

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

На V седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, одржаној 09.02.2017, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Виолете Николић, мастер физикохемичара, под насловом: „**Магнетне особине наночестичних оксида гвожђа површински модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином**“.

Пошто смо прегледали докторску дисертацију, Наставно-научном већу се подноси следећи

**ИЗВЕШТАЈ**

**А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација мастер физикохемичара Виолете Николић написана је на 129 страна куцаног текста и садржи следеће целине: *Увод* (13 страна), *Општи део* (41 страна), *Циљ рада* (2 стране), *Експериментални део* (9 стране), *Резултати и дискусија* (47 страна), *Закључак* (3 стране), *Литература*- 161 референца (9 страна), *Прилози* (4 стране), *Биографија* (1 страна). Дисертација садржи 54 слике (од тога је 14 слика из литературе, а 40 слика представља властите резултате) и 14 табела (од тога су 3 табеле са подацима из литературе, а 11 табеле са властитим резултатима).

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

Поглавље *Општи део* се састоји из четири дела. У првом делу су описане синтезе и механизми синтеза испитиваних узорака. Други део се односи на магнетизам компактних магнетних материјала. Трећи део овог поглавља описује магнетизам наночестичних материјала. У четвртном делу је дат приказ основних одлика SQUID магнетометрије.

Поглавље *Циљ рада* дефинише циљеве истраживања и њихов значај.

У поглављу *Експериментални део* описане су методе синтезе испитиваних узорака, као и методе карактеризације проучаваних материјала.

Поглавље *Резултати и дискусија* је подељено на три главне целине. Прва целина се односи на карактеризацију композита  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , синтетисаног комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел синтезе. Накнадним одгревањем композита испитана је термичка

стабилност  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, фазне трансформације, као и њена магнетна својстава. Друга целина се односи на карактеризацију наночестичног материјала  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , синтетисаног сол-гел синтезом, са посебним акцентом на испитивању његових магнетних својстава. Трећа целина се односи на структурну, морфолошку, и магнетну карактеризацију  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$  наночестица (OK – олеинска киселина), у циљу упознавања фундаменталних својстава магнетита.

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

## **Б. Опис резултата тезе**

У овој докторској дисертацији анализирани су узорци наночестичних оксида гвожђа функционализованих силицијум диоксидом и олеинском киселином,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ . Наноструктура  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  је синтетисана путем две различите методе синтезе: комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел синтезе, и сол-гел синтезом, што је омогућило добијање узорака различите структуре, морфологије и магнетних особина. Узорци синтетисани применом прве наведене методе синтезе су испитивани у циљу испитивања термичке стабилности  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе применом поступка накнадног одгревања, док је друга група узорака  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  проучавана у циљу одређивања оптималних услова (температуре и времена одгревања) припреме метастабилне  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе. Узорак  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ , добијен солвотермалном синтезом, је припремљен у циљу испитивања фундаменталних особина магнетита, попут изменских интеракција на граници фаза и промена електронске структуре магнетита. Да би се магнетно понашање испитиваних узорака корелисало са њиховим структурним особинама, примењене су следеће мерне технике: дифракција рендгенских зрака, трансмисиона електронска микроскопија, термијска анализа, инфрацрвена спектроскопија и SQUID - магнетометрија.

Резултати ове докторске дисертације су изложени у три целине:

1. Карактеризација  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наночестица добијених комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел методе
2. Карактеризација  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наночестица добијених сол-гел методом
3. Карактеризација  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$  наночестица добијених солвотермалном синтезом.

