

## NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

**Predmet:** Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Adisa S. Džunuzovića

Odlukom br.35/299 od 21.09.2017 godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Adisa Džunuzovića pod naslovom

**„Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja”**

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

## R E F E R A T

### 1. UVOD

#### 1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- Kandidat Adis Džunuzović, dipl. inž. tehnologije (master inženjer), upisao je doktorske studije školske 2012/2013 godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.
- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, održanoj 20.04.2017. doneta je Odluka (broj 35/102), o imenovanju Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Adisa Džunuzovića, dipl. inž. tehnologije za izradu doktorske disertacije pod nazivom: **„Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja ”**.
- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, održanoj 01.06.2017. doneta je Odluka (broj 35/187) o prihvatanju Referata o podobnosti teme i kandidata Adisa Džunuzovića, dipl. inž. tehnologije master za izradu doktorske disertacije pod nazivom: **„Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja”**. Za mentore predložene doktorske disertacije imenovani su dr Milica Gvozdrenović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Mirjana Vijatović Petrović, viši naučni saradnik Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu.
- Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, održanoj 11.07.2017. doneta je Odluka (broj 61206-2716/2-17) o davanju saglasnosti na predlog teme doktorske disertacije Adisa Džunuzovića, dipl. inž. tehnologije master, pod nazivom: **„Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja ”**.
- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, doneta je Odluka (broj 35/299) o imenovanju Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Adisa Džunuzovića, dipl. inž. tehnologije master, pod naslovom: **„Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja”**.

## 1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, užoj naučnoj oblasti Inženjerstvo materijala, za koje je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Kompetentnost mentora dr Milice Gvozdinović, vanrednog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu i dr Mirjana Vijatović Petrović, višeg naučnog saradnika Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, potvrđuju objavljene publikacije kao i naučno-istraživačko iskustvo.

## 1.3. Biografski podaci o kandidatu

Adis Džunuzović, diplomirani inženjer tehnologije master, rođen je 21.06.1987. godine u Priboju, Srbija, gde 2006. godine završava Gimnaziju Priboj, prirodno matematički smer. Nakog toga upisuje Tehnološko-metalurški fakultet na smeru organska hemijska tehnologija sa polimernim inženjerstvom. Studije završava u martu 2011. sa prosečnom ocenom 8.17. Iste godine upisuje master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, a završava ih 2012. godine sa prosečnom ocenom 9.13. Doktorske akademske studije upisuje 2012. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Inženjerstvo materijala. Završni ispit Magneto-električna svojstva kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata odbranio je 30. 09. 2014. godine.

Od decembra 2012. godine zaposlen je u Institutu za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu. U zvanje istraživač-saradnik izabran je 16.12.2014. godine. Angažovan je na projektu III 45021 "Sinteza nanoprahova i procesiranje keramike nanokompozita sa specifičnim električnim i magnetnim svojstvima za primenu u integrisanim pasivnim komponentama", potprojekat "Sinteza nanoprahova i procesiranje keramičkih i nanokompozitnih materijala" koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i na međunarodnim projektima: COST MP0904 "Jednofazni i višefazni feroici i multiferoici ograničenih geometrija"(Single- and Multiphase Ferroic and Multiferroics with Restricted Geometries-SIMUFER), COST IC1208 "Integrisani uređaji i materijali: Izazov za nove instrumente u ICT" (Integrating Devices and Materials: A Challenge for New Instrumentation in ICT) i COST MP1308 "Elektronika zasnovana na oksidima" (Towards Oxide-Based Electronics, TO-BE). Na osnovu saradnje na projektu COST MP0904 bio je u dvonedeljnoj radnoj poseti laboratoriji Fakulteta za fiziku u Vilniju, Litvanija. Tema posete bila je "Dielektrična i magnetna svojstva  $\text{BaTiO}_3\text{-NiZnFe}_2\text{O}_4$  multiferoičnih kompozita". Angažovan je i na programu bilateralne saradnje Slovenije i Srbije "Multiferoični kompoziti za nove primene" u okviru koje je bio u dvonedeljnoj radnoj poseti Institutu Jožef Stefan u Ljubljani. Tema posete bila je "Dielektrična svojstva  $x\text{BaTiO}_3\text{-(1-x)NiZnFe}_2\text{O}_4$  ( $x= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) multiferoičnih kompozita". Učestvovao je na međunarodnim konferencijama sa usmenim i poster prezentacijama. Oblast naučno-istraživačkog rada Adisa Džunuzovića je nauka o materijalima i fizika čvrstog stanja, dok uža oblast istraživanja obuhvata sintezu feromagnetnih materijala i kompozitnih materijala sa feromagnetnim i feroelektričnim svojstvima. Specifične oblasti istraživačke aktivnosti su sinteza nikel-cink-ferita i barijum-titanata metodom auto-sagorevanja, kao i sinteza kompozitnih materijala, sinterovanje dobijenih materijala pod odgovarajućim uslovima, sa posebnim akcentom na utvrđivanje korelacija između parametara procesa, strukturnih karakteristika i svojstava dobijenog materijala. Koautor je ukupno 20 radova publikovanih u naučnim časopisima i saopštenih na naučnim skupovima. Od toga, 7 radova je publikovano u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M21). Prvi autor je na dva publikovana rada.

