929.
- [27] Y. Huang, D. Li, F. Li, Q. Zhu, Y. Xie, *Optics Communications*, 2015, **338**, 551.
- [28] J. M. Laskar, J. Philip, B. Raj, *Physical Review E*, 2009, **80**, 041401.
- [29] J. Li, X. Liu, Y. Lin, L. Bai, Q. Li, X. Chen, A. Wang, *Applied Physics Letters*, 2007, **91**, 253108.
- [30] C. Rablau, P. Vaishnava, C. Sudakar, R. Tackett, G. Lawes, R. Naik, *Physical Review E*, 2008, **78**, 051502.
- [31] M. M. Kuraica, P. Iskrenović, M. Perić, I. Krstić, A. S. Nikolić, *Chemical Papers*, 2018, **72**, 1535.
- [32] G. Goloverda, B. Jackson, C. Kidd, V. Kolesnichenko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 1372.
- [33] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, 2005, **26**, 3995.
- [34] R. Tadmor, R. E. Rosensweig, J. Frey, J. Klein, *Langmuir*, 2000, **16**, 9117.
- [35] J. S. Sun. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li, M. Li, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, **80A**, 333.
- [36] R. Srivastava, B. C. Yadav, *International Journal of Green Nanotechnology*, 2012, **4**, 141.

- [37] K. Praveena, K. Sadhana, S. Bharadwaj, S. R. Murthy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 2433.
- [38] V. L. O. Brito, L. F. A. de Almeida, A. K. Hirata, A. C. C. Migliano, *Progress In Electromagnetics Research Letters*, 2010, **13**, 103.
- [39] R. Liu, H. T. Ou, *Journal of Nanotechnology*, 2015, **2015**, ID 727210, 7 pages
- [40] Goldman, A. (2006), *MODERN FERRITE TECHNOLOGY*, Pittsburgh, Springer
- [41] K. Mukherjee, S. B. Majumder, *Talanta*, 2010, **81**, 1826.
- [42] A. Goyal, S. Bansal, S. Singhal, *International journal of hydrogen energy*, 2014, **39**, 4895.
- [43] A. S. Nikolić, N. Cvetković, S. Đurić, J. Puzović, M. B. Pavlović, *Materials Science Forum*, 1998, **282-283**, 199
- [44] M. A. Dar, J. Shah, W. A. Siddiqui, R. K. Kotnala, *Applied Nanoscience*, 2014, **4**, 675.
- [45] A. J. Rondinone, C. Liu, Z. J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 7967.
- [46] Doruk O. Yener, H. Giesche, *Journal of American Ceramic Society*, 2001, **84**, 1987.
- [47] A. Hajalilou, S. A. Mazlan, *Applied Physics A*, 2016, **122**, 680.
- [48] R. Arulmurugana, B. Jeyadevanb, G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathanc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **288**, 470.
- [49] M. Yan, J. Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **305**, 171.
- [50] C. Upadhyaya, D. Mishrab, H.C. Vermaa, S. Anandc, R. P. Das, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **260**, 188.
- [51] M. Sisk, I. Kilbrida, A. J. Barker, *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14**, 153.
- [52] Č. Jovalekić, M. Zdujić, A. Radaković, M. Mitrić, *Materials Letters*, 1995, **24**, 365.
- [53] D. H. Chen, X. R. He, *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**, 1369.
- [54] M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, D. Bhattacharya, Y. Iida, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15234.
- [55] C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, 2005, **35**, 718.
- [56] I. Ban, J. Stergar, U Maver, *Nanotechnology Reviews*, 2018, 10.1515/ntrev-2017-0193.

[57] M. Mahdavi, M. B. Ahmad, M. J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M. Z. A. Rahman, J. Amin, *Molecules*, 2013, **18**, 7533.