Прва целина ове докторске дисертације се односи на проучавање узорка синтетисаног методом комбинације микроемулзије и сол-гел синтезе. Овај тип синтезе омогућује добијање  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наноструктуре која садржи најчистију  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазу, уз минималну количину нечистоћа и примеса. Проучавање овог узорка је подразумевало примену накнадног одгревања  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наноструктуре, у циљу детаљнијег испитивања стабилности, трансформација и формирања  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе. Специфична расподела честица и морфологија  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночестица синтетисаних узорака омогућује истраживање

јединствених магнетних особина  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночестица, као и њихову еволуцију током третмана накнадног одгревања. Након накнадног одгревања на  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , примећен је изненађујући скок коерцитивности до  $\sim 15\text{ kOe}$ . На температурама нижим од ове критичне температуре, хистерезисне криве показују значајан пад коерцитивности (од  $21,3\text{ kOe}$  до  $1,24\text{ kOe}$ ), који се јавља услед  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазне трансформације. Неочекивано понашање коерцитивности током поступка накнадног одгревања на  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  је објашњено појавом поновног формирања  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночестица. Раст ултра-малих  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночестица ( $\sim 5\text{ nm}$ ) резултира појавом ре-формирања нове количине  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, што је потврђено оштрим скоком вредности коерцитивног поља узорака третираних на  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Друга целина се односи на карактеризацију  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наночестица добијених сол-гел методом. Показано је да оптимални услови синтезе  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе добијене применом сол-гел методе, уз коришћење  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  као прекурсора јона гвожђа, подразумевају одгревање у ваздуху, у температурском опсегу између  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , као и током времена одгревања од 3 сата. Термијска анализа је указала на температурски опсег у коме долази до трансформације оксида гвожђа, што је потврђено применом магнетометрије. Магнетна мерења су омогућила праћење термичке стабилности  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, приликом чега је закључено да се  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фаза трансформише у  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазу током веома уског температурског интервала, од  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1060\text{ }^\circ\text{C}$ . Резултати магнетних мерења су показали да је вредност коерцитивног поља,  $H_c$ , приближно константна током одгревања на  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  ( $H_c \sim 15\text{ kOe}$ ), као и током временског трајања одгревања до 18 сати. Примена поступка одгревања на  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 7 часова омогућује добијање  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  наноструктуре коју карактерише највећа коерцитивност од  $15,4\text{ kOe}$ . Продужетак времена одгревања до 25 сати има за последицу оштар пад вредности коерцитивног поља ( $H_c \sim 600\text{ Oe}$ ), што указује на изражену термичку нестабилност овог  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  полиморфа.

Трећа целина ове тезе се односи на солвотермалну синтезу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$  наночестица величине  $5\text{ nm}$ . Магнетна карактеризација овог узорка је омогућила испитивање фундаменталних магнетних одлика наночестичног магнетита. Структурне одлике узорка су испитиване ТЕМ мерењима, док је површина наночестица проучавана применом FTIC спектроскопије. Магнетна мерења су потврдила да испитивани наночестични систем показује понашање карактеристично за стање суперспинског стакла, узроковано присуством међучестичних интеракција.  $M(H)$  мерења су потврдила присуство изменских интеракција на граници фаза.  $M(T)$  мерења су омогућила детектовање ефекта реоријентације спинова, што је опажено појавом израженог минимума ZFC криве (криве хлађења у нултом пољу), у температурском интервалу од  $150\text{ K}$  до  $175\text{ K}$ . Ово је први пут да је у литератури опажена појава реоријентације спинована номагнетита путем  $M(T)$  мерења.