## **2. OPIS DISERTACIJE**

### 2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Adisa Džunuzovića, pod nazivom: „Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja ”, sastoji se od sledećih poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo,

Rezultati i diskusija, Zaključci i Literatura. Na početku disertacije dat je izvod na srpskom i engleskom jeziku.

## 2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U „Uvodu“ disertacije dat je osvrt na široku oblast primene magneto-električnih multiferoičnih materijala kao i važnost funkcionalne zavisnosti između sinteze, strukture i svojstava materijala. U ovom poglavlju definisani su predmet i glavni naučni ciljevi doktorske disertacije. Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su kompozitni materijali koji se sastoje od feromagnetne faze-nikl-cink-ferita ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ ) i feroelektrične faze barijum-titanata ( $\text{BaTiO}_3$ ). Glavni naučni ciljevi ove doktorske disertacije bili su optimizacija uslova sinteze prahova nikl-cinkferita i barijum-titanata, kao i dobijanje kompozitnih materijala dobrih magnetnih i električnih svojstava.

U „Teorijskom del“ disertacije definisani su pojmovi magnetizacije saturacije, polja saturacije, remanentne polarizacije kao i koercitivnog polja. Prikazani su pojedinačno tipovi histerezisnih petlji za dijamagnetike, paramagnetike, antiferomagnetike i feromagnetike. Detaljno su opisana svojstva magnetnih materijala: dijamagnetizam, paramagnetizam, feromagnetizam, antiferomagnetizam i feromagnetizam. Objasnjena su električna svojstva materijala, a data je i podela na provodnike, poluprovodnike i dielektrike. Prikazana su svojstva feroelektrika sa posebnim akcentom na barijum-titanat kao predstavnika ove grupe jedinjenja. Posebno je istaknuta domenska struktura barijum-titanata kao i tipovi domenske strukture koji su zastupljeni u barijum-titanatu i koji taovak bitno utiču na feroelektrična svojstva ovog materijala. Ukratko su opisana i feroelastična svojstva koja često mogu biti uparena i sa feroelastičnim svojstvima u istom materijalu. Detaljno je opisana spinelna struktura feritnih sistema kao i inverzna spinelna struktura koja je zastupljena kod nikl-ferita i nikl-cink-ferita. Dat je pregled svojstava feritnih materijala gde su istaknuta dobra magnetna svojstva, velika vrednost saturacije magnetizacije, velika mehanička čvrstoća kao i hemijska stabilnost. U daljem tekstu teorijskog dela doktorata prikazane su moguće primene feritnih materijala u industriji. Detaljno su prikazani mogući načini sinteze nikl-cink-ferita s akcentom na sintezu iz tečne faze, sintezu iz gasne faze, mehanohemijisku sintezu kao i metodu sinteze auto-sagorevanjem. Data je i struktura barijum-titanata kao i njegova dielektrična svojstva. Posebno su istaknuta velika polarizabilnost i visoke vrednosti dielektrične konstante. Prikazane su i metode dobijanja praha barijum-titanata i to mehanohemijiska sinteza, postupak sinteze u čvrstom stanju, sol-gel metoda, hidrotermalna sinteza. U poglavlju koje je posvećeno multiferoičima opisani su jednofazni multiferoići i kompoziti. Data su svojstva i primena multiferoičika kao i primeri jedinjenja koja su najviše istraživana u ovoj oblasti, kao što su  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{PbFeO}_3$  (jednofazni multiferoići) i  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ili  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  u kombinaciji sa  $\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  ili  $\text{BaSrTiO}_3$  (dvofazni multiferoićikompoziti). Na kraju teorijskog dela opisan je proces sinterovanja kao proces dobijanja guste keramike željene mikrostrukture i sastava.