## Ц. Упоредна анализа резултата дисертације са резултатима из литературе

Преглед литературе указује на актуелност тематике која представља предмет истраживања ове докторске дисертације – магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином, у науци о материјалима. Велики број радова је посвећен управо овој тематици, због могућности мултидисциплинарне примене наночестичних оксида гвожђа (*J. Lliandro, J. J. Palfreyman, A. Ionescu and C. H. W. Barnes, Med. Biol. Eng. Comput. 48 (2010) 977; S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka and H. Tokoro, Sci. Rep. 5 (2015) 14414; G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Bontempi, O. I. Lebedev, C. Sada, S. Turner, G. Van Tendeloo and D. Barreca, RSC Adv. 4 (2014) 32174; M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto and S. Ohkoshi, J. Appl. Phys. 115 (2014) 172613; D. Peeters, D. Barreca, G. Carraro, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada and G. Sberveglieri, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 11813*). Магнетне особине наночестичних оксида гвожђа још увек нису довољно упознате и објашњене, што онемогућује њихову потпуну контролу и омета примену ових наночестичних материјала у комерцијалној производњи (*C. Kumar and F. Mohammad, Adv. Drug Deliv. Rev. 63 (2011) 789; L.-r. Meng, W. Chen, Y. Tan, L. Zou, C. Chen, H. Zhou, Q. Peng and Y. Li, Nano Res. 4 (2011) 370; S. Bedanta and W. Kleemann, J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (2008) 42*). Најмање испитивана фаза оксида гвожђа,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фаза, је тачно структурно описана тек 1998. године, премда њена магнетна својства ни данас нису адекватно објашњена (*M. Tadić, V. Spasojević, V. Kusigerski, D. Marković and M. Remškar, Scripta Mater. 58 (2008) 703; E. Tronc, C. Chaneac and J. P. Jolivet, J. Solid State Chem. 139 (1998) 93-104; J. Lopez-Sanchez, A. Serrano, M. Del Campo, O. Abuin, R. de la Fuente and N. Carmona, Chem. Mater. 28 (2016) 511; R. Zboril, M. Mashlan and D. Petridis, Chem. Mater. 14 (2002) 969; Y. C. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal and J. Nogués, Phys. Rev. B 79(2009) 094404; J. L. Dormann, N. Viart, J. L. Rehspringer, A. Ezzir and D. Niznansky, Hyperfine Interact. 112 (1998) 89–92; L. Machala, J. Tucek and R. Zboril, Chem. Mater. 23 (2011) 3255–3272*). Један од непревазиђених проблема који се тичу примене  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  јесте немогућност синтезе чисте  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, што је узроковано израженом термичком нестабилношћу овог  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  полиморфа (*C. Dejoie, P. Sciau, W. Li, L. Noe, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura and Z. Liu, Sci. Rep. 4 (2014) 4941; L. Machala, J. Tucek and R. Zboril, Chem. Mater. 23 (2011) 3255*). Истраживања представљена у литератури већином су усредсређена на проналажење различитих метода синтезе  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе (*P. Brazda, E. Vecernikova, E. Plizingrova, A. Lancok and D. Niznansky, J. Therm. Anal. Calorim. 117 (2014) 85; J. Morber, Y. Ding, M.S. Haluska, Y. Li, J.P. Liu, Z.L. Wang and R.L. Snyder, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21672*). Као метода која је препозната да омогућује добијање најчистије епсилон фазе, издваја се комбинација микроемулзије и сол-

гел методе (S. Sakurai, K. Tomita, K. Hashimoto, H. Yashiro and S. Okhoshi, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 20212). С друге стране, потребно је истаћи да је  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фаза препозната као метастабилни продукт који се јавља током  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазне трансформације (J. L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes and M. Kurmoo, *Hyperfine Interact.* 166 (2005) 475). С термодинамичког аспекта, величине које утичу на формирање сваке фазе оксида гвожђа су слободна енергија по запремини честице и енергетска баријера коју систем треба да савлада да би подлегао фазној трансформацији (A. Erlebach, H. D. Kurland, J. Grabow, F. A. Muller and M. Sierka, *Nanoscale* 7 (2015) 2960). Да би дошло до формирања  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе, неопходно је да дијаметар наночестица буде у одређеном опсегу величина, који је дефинисан односом хемијског потенцијала и слободне енергије система (S. Lee and H. Xu, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 13316). Узимајући у обзир да све синтезе  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе као последњи корак подразумевају реакцију таложења наночестица оксида гвожђа, расподела величина наночестица је увек широка (J. Jin, K. Hashimoto and S. Okhoshi, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1067). Услед широке дистрибуције наночестица, даљи раст честица резултује симултаним формирањем више различитих полиморфа оксида гвожђа:  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе, као и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и/или Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наночестица, што је уједно и узрок немогућности синтезе чисте  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе. Како фазне трансформације одређују присуство  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе у систему, метода комбинације микроемулзије и сол-гел синтезе је примењена у циљу детаљнијег проучавања термичке стабилности, фазних трансформација и магнетних својстава  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе. На  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фази је спроведен поступак накнадног одгревања на високим температурама. Иако се поступак накнадног одгревања често среће у литератури (S. Kang, J. W. Harrell, and D. E. Nikles, *Nano Lett.* 2 (2002) 1033; X. W. Lou, C. Yuan and L. A. Archer, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3328), за  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазу он до данас није описан у литератури. Показано је да овај поступак, спроведен на наноконпозиту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> синтетисаном комбинацијом методе микроемулзије и сол-гел методе, омогућује поновно формирање наночестица  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе током поступка накнадног одгревања, на температури карактеристичној за почетак формирања  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе-1000 °C. На овај начин је први пут уочена појава рекристализације  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе. Опажена појава се објашњава фазном трансформацијом малих  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> честица до  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе, која је узрокована варирањем температуре.