U „Eksperimentalnom delu“ prikazani su podaci o upotrebljenim reaktantima kao i detaljan opis sinteze praha i keramike nikl-cink-ferita, barijum-titanata kao i multiferoičnih kompozitnih materijala. Prikazane su metode karakterizacije prahova ferita i barijum-titanata: rendgensko-difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), raspodela veličina čestica kao i FT-IR spektroskopija. Keramika kompozitnih materijala analizirana je korišćenjem XRD analize, Raman spektroskopije, skenirajuće elektronske mikroskopije, dielektrične, i impedans spektroskopije, kao i pomoću detaljnih magnetnih merenja. Prikazani su i uslovi rada instrumenata korišćenih tokom istraživanja.

Deo „Rezultati i diskusija“ se sastoji iz četiri dela: Optimizacija procesa dobijanja  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) i odabir feritnog materijala za kompozit, Karakterizacija praha i keramike barijum-titanata, Karakterizacija praha kompozitnih materijala formule  $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BaTiO}_3$  ( $x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$ ) i Karakterizacija keramike kompozitnih materijala formule  $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BaTiO}_3$  ( $x=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$ ).

U prvom delu prikazana je rendgenostrukturalna analiza kalcinisanog praha  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) sa koje se vidi da je dobijena čista faza NF i NZF što je potvrđeno postojanjem refleksija koje ukazuju na prisustvo kubne spinelne strukture. Određena je i srednja veličina

kristalita koja je između 38 i 45 nm koja raste sa zamenom  $\text{Ni}^{2+}$  jona, jonima  $\text{Zn}^{2+}$ . Analizirana je morfologija praha uz pomoć skenirajuće elektronske mikrofografije i utvrđeno je da su čestice sfernog oblika veličina manjih od 200 nm. Korišćenjem dobijenih prahova, procesom presovanja i sinterovanja dobijena je keramika gustine od 73 do 88% od teorijske gustine. Zaključeno je da se sa povećanjem koncentracije cinka dolazi do rastazrta i povećavanja stepena zgušnjavanja materijala. Prikazani su XRD difraktogrami koji prikazuju čistu feritnu fazu, bez prisustva nečistoća ili neprореagovanih faza. Korišćenjem numeričke metode izračunat je parametar kristalne rešetke, "a", koji polako raste sa povećanjem udela Zn. Ova zavisnost je skoro linearna što znači da NZF sistem prati Vegardov zakon (Vegard' law) na osnovu kog se pretpostavlja da obe komponente u svojoj čistoj formi imaju istu strukturu. Iz SEM mikrofografija se može uočiti da su veličine zrna za sve sinterovane uzorke između 0.8 i 1  $\mu\text{m}$  i da sa povećanjem udela cinka dolazi do povećanja srednje veličine zrna. Pomoću Raman spektroskopske analize potvrđeno je formiranje kubne spinelne strukture za sve dobijene materijale. Rezultati dobijeni impedans spektroskopskom analizom fitovani su ekvivalentnim kolima pomoću Z-view softvera i pokazali su da sa povećanjem koncentracije cinka u niki-cink-feritu dolazi do smanjenja ukupne otpornosti sve do odnosa 50-50 kada otpornost počinje da raste sa daljim povećanjem koncentracije cinka. Iz rezultata magnetnih merenja dobijena je uska i zasićena histerezisna petlja za sve ispitivane uzorke ferita. Oblik ovih krivih je karakterističan za meke magnetne materijale. Sa dodatkom cinka, koji je nemagnetičan, dolazi do pomeranja  $\text{Fe}^{3+}$  jona iz tetraedarskih (A) u oktaedarska mesta (B), tako da dolazi do disbalansa  $\text{Fe}^{3+}$  jona na ovim mestima i dolazi do opadanja magnetizacije. Smanjenjem koncentracije cinka ispod  $x = 0.3$  dolazi do povećanja uticaja zrna na međupovršinu zrna, čime opada magnetizacija saturacije. Generalni zaključak iz prvog poglavlja rezultata i diskusije je da je NZF(70-30) pokazao najbolja magnetna svojstva, a ovaj materijal je dalje korišćen za dobijanje kompozita formule  $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{BT}$  ( $x = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$ ).