Са друге стране, у литератури је доста пажње посвећено изучавању различитих метода синтезе које би омогућиле добијање што већег процента  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазе. Korte и сарадници су синтетисали  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазу почињући синтезу из комплекса Fe(hfa)<sub>2</sub>TMEDA (D. Korte, G. Carraro, C. Maccato and M. Franko, *Opt. Mater.* 42 (2015) 370). Lancok и сарадници су припремили  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазу примењујући сол-гел синтезу, одгревањем узорака на 1000 °C током 4 часа (A. Lancok, M. Miglierini and J. Kohout, *Phys. Met. Metallogr.* 109 (2010) 524). Morber и сарадници су добили епсилон фазу на алуминијумском супстрату, полазећи од магнетита као прекурсора јона гвожђа, примењујућу ласерско депоновање (J. Morber, Y. Ding, M. S. Haluska, Y. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang and R.L. Snyder, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006)

21672). Преглед литературе показује да је детаљно испитивање оптималних услова синтезе  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе веома ретко представљало предмет изучавања (M. Popovici, M. Gich, D. Nižňanský, A. Roig, C. Savii, L. Casas, E. Molins, K. Zaveta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau and J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542). Примена магнетних мерења у оквиру ове тезе је омогућила одређивање оптималних услова синтезе  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, као и одређивање утицаја температуре и времена одгревања на вредност коерцитивног поља  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе. Варирањем параметара синтезе у веома малим корацима, омогућено је одређивање прага термичке стабилности  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фазе, синтетисане сол-гел методом. Уочено је да се фазна трансформација дешава у веома уском температурском опсегу, од 1050 °C до 1060 °C, што потврђује изразиту термичку нестабилност ове фазе оксида гвожђа.