U drugoj celini prikazani su rezultati rendgenostrukturalne analize praha i keramike barijum-titanata gde je uočeno da je dobijena tetragonalna faza barijum-titanata kao i prisustvo sekundarnih faza  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  koje zaostaju posle kacinacije, a u najvećoj meri nestaju posle sinterovanja. Prikazana je i SEM slika praha barijum-titanata sa koje se može uočiti da su čestice sfernog oblika veličine oko 100 nm. Pomoću izmenjene metode auto-sagorevanja dobijen je kristaliničan prah barijum-titanata bez prisustva sekundarnih faza. Dobijeni prah je dalje korišćen za dobijanje kompozitnih materijala formule  $x\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4 - (1-x)\text{BT}$  ( $x = 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$ ).

U trećem delu prikazani su XRD difraktogrami prahova kompozita dobijenih homogenizacijom kalciniranih prahova barijum-titanata i niki-cink-ferita. Dobijeni prah je kristaliničan bez prisustva sekundarnih faza, a potvrđeno je prisustvo perovskitne faze barijum-titanata i spinelne faze niki-cink-ferita. Urađeni su FTIR spektri prahova kompozita sa kojih su uočene apsorpcione trake koje pripadaju niki-cink-feritu i barijum-titanatu. Zaključeno je da u prahu kompozita nisu zaostala organska jedinjenja i da nije potreban dodatni termički tretman. Sa histograma raspodele veličina čestica može se uočiti bimodalna raspodela kod svih uzoraka osim u slučaju gde je maseni odnos barijum-titanata i niki-cink-ferita 50:50. Dominantne veličine čestica su između 600 i 700 nm.

Četvrti deo posvećen je objašnjenju uticaja različitih uslova sinterovanja na prisustvo sekundarne faze u dobijenim kompozitnim materijalima. Ustanovljeno je da su optimalne temperature sinterovanja 1170  $^{\circ}\text{C}$  (za uzorke NZF-BT(90-10), NZF-BT(70-30) i NZF-BT(10-90)) i 1120  $^{\circ}\text{C}$  (za uzorke NZF-BT(50-50) i NZF-BT(30-70)). Na XRD difraktogramima se uočava prisustvo obe faze i feritne i barijum-titanatne. Skenirajuće elektronske mikrofografije ukazuju na prisustvo dva tipa zrna u ovom kompozitu, poligonalnih niki-cink-ferita, dok barijum-titanat poseduje zrna sfernog oblika. Veličine zrna se kreću između 100 i 300 nm. Pošto su čestice polaznih prahova barijum-titanata sitnije u odnosu na čestice niki-cink-ferita, kompoziti sa većim udelom barijum-titanata pokazuju manju veličinu zrna osim u uzorcima gde je viša temperatura sinterovanja. Slike urađene detektorom pozadinski rasejanih elektrona- BSE slike pokazala su da uzorak NZF-BT(30-70) ima najhomogeniju raspodelu faza od ispitivanih uzoraka. Ispitivana su i dielektrična svojstva dobijenih kompozitnih materijala, praćena je zavisnost dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka od temperature (-150  $^{\circ}\text{C}$  - 250  $^{\circ}\text{C}$ ) i frekvencije (50 kHz – 1 MHz). Iz zavisnosti dielektrične konstante

od temperature mogu se uočiti fazni prelazi koji odgovaraju faznim transformacijama barijum-titanata, iz kubne u tetragonalnu strukturnu fazu (120 °C), iz tetragonalne u ortorombičnu (5 °C) i iz ortorombične u trigonalnu (-90 °C). Za uzorak NZF-BT(30-70) koji je pokazao najizraženije fazne prelaze na frekvencijama do 1 MHz urađena su dielektrična merenja i na višim frekvencijama do 1 GHz. Uočeno je da je došlo do pomeranja faznog prelaza na oko 40 °C u odnosu na fazni prelaz barijum-titanata koji se nalazi na 5 °C iz tetragonalne u ortorombičnu fazu, što je objašnjeno parcijalnom zamenom jona barijuma jonima cinka ili jona titana jonima gvožđa, što dovodi do promene veličine jona u kristalnoj rešetki barijum-titanata i tako utiče na promenu dielektričnih svojstava materijala. Iz zavisnosti dielektričnih gubitaka od frekvencije uočeno je da do temperature od -50 °C, pri vrednostima frekvenci do 150 kHz, vrednost tangensa dielektričnih gubitaka je konstanta i iznosi oko 0.015, dok za frekvencije do 1 MHz konstantna je do 10 °C i iznosi oko 0.02. Iznad ovih temperatura dolazi do eksponencijalnog rasta tangensa gubitaka. Prikazana je i zavisnost dielektrične permitivnosti od frekvencije za različite temperature gde je uočeno da sa porastom frekvencije vrednost dielektrične permitivnosti eksponencijalno opada za sve temperature. Iz frekventne zavisnosti dielektričnih gubitaka uočeno je da na višim temperaturama dolazi do naglog pada dielektričnih gubitaka što ukazuje na mehanizam polarizacije uslovljenog prisustvom  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  u feritu. Na visokim temperaturama dielektrični gubici rastu iznad 1 jer materijal postaje provodan, dok na višim frekvencijama vrednost dielektričnih gubitaka je konstantna. Urađena su i impedans merenja dobijenih kompozita i prikazani karakteristični Nikvistovi (Nyquist) dijagrami sa kojih se vidi prisustvo jednog spljoštenog polukruga, pa se pretpostavlja prisustvo dva polukružna luka koji se preklapaju što je pripisano prisustvu dve različite kristalografske faze (NZF i BT). Dolazi do smanjenja ukupne otpornosti sa povećanjem koncentracije magnetne faze, ali se pokazuje i anomalija u ponašanju jer uzorak sa najvećim udelom barijum-titanatne faze nema i najveću otpornost. Ova pojava je pripisana prisustvu male količine sekundarne faze barijum ferita koja utiče na povećanje provodnosti materijala. Energija aktivacije za dobijene kompozite izračunata je pomoću Arenijusove (Arrhenius) jednačine. Utvrđeno je da se energija aktivacije za zrno povećava sa povećanjem masenog udela barijum-titanata. U ovim materijalima se javlja tip provođenja putem polarona zbog mogućnosti prelaska 3d elektrona između  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , kao i između  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{3+}$  u feritnoj fazi i 3d elektrona i između  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  u feroelektričnoj fazi. Pošto su vrednosti za energiju aktivacije približno od 0.2 eV do 0.5 eV, došlo se do zaključka da u ovim kompozitnim materijalima mogu biti zastupljena oba tipa provođenja, i putem elektrona i putem polarona. Prikazana je i zavisnost imaginarnog dela impedansa od frekvencije sa koje se vidi pomeranje pika ka višim frekvencijama što ukazuje na pojavu relaksacionog procesa u materijalu. Na osnovu ovih dijagrama izračunate su vrednosti kapacitivnosti, iz maksimalnih vrednosti  $Z''$  i odgovarajućih vrednosti za frekvenciju, koristeći formulu  $C = 1 / 2\pi f_{\text{max}}R$ , gde je  $R$  jednako  $2Z''_{\text{max}}$ , gde je primećeno da sa porastom temperature opadaju vrednosti kapacitivnosti za sve ispitivane uzorke. Kada su uz pomoć dobijenih vrednosti kapacitivnosti izračunate vrednosti energija aktivacija došlo je do poklapanja sa izračunatim vrednostima aktivacionih energija dobijenih iz kompleksne impedans analize. Dva polukruga na "Cole-Cole" dijagramima zavisnosti  $M''$ - $M'$  ukazuju na uticaj dva različita relaksaciona procesa u materijalu zbog uticaja zrna, granice zrna i/ili različitih kristalografskih faza. U cilju određivanja ovih različitih elektro-aktivnih regiona prikazane su krive  $M''$ - $f$  gde je uočeno da na nižim temperaturama postoji prisustvo dve dielektrične relaksacije, dok na višoj temperaturi postoji samo jedna dielektrična relaksacija. Uočeno je i asimetrično širenje maksimuma, što ukazuje da je relaksacija u ovim materijalima ne-Debajevskog tipa. Za ispitivane uzorke na nižim temperaturama uočljiva je jedna relaksacija na frekvencijama ispod 10 kHz, u vidu maksimuma koji se pomera udesno ka višim frekvencijama sa porastom temperature. Iz feroelektričnih merenja za ove kompozite izračunate su vrednosti spontane polarizacije,  $P_s$ , remanentne polarizacije,  $P_r$  i koercitivnog polja,  $E_c$ . Oblik krive nije karakterističan za feroelektrične materijale osim za uzorke sa masenim udelom barijum-titanata od 90 i 70 procenata. I u ovim merenjima došlo je do odstupanja za kompozit sa masenim udelom od 90 procenata barijum-titanata jer ovaj uzorak ima manju vrednost remanentne polarizacije kao i polarizacije saturacije u odnosu na uzorak sa 70 masenih procenata barijum-titanata. Opadanje