Посебна пажња је посвећена испитивању магнетних својстава узорка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OK}$ , који је проучаван у својству модела чије би испитивање омогућило боље разумевање магнетног понашања наночестица магнетита мањих од 10 nm.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксид има примену у различитим областима биомедицине, попут магнетне хипертермије (C. Kumar and F. Mohammad, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 63 (2011) 789) или дистрибуције лекова (B. Perlstein, Z. Ram, D. Daniels, A. Ocherashvilli, Y. Roth, S. Margel and Y. Mardor, *Neuro Oncol.* 10(2008) 135; C. Sun, J. Lee and M. Zhang, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60 (2008) 1252). Овај оксид гвожђа је веома занимљив за проучавање и са фундаменталног аспекта, због тога што потпуно разумевање магнето-структурних својстава магнетита још увек није постигнуто (H. C. Wo, O. N. Mryasov, M. Abid, K. Radican and I. V. Shvets, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1830; J. Gooth, R. Zierold, J. G. Gluschke, T. Boehnert, S. Edinger, S. Barth and K. Nielsch, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 073112; Z. M. Liao, Y. D. Li, J. Xu, J. M. Zhang, K. Xia and D. P. Yu, *Nano Lett.* 6 (2006) 1087; R. Ramos, T. Kikkawa, K. Uchida, H. Adachi, I. Lucas, M. H. Aguirre, P. Algarabel, L. Morellon, S. Maekawa, E. Saitoh and M. R. Ibarra, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 072413). У литератури постоје бројна неслагања око узрока појаве изменских интеракција на граници различито уређених магнетних структура у наночестичним системима са израженим површинским ефектима (M. Levy, A. Quarta, A. Espinosa, A. Figuerola, C. Wilhelm, M. Garcia-Hernandez, A. Genovese, A. Falqui, D. Alloyeau, R. Buonsanti, P. D. Cozzoli, M. A. Garcia, F. Gazeau and T. Pellegrino, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4170; X. Sun, N. F. Huls, A. Sidgel and S. Sun, *Nano Lett.* 12 (2012) 246; M. Tadic, I. Milosevic, S. Kralj, M. L. Saboungi and L. Motte, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 1). Осим тога, магнетит испољава присуство Verwey-евог прелаза у својој нискотемпературској фази, премда у литератури још увек није постигнуто слагање око узрока овог феномена (S. P. Sena, R. A. Lindley, H. J. Blyde, Ch. Sauer, M. Al-Kafarji and G. A. Gehring, *J. Magn. Mater.* 176 (1997) 5936; E. Luchner, *IEEE Tran. Magn.* 30 (1994) 4912.). Verwey-ев прелаз представља магнетни прелаз праћен оштром променом вредности коерцитивног поља, магнетизације, проводности и топлотног капацитета (F. Walz, *J. Phys.: Condens. Mater* 14 (2002) R 285). Овај магнетни прелаз јако зависи од величине наночестица, дефеката решетке, и хемијске стехиометрије

(J. B. Yang, X. D. Zhou, W. B. Yelon, J. James, Q. Cai, K. V. Gopalakrishnan, S. K. Malik, X. C. Sun and D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7540; C. H. Lai, P. H. Huang, Y. J. Wang and R. T. Huang, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3520; J. P. Shephard, J. W. Koenitzer, R. Aragon, J. Spalek and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 8461). Reznicek и сарадници су доказали постојање везе између Verwey-евог прелаза и феномена реоријентације спинова (R. Reznicek, R. Chlan, H. Stepankova, P. Novak and M. Marysko, *J. Phys. Cond. Matter.* 24 (2012) 055501). Schmitz и сарадници су показали да је немогуће раздвојити ова два ефекта применом класичне магнетометрије (D. Schmitz, C. Schmitz-Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, S. Haldar, S. Bhandary, O. Eriksson, B. Sanyal and H. Wende, *Sci Rep.* 4 (2014) 5760). Један од веома занимљивих феномена који је уочен испитивањем овог узорка јесте феномен реоријентације спинова (SR феномен), узрокован променом електронске структуре. Магнетна анализа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/OK наночестица, синтетисаних солвотермалном синтезом, потврдила је присуство изменских интеракција на граници различитих магнетно уређених структура, као и присуство стања суперспинског стакла. Истраживање спроведено у оквиру ове докторске дисертације је потврдило да добијени узорак показује присуство јаким међучестичних интеракција које утичу на магнетна својства испитиваног узорка. М(Т) мерења су показала да на температури 158 К долази до феномена реоријентације спинова. Опажање SR феномена потврђује присуство Verwey-евог прелаза, иако је експериментално веома тешко опазити Verwey-ев прелаз код наночестица величине 5 nm, због изражених површинских ефеката. Посебан допринос ове докторске дисертације јесте да је у оквиру њених резултата први пут показано да се феномен реоријентације спинова наномагнетита може опазити применом М(Т) мерења.

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

Резултати докторске дисертације Виолете Николић публиковани су у виду 2 рада у врхунским међународним часописима (М21), 1 рад у истакнутом међународном часопису (М22), као и у виду 4 саопштења на међународним научним скуповима, од тога 3 штампана у изводу и 1 у целини.

### **М<sub>21</sub>- Радови објављени у врхунским међународним часописима**

1. **V. N. Nikolić**, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetičanin, V. Spasojević  
“Influence of annealing treatment on magnetic properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and formation of ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase”  
*Ceramics International* 43 (2017) 3147–3155
2. M. Perović, V. Kusigerski, A. Mraković, J. Blanuša, **V. Nikolić**, O. Schneeweiss, B. David, N. Pizurova

*“The glassy behaviour of poorly crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods obtained by thermal decomposition of ferrous oxalate”*

Nanotechnology 26 (2015) 1-10

### **M<sub>22</sub>- Радови објављени у истакнутим међународним часописима**

3. **V. Nikolić**, M. Perović, V. Kusigerski, M. Bošković, A. Mraković, J. Blanuša, V. Spasojević  
*“Experimental evidence for simultaneous relaxation processes in super spin glass  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle system”*

Journal of Nanoparticle Research 17 (2015) 1-12

### **M<sub>33</sub>- Саопштења са међународних научних скупова штампана у целини**

1. **V. N. Nikolić**, M. Tadić, V. Spasojević, *“Thermal stability and magnetic properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph”* 7<sup>th</sup> International Scientific Conference on Defensive Technologies – Belgrade, October 6-7, 2016, Proceedings, pp.507-512

(<http://www.vti.mod.gov.rs/oteh/elementi/rad/014.html>)

### **M<sub>34</sub>- Саопштења са међународних скупова штампана у изводу**

1. **V. Nikolić**, A. Mraković, M. Perović, M. Bošković, V. Spasojević, V. Kusigerski, J. Blanuša *“Solvothermal synthesis of magnetite nanoparticles suitable for application in magnetic hyperthermia”* 11<sup>th</sup> Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015 – Novi Sad, October 21-24, 2015 Program, Book of abstracts, p.35

2. **V. Nikolić**, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Perović, A. Mraković, M. Bošković, J. Blanuša *“Relaxation phenomena in SSG Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle system”* 16<sup>th</sup> Annual Conference Yucomat 2014 – Herceg Novi, September 1-5, 2014 Program, Book of abstracts, p.91  
(<http://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/youcomat-2014/y2014b>)

3. **V. Nikolić**, V. Spasojević, V. Kusigerski, M. Perović, A. Mraković, M. Bošković, J. Blanuša *“Spin glass like behaviour of magnetite nanoparticle system obtained by thermal decomposition of acetylacetonate precursor”* XII Young Researchers’ Conference materials science and engineering – Belgrade, December 11-13, 2013 Program, Book of abstracts, p.33  
(<http://www.mrs-serbia.org.rs/index.php/12-ycr-2013/ycr-2013>)

### **E. Закључак комисије**



На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата мастер физикохемичара Виолете Николић приказани у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос области физичке хемије као и физичке хемије материјала. Делови дисертације кандидата публиковани су у виду 3 рада у међународним часописима (2 рада категорије M21 и 1 рад категорије M22), као и у виду 4 саопштења на међународним научним скуповима, од тога 1 штампан у целини и 3 штампана у изводу. На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију мастера физикохемичара Виолете Николић под насловом:

**“Магнетне особине наночестица оксида гвожђа површински модификованих силицијум диоксидом и олеинском киселином”**

и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену комисије, рад прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри јавну одбрану докторске дисертације.

**ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:**

---

др Никола Цвјетићанин,  
редовни професор Факултет за физичку хемију  
Универзитета у Београду

---

др Марин Тадић,  
виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча“  
Универзитета у Београду

---

др Љиљана Дамјановић-Василић,  
ванредни професор Факултет за физичку хемију  
Универзитета у Београду

---

др Војислав Спасојевић,  
научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“  
Универзитета у Београду

У Београду, 09. 03.2017.