remanentna polarizacija, Pr, u kompozitnim materijalima obično je povezano sa elektromehaničkim povezivanjem, povećanjem dielektričnih gubitaka, heterogenim provođenjem između feroelektričnih i feromagnetnih faza. Nikl-cink-ferit deluje kao prepreka za kretanje domena. Kada su zidovi domena vezani različitim vrstama defekata, u ovom slučaju kiseoničnim vakancijama ili kompleksima Fe, Ti sa kiseoničnim vakancijama dolazi do otežane polarizacije usled čega remanentna polarizacija opada a koercitivno polje raste. Magnetna merenja su pokazala karakteristične tanke histerezisne petlje za meke ferite, jer je u ovom kompozitu jedini nosilac magnetnog svojstva nikl-cink-ferit. Sa povećanjem udela cinka u nikl-cink-feritu dolazi do povećanja magnetizacije zbog ravnoteže  $Fe^{3+}$  jona između oktaedarskih i tetraedarskih mesta, što je uslovljeno migracijom  $Fe^{3+}$  jona između ovih mesta. Kod kompozita je uočeno da magnetizacija saturacije linearno opada sa smanjenjem masenog udela nikl-cink-ferita dok se vrednost koercitivnog polja povećava, što ukazuje da prisustvo barijum-titanata, kao nemagnetne faze, ne utiče na magnetne interakcije koje su proporcionalne udelu nikl-cink-ferita u kompozitu. Vrednosti koercitivnog polja za dobijene kompozite su veće u poređenju sa vrednostima za čistu magnetnu fazu zbog toga što kompoziti sadrže veću anizotropiju polja u odnosu na čist ferit. U zaključku su sažeti postignuti rezultati istraživanja, a dat je i literaturni pregled koji sadrži sve reference citirane u radu.

### **3. OCENA DISERTACIJE**

#### **3.1. Savremenost i originalnost**

Multiferoioci privlače veliku pažnju naučne javnosti zbog svojih magnetnih i električnih svojstava. U literaturi postoji značajan broj podataka koji se odnose na istraživanja kompozitnih materijala. Barijum-titanat kao električna faza u ovom kompozitu se odlikuje visokom vrednošću dielektrične konstante, a poseduje i male dielektrične gubitke pa se zbog toga ovaj materijal najviše koristi za izradu keramičkih kondenzatora. Postoji veliki broj radova koji se bavi ispitivanjem magnetnih svojstava nikl-cink-ferita, koji poseduje velike vrednosti saturacije magnetizacije i male vrednosti dielektričnih gubitaka, zbog čega je našao komercijalnu primenu za transformatore i u telekomunikacijama. U disertaciji razmatran je uticaj mikrostrukture na dielektrična i električna svojstva kompozitnih materijala što je od velikog značaja za razumevanje zavisnosti između sinteze, strukture i svojstava ovih materijala. Ovi kompozitni materijali pokazali su dobra magnetna i električna svojstva, a s obzirom da obe faze u dobijenom multiferoičnom kompozitnom materijalu zadržavaju svoja karakteristična svojstva (magnetna i dielektrična), ovi kompoziti mogu biti primenjeni kao dobri magneto-električni materijali, koji nalaze primenu za uređaje za skladištenje informacija, senzore, spinske uređaje, magnetne sonde, termistore, transduktore. Dodatno, na ova svojstva se može uticati i dopiranjem, kako barijum-titanata tako i nikl-cink-ferita, pa ima još prostora za proučavanje i poboljšanje ovih kompozitnih materijala.

#### **3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu**

U okviru ove doktorske disertacije citirana su ukupno 145 literaturna navoda, koji su omogućili da se prikaže aktuelno stanje u ispitivanoj oblasti. Većina navedenih naučnih radova su novijeg datuma, sa tematikom koja je od značaja za izradu doktorske disertacije, a sadrže i eksperimentalne rezultate mnogih naučnika. Rezultati drugih autora su analizirani i upoređeni sa rezultatima dobijenim u ovoj doktorskoj disertaciji. Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova u prijavi koju je kandidat podneo, kao i iz popisa literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja i aktuelnog stanja u ovoj oblasti u svetu.

#### **3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda**

Metoda rendgenske difrakcije korišćena je za određivanje faznog sastava i veličine kristalita praha. Ustanovljeno je formiranje kubne spinelne strukture nikl-cink -ferita i kubne perovskitne strukture barijum-titanata. Primenom Raman spektroskopije potvrđeno je formiranje kubne spinelne strukture

za dobijene materijale. Iz raspodele veličina čestica dobijenih kompozitnih prahova uočena je bimodalna raspodela kod svih ispitivanih prahova osim u slučaju gde je maseni odnos barijum-titanata i nikel-cink-ferita 50:50. Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije posmatrana je morfologija i mikrostruktura dobijenih prahova. Uočeno je da su svi prahovi u velikoj meri aglomerisani, sa malim veličinama čestica koje imaju tendenciju ka slepljivanju. Takođe je uočeno da su kristaliti nikel-cink-ferita i barijum-titanata približnih veličina, što je omogućilo i olakšalo njihovo mešanje i homogenizovanje za dalji proces sinteze kompozitnih materijala. Iz rezultata dielektričnih merenja za ispitivane kompozite identifikovani su temperaturni pikovi koji odgovaraju faznim transformacijama barijum-titanata, iz kubne u tetragonalnu strukturnu fazu (~147 °C), iz tetragonalne u ortorombičnu (~17 °C) i iz ortorombične u trigonalnu (~-73 °C). Uočeno je da dielektrična permitivnost opada sa porastom frekvence na višim temperaturama dok je njena vrednost gotovo konstantna na nižim temperaturama. Primenom impedansne spektroskopije uočeno je da se spektri u kompleksnoj ravni sastoje od dva polukruga koji su pripisani uticaju dve različite kristalografske faze u uzorku. Ukupna otpornost raste sa povećanjem masenog udela barijum-titanata, a uzorak NZF-BT(70-30) pokazao je najveću otpornost. Magnetna merenja su pokazala da magnetizacija zasićenja i polje zasićenja opadaju sa povećanjem masenog udela barijum-titanata, što je objašnjeno dilutacionim efektom. Utvrđeno je da pored masenog odnosa nikel-cink-ferita i barijum-titanata na magnetna svojstva kompozita utiče i molarni odnos nikla i cinka u nikel-cink-feritu, pa je ispitivanjem magnetnih svojstava nikel-cink-ferita utvrđeno da je optimalni molarni odnos nikla i cinka bio 70-30.

### 3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u dobijanju čiste faze barijum-titanata koji je korišćen, pored nikel-cink-ferita, za dobijanje kompozitnih materijala. U procesu dobijanja kompozita istaknut je bitan uticaj uslova sinterovanja na dobijanje materijala sastavljenog od čistih faza. Dobijanjem čistih faza poboljšana su magnetna svojstva kompozita, a pokazano je da barijum-ferit kao sekundarna faza utiče i na dielektrična i feroelektrična svojstva ovih materijala. Rezultati ovih istraživanja značajno doprinose definisanju optimalnih tehnoloških uslova za dobijanje prahova i keramike multiferoičnih kompozita, određivanju strukturnih karakteristika dobijenih materijala i uspostavljanju funkcionalne zavisnosti sa njihovim električnim i magnetnim svojstvima. Verifikaciju značaja navedenih naučno-istraživačkih aktivnosti i rezultata iz oblasti multiferoičnih materijala daju objavljeni naučni radovi publikovani u međunarodnim časopisima, ili su u pripremi za objavljivanje.

### 3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Adis Džunuzović, dipl. inž. tehnologije, angažovan je na projektu koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije, kao i na međunarodnim COST projektima. U toku izrade doktorske disertacije pokazao je stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenta, obradi i analizi dobijenih rezultata. Na osnovu dosadašnjih ostvarenih rezultata, podnete doktorske disertacije, komisija je utvrdila da kandidat poseduje kvalitete koji su potrebni za samostalni naučno-istraživački rad.

## **4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS**

### 4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Najznačajniji naučni doprinosi ove doktorske disertacije su:

- definisani su relevantni parametri sinteze u cilju dobijanja odgovarajuće mikrostrukture i svojstava keramike nikel-cink-ferita kao i kompozita na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata,
- utvrđen je uticaj cinka u nikel-cink-feritu na magnetna i električna svojstva nikel-cink-ferita
- utvrđen je uticaj masenog odnosa nikel-cink-ferita i barijum-titanata na dielektrična i magnetna svojstva materijala

- na osnovu dobijenih rezultata ukazano je na moguće oblasti primene magneto-električnog kompozita nikel cink-ferita i barijum-titanata.

#### 4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Uvidom u dostupnu naučnu literaturu iz ove oblasti istraživanja i razmatranjem rezultata dobijenih u ovoj doktorskoj disertaciji može se oceniti da se ostvareni rezultati nadovezuju i unapređuju postojeća znanja. Razmatranjem rezultata istraživanja dobijenih primenom odabrane metodologije u okviru ove disertacije pokazan je uticaj različitih faktora na električna i magnetna svojstva dobijenih materijala. Na taj način ova doktorska disertacija predstavlja korak ka praktičnoj primeni ovih kompozitnih materijala kao dobrih magneto-električnih materijala.

#### 4.3. Verifikacija naučnog doprinosa

Spisak objavljenih radova i saopštenja na konferencijama koji su proizašli iz doktorske disertacije:

##### **Naučni radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja (M21):**

1. **Džunuzović A.S.**, Ilić N., Vijatović Petrović M., Bobić J., Stojadinović B., Dohčević-Mitrović Z., Stojanović B.: Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 374, 2015, pp. 245-251, (IF 2015= **1.970**) (ISSN 0304-8853).
2. **Džunuzović A.**, Vijatović Petrović M., Stojadinović B., Ilić N., Bobić J., Foschini C., Zaghete M., Stojanović B. Multiferroic (NiZn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–BaTiO<sub>3</sub> composites prepared from nanopowders by auto-combustion method, *Ceramic International*, vol 41, 2015, pp. 13189–13200, (IF 2015= **2.605**) (ISSN 0272-8842).

##### **Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu (M34)**

1. **Džunuzović A.S.**, Ilić N.I., Bobić J.D., Vijatović Petrović M.M., Grigalaitis R., Banys J., Stojanović B.D.: *Synthesis and characterization of xBaTiO<sub>3</sub> – (1-x)NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites*, COST MP0904 Workshop, Đenova, 30 Januar- 1 Februar 2014, pp. 58
2. **Džunuzović A.S.**, Ilić N.I., Bobić J.D., Vijatović Petrović M.M., Stojadinović B.S., Dohčević-Mitrović Z.D., Stojanović B.D.: *Synthesis and characterization of nickel zinc ferrite*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> ESR COST MP0904 Workshop, Novi Sad, Novembar 6-9 2013, pp. 125-126, ISBN 978-86-6253-028-8
3. **Džunuzović A.S.**, Ilić N.I., Vijatović Petrović M.M., Bobić J.D., Grigalaitis R., Stojanović B.D.: *Structure and properties of BaTiO<sub>3</sub> – Ni(1-x)Zn(x)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites Thirteenth Young Researchers*, Proceedings of the Conference Materials Science and Engineering, Beograd, Decembar 10-12 2014, pp. 33, ISBN 978-86-80321-30-1
4. **Džunuzović A.**, Ilić N., Vijatović Petrović M., Bobić J., Stojadinović B., Dohčević-Mitrović Z., Stojanović B.: *Structure and characterization of BaTiO<sub>3</sub>-Ni<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>(x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites*, Proceedings of The 3<sup>rd</sup> Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Beograd, Jun 15-17 2015, pp. 117, ISBN 978-86-80109-19-0
5. **Džunuzović A.**, Vijatović Petrović M., Ilić N., Bobić J., Ivanov M., Makovec D., Stojanović B., : *Structure and characterization of (x)Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(1-x)BaTiO<sub>3</sub> composites*, Proceedings of The 4<sup>th</sup> Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Beograd, Jun 14-16 2017, pp. 81, ISBN 978-86-80109-19-0

## 5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega izloženog, Komisija je konstatovala da doktorska disertacija, Adisa Džunuzovića, dipl. inž. tehnologije master, pod nazivom „**Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja**” predstavlja originalan naučni doprinos u užoj naučnoj oblasti Inženjerstvo materijala.

**Predlog Komisije Nastavno naučnom veću**



Komisija je mišljenja da doktorska disertacija ispunjava sve zakonske, formalne i suštinske uslove i kriterijume primenjivane za vrednovanje doktorskih disertacija na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Sagledavajući kvalitet, obim i naučni doprinos prikazanih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati podneti Referat i da ga zajedno sa podnetom disertacijom Adisa Džunuzovića, diplomiranog inženjera tehnologije master, pod nazivom „**Magnetna i električna svojstva keramičkih kompozitnih materijala na bazi nikel-cink-ferita i barijum-titanata dobijenih postupkom auto-sagorevanja**” da na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti Tehničko-tehnoloških nauka Univerziteta u Beogradu.

Beograd, 16.10.2017.

#### ČLANOVI KOMISIJE

---

Dr Milica Gvozdenović, van. prof.  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Mirjana Vijatović Petrović, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

---

Dr Vesna Radojević, red. prof.  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Petar Uskoković, red. prof.  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Vladimir Srdić, red. prof.  
Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet