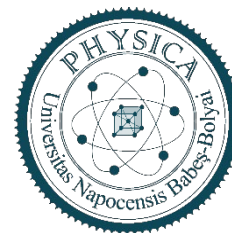




UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”

**Facultatea de Fizică
Școala Doctorală de Fizică**



Rezumatul Tezei de Doctorat

Amplificarea Proprietăților Magnetice ale Feritei de Cobalt prin Substituții

Szatmári Ádám

**Conducător Științific
Prof. Dr. Romulus Tetean**

Cluj-Napoca

2025

Cuprins

Rezumat	1
Capitolul 1 Introducere Generală	2
Capitolul 2 Nanoparticule magnetice.....	3
2.1 Proprietăți structurale ale nanoparticulelor magnetice	3
2.2 Proprietăți magnetice ale nanoparticulelor.....	4
Capitolul 3 Metode experimentale	6
3.1 Tehnici de preparare.....	6
3.2 Metode de caracterizare	7
Capitolul 4 Rezultate	8
4.1 Caracterizarea nanoparticulelor CoFe_2O_4 obținute prin metodele sol-gel și hidrotermală.....	8
4.1.1 Caracterizarea structurală și morfologică a nucleelor de nanoparticule CoFe_2O_4	8
4.1.2 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor CoFe_2O_4	11
4.2 Caracterizarea nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	12
4.2.1 Caracterizarea structurală și morfologică a $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	13
4.2.2 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	18
4.3 Caracterizarea nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	20
4.2.3 Caracterizarea structurală și morfologică a $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	20
4.2.4 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	25
Concluzii.....	29
Referințe.....	30
Lista figurilor	32
Lista tabelurilor.....	33

Rezumat

Nanoparticulele magnetice au atras un interes tot mai mare datorită proprietăților lor unice și aplicațiilor diverse în biomedicină, stocarea datelor și tehnologiile de mediu. Dintre acestea, ferita de cobalt ($CoFe_2O_4$), o ferrită de tip spinel, se remarcă prin coercitivitate ridicată, magnetizare de saturație moderată și stabilitate chimică și mecanică, fiind ideală pentru senzori magnetici, înregistrarea datelor și aplicații medicale precum hipertermia. Îmbunătățirea performanțelor magnetice ale acesteia rămâne un obiectiv cheie. O strategie este substituirea cobaltului cu ioni divalenți precum zincul (Zn^{2+}) sau manganul (Mn^{2+}), pentru a modifica structura spinel și comportamentul magnetic. Această teză analizează modul în care astfel de substituții, prin metode de preparare sol-gel și hidrotermală, influențează proprietățile structurale, morfologice și magnetice ale nanoparticulelor. Scopul este realizarea unor nanomateriale de tip ferită reglabile pentru aplicații avansate, răspunzând cerinței de nanostructuri magnetice adaptabile în medicină și electronică și completând datele comparative limitate privind substituția și metodele de sinteză. Teza este structurată în mai multe capitole, fiecare abordând un aspect specific al studiului:

- Capitolul 1 introduce conceptele legate de scară nanometrică, inspirate de Feynman, subliniind cum reducerea dimensiunii particulelor crește raportul suprafață/volum, ceea ce amplifică reactivitatea chimică și sensibilitatea la câmpuri externe, trăsături cheie pentru comportamentul nanoparticulelor magnetice.
- Capitolul 2 prezintă conceptele fundamentale privind nanoparticulele magnetice, concentrându-se pe proprietățile structurale și magnetice. Acest capitol oferă baza teoretică pentru înțelegerea modului în care variațiile de dimensiune și compoziție chimică influențează comportamentul general al acestora.
- Capitolul 3 detaliază metodele experimentale utilizate în această cercetare. Sunt prezentate atât tehnicile de sinteză, metodele sol-gel și hidrotermală, cât și metodele de caracterizare, inclusiv difracția de raze X, microscopia electronică, spectroscopia Raman și măsurătorile magnetice.
- Capitolul 4 prezintă rezultatele experimentale și analiza acestora:
 - 4.1 investighează sinteza și caracterizarea nanoparticulelor pure de $CoFe_2O_4$ obținute prin metodele sol-gel și hidrotermală.
 - 4.2 examinează efectele substituției cobaltului cu zinc în nanoparticulele $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizate prin metoda sol-gel.
 - 4.3 analizează substituirea cobaltului cu mangan în $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ și influența acesteia asupra structurii și proprietăților magnetice.

Fiecare secțiune oferă un rezumat al analizei proprietăților structurale, morfologice și magnetice, iar Capitolul 4 se încheie cu o prezentare generală cuprinzătoare a tuturor rezultatelor.

Capitolul 1 Introducere Generală

Ideea manipulării materiei la nivel atomic a fost propusă și de celebrul Richard Feynman în cadrul conferinței sale vizionare din 1960, intitulată „There’s Plenty of Room at the Bottom” („Există mult spațiu la scară mică”). Această prezentare este considerată pe scară largă drept originea conceptuală a nanotehnologiei, un domeniu care de atunci a crescut și a devenit un pilon fundamental al științei și ingineriei moderne. În centrul acestui domeniu se află nanoparticulele (*NP*), materiale cu dimensiuni între 1 și 100 nanometri. Datorită dimensiunii lor extrem de mici, nanoparticulele prezintă proprietăți fizice și chimice care diferă radical de cele ale materialelor în formă masivă (macroscopic).

Un factor esențial al acestor proprietăți unice este raportul extrem de ridicat suprafață-volum ($S/V = 3/R$), care crește rapid pe măsură ce dimensiunea particulei scade. Acest raport înalt înseamnă că o proporție semnificativă a atomilor se află la suprafața sau în apropierea suprafeței particulei, ceea ce duce la o reactivitate chimică sporită. De exemplu, aurul, care este în mod normal inert în formă bulk, devine foarte reactiv și afișează culori vii când este redus la scară nanometrică, datorită rezonanței plasmonice de suprafață localizate. Acest fenomen optic depinde puternic de dimensiune și apare din oscilațiile colective ale electronilor la suprafața nanoparticulei sub expunerea la lumină, demonstrând modul în care efectele cuantice domină la scară nanometrică.

Aceste proprietăți distinctive fac nanoparticulele utile într-o gamă largă de aplicații. În cataliză, suprafața mare sporește rata reacțiilor și reduce necesitatea temperaturilor sau presiunilor ridicate, făcând procesele mai eficiente energetic și mai rentabile. În medicină, nanoparticulele sunt folosite pentru a livra medicamente direct către celulele canceroase, minimizând efectele secundare și crescând eficiența tratamentului. Ele sunt, de asemenea, utilizate în terapii bazate pe hipertermie pentru cancer, imagistică biomedicală și platforme avansate de diagnostic, unde dimensiunea mică și funcționalitatea suprafeței sunt esențiale.

Aplicațiile în domeniul mediului sunt la fel de promițătoare. Nanoparticulele pot adsorbi poluanți din aer și apă, oferind soluții eficiente și scalabile pentru remedierea mediului. În domeniul energiei, ele sunt componente importante în dezvoltarea tehnologiilor de generație următoare, precum bateriile litiu-ion cu capacitate mai mare, supercondensatoarele cu încărcare mai rapidă și celulele solare cu absorbție și conversie a luminii îmbunătățite.

Producerea nanoparticulelor la scară industrială, menținând uniformitatea și calitatea, rămâne o provocare tehnică. Cadrul legislativ pentru produsele ce conțin nanoparticule este încă în evoluție, deseori întârziind față de progresul tehnologic. Pe măsură ce domeniul continuă să crească, trebuie găsit un echilibru atent între inovație și gestionarea riscurilor, pentru a asigura că întregul potențial al nanotehnologiei să poată fi valorificat în beneficiul societății.

Capitolul 2 Nanoparticule magnetice

Din literatură reiese că proprietățile magnetice ale materialelor își au originea fundamentală în comportamentul electronilor, în special în mișcările lor de spin și orbitale, care generează momente magnetice. Metalele de tranziție precum fierul și cobaltul prezintă feromagnetism datorită electronilor $3d$ neîmperecheați care se aliniază prin interacțiuni de schimb puternice. La scară nanometrică, materialele magnetice prezintă abateri semnificative ale proprietăților lor față de forma bulk, influențate de factori precum compoziția, structura cristalină, dimensiunea particulelor și distribuția cationilor. Dintre acestea, nanoparticulele de ferită de cobalt au fost intens studiate datorită caracteristicilor magnetice promițătoare și gamei largi de aplicații tehnologice.

Nanoparticulele magnetice, în general, prezintă comportamente unice dependente de dimensiune, care le fac valoroase în domenii precum medicina, stocarea datelor și știința mediului. Feritele, în special ferita de cobalt cu structură spinel, se remarcă prin magnetizarea de saturație ridicată și stabilitatea termică, caracteristici esențiale pentru aplicații practice. Studiile asupra altor ferite, precum magnetita, maghermita, feritele de nichel, zinc și mangan, arată că ocuparea pozițiilor cationice și condițiile de sinteză influențează în mod critic răspunsul magnetic și biocompatibilitatea, multe dintre aceste materiale fiind potrivite pentru aplicații biomedicale precum agenți de contrast pentru RMN sau tratamente prin hipertermie magnetică.

Cercetările suplimentare subliniază importanța metodelor de sinteză și a modificărilor de suprafață, cum ar fi utilizarea surfactanților și acoperirile cu polimeri, pentru ajustarea dimensiunii particulelor, comportamentului magnetic și biocompatibilității. În cazul feritei de cobalt, acoperirile îmbunătățesc stabilitatea și permit utilizări combinate diagnostice și terapeutice. Materialele compozite care combină ferita de cobalt cu nanotuburi de carbon prezintă, de asemenea, proprietăți magneto-dielectrice îmbunătățite, extinzând potențialul lor în tehnologii avansate. În ansamblu, literatura de specialitate subliniază relația strânsă dintre structură, compoziție și performanța magnetică, orientând eforturile continue de optimizare a acestor nanoparticule pentru aplicații multifuncționale în medicină, energie și domenii emergente precum calculul cuantic [1].

2.1 Proprietăți structurale ale nanoparticulelor magnetice

Proprietățile structurale ale nanoparticulelor magnetice, precum dimensiunea, forma, gradul de cristalinitatea, chimia suprafeței și doparea, influențează esențial comportamentul magnetic al acestora, precum și adecvarea lor pentru diverse aplicații. Dintre acești factori, dimensiunea particulelor este de o importanță deosebită. Atunci când dimensiunea scade sub o valoare critică (de exemplu, în cazul feritelor sub 10 nm), nanoparticulele intră într-un regim monodomenial, cu alinieri uniforme ale spinilor, maximizând momentele magnetice. Reducerea suplimentară a dimensiunii determină apariția

superparamagnetismului, stare în care energia termică depășește bariera anizotropiei magnetice, provocând fluctuații aleatorii ale momentelor magnetice peste temperatura de blocare și împiedicând apariția magnetizării remanente. Astfel de nanoparticule sunt ideale pentru aplicații care necesită răspunsuri magnetice reversibile, precum livrarea țintită a medicamentelor.

Forma particulelor influențează semnificativ proprietățile magnetice prin anizotropia de formă, afectând coercivitatea, mecanismele de inversare a magnetizării și interacțiunile dipolare. Nanoparticulele alungite, precum nanobarele sau nanofirele, prezintă o anizotropie crescută și o coercivitate mai mare, fiind potrivite pentru aplicații precum magneții permanenți și dispozitivele de memorie magnetică. Structura cristalină joacă un rol crucial în definirea comportamentului magnetic. Ferita de cobalt cristalizează de regulă într-o structură spinel inversată, în care distribuția ionilor Co^{2+} și Fe^{3+} între pozițiile tetraedrice și octaedrice determină o ordine ferimagnetică și interacțiuni de schimb intense, ce duc la o magnetizare de saturație ridicată și o stabilitate magnetică îmbunătățită. Tratamentul termic și metodele de sinteză influențează această distribuție cationică, modificând atât structura, cât și proprietățile magnetice ale materialului.

Un grad ridicat de cristalinitate favorizează cuplajul magnetic puternic și o magnetizare de saturație mai mare, prin reducerea dezordinii atomice. Nivelul de cristalinitate poate fi evaluat prin difracția razelor X, ale cărei modele sunt corelate cu performanțele magnetice ale nanoparticulelor. Funcționalizarea suprafeței joacă un rol esențial în creșterea stabilității coloidale, dispersabilității și biocompatibilității aspecte critice pentru aplicațiile biomedicale. Acoperirea cu polimeri, precum polietilen glicolul (PEG), prelungește timpul de circulație în organism și reduce reacțiile imune. În plus, modificările de suprafață pot crește eficiența catalitică prin activarea unor situri reactive suplimentare și pot îmbunătăți selectivitatea în detecție, facilitând interacțiuni specifice cu anumiți analiți, aspecte esențiale în aplicații de diagnosticare de înaltă sensibilitate [2–5].

2.2 Proprietăți magnetice ale nanoparticulelor

Comportamentul magnetic al nanoparticulelor (NP) derivă din proprietățile electronice intrinseci și din caracteristicile structurale ale acestora, în principal datorită momentelor magnetice ale electronilor și interacțiunilor dintre acestea. Magnetizarea (M) reprezintă momentul magnetic per unitate de volum și reflectă atât răspunsul la câmpuri magnetice externe, cât și ordonarea spontană ce apare sub anumite temperaturi critice, cum este temperatura Curie (T_C).

Materialele prezintă diverse tipuri de magnetism, caracterizate prin susceptibilitatea magnetică (χ), care definește gradul de magnetizare indus de un câmp magnetic extern. Diamagnetismul (χ negativ, de mică valoare) apare universal ca efect al curenților orbitali electronici care se opun câmpului, fiind independent de temperatură. Paramagnetismul (χ pozitiv, de mică valoare) rezultă din alinierea slabă a

spinilor electronilor nepereche în direcția câmpului aplicat, susceptibilitatea fiind invers proporțională cu temperatura, conform legii lui Curie ($\chi = C/T$).

Materialele feromagnetice prezintă o susceptibilitate pozitivă ridicată și magnetizare spontană, datorită interacțiilor de schimb care aliniază momentele magnetice atomice paralel în interiorul domeniilor magnetice. Susceptibilitatea acestora urmează legea Curie-Weiss ($\chi = C/(T - \theta)$) și prezintă histereză magnetică, caracteristică remanenței și coercitivității, parametri esențiali pentru aplicațiile cu magneți permanenți. Temperatura Curie marchează tranziția de fază de la starea feromagnetică la cea paramagnetică.

În anti-feromagnetism, momentele magnetice se aliniază antiparalel, având intensități egale, ceea ce duce la o magnetizare netă nulă sub temperatura Néel (T_N). Ferrimagnetismul presupune o aliniere antiparalelă a momentelor magnetice de intensități inegale, ceea ce conduce la o magnetizare netă diferită de zero. Ambele tipuri prezintă susceptibilitate dependentă de temperatură și tranziții magnetice specifice.

Magnetismul nanoparticulelor este puternic influențat de fenomene dependente de dimensiune, cum este superparamagnetismul, unde energia termică depășește barierele de anizotropie magnetică, provocând inversări rapide ale magnetizării și eliminând histerezisul sub temperatura de blocare (T_B)

Anizotropia magnetică, responsabilă de stabilizarea magnetizării de-a lungul anumitor direcții preferențiale, este influențată de factori structurali și de suprafață în cazul nanoparticulelor. Pe măsură ce dimensiunea particulelor scade, contribuțiile suprafeței devin tot mai importante, afectând comportamentul magnetic global.

Tehnici de caracterizare magnetică, precum răcirea fără câmp (ZFC – Zero-Field Cooling) și răcirea în prezența câmpului (FC – Field Cooling), sunt esențiale pentru analiza comportamentului magnetic în funcție de temperatură al nanoparticulelor. Aceste metode oferă informații valoroase despre parametri magnetici critici, precum temperatura de blocare, tranzițiile de fază magnetică și efectele de magnetizare ireversibilă. Astfel de parametri sunt deosebit de importanți în ajustarea proprietăților nanoparticulelor pentru aplicații specifice, de la medicină, cum ar fi hipertermia magnetică și livrarea țintită de medicamente, până la stocarea de date cu densitate mare și senzori magnetici avansați [6,7].

O înțelegere aprofundată a acestor comportamente magnetice, alături de capacitatea de a le regla în mod controlat prin ajustarea dimensiunii, compoziției chimice și structurii cristaline a nanoparticulelor, este esențială pentru maximizarea eficienței funcționale. Această posibilitate de reglare fină permite cercetătorilor și inginerilor să optimizeze nanoparticulele magnetice pentru o gamă largă de aplicații tehnologice de vârf, asigurând atât performanțe îmbunătățite, cât și adecvare pentru cerințele specifice ale fiecărui domeniu.

Capitolul 3 Metode experimentale

Capitolul 3 al tezei prezintă strategiile experimentale pentru sinteza și caracterizarea nanoparticulelor pe bază de ferită de cobalt, cu accent pe obținerea de nanomateriale de înaltă puritate, cu proprietăți magnetice adaptate. Capitolul este structurat în două secțiuni principale: tehnici de preparare și metode de caracterizare.

3.1 Tehnici de preparare

Au fost utilizate două metode de sinteză: sol-gel și hidrotermală.

I. Metoda Sol-Gel

Procesul sol-gel este apreciat pentru capacitatea sa de a controla precis compoziția și dimensiunea particulelor [8]. Etapele sunt următoarele:

1. **Prepararea solului:** Precursori (de exemplu, alcoolii metalici sau săruri) sunt dizolvați în solvenți precum apa Milli-Q sau alcoolii alifatici inferiori.
2. **Dizolvare și hidroliză:** Hidroliza inițiază formarea legăturilor M–O–M, ducând la nucleația nanoparticulelor.
3. **Controlul creșterii particulelor:** Surfactanți sau agenți de capsulare ajută la menținerea stabilității coloizilor și la evitarea aglomerării.
4. **Gelificare:** Solul se transformă în gel prin policondensare, consolidând rețeaua tridimensională.
5. **Uscarea gelului și eliminarea solventului:** Gelurile sunt uscate prin metode ambientale (xerogeluri) sau uscare supercritică (aerogeluri), ceea ce influențează porozitatea și structura.
6. **Tratament termic (sinterizare):** Cristalizarea finală și îndepărtarea reziduurilor organice au loc prin sinterizare.

II. Metoda hidrotermală

Această metodă implică dizolvarea precursorilor în etilenglicol și reacția la 240 °C într-o autoclavă căptușită cu Teflon, fiind potrivită pentru obținerea nanoparticulelor monodisperse cu dimensiuni și forme uniforme [9]. De exemplu:

$$Fe(acac)_3 + Co(acac)_2 + xH_2O + PVP \xrightarrow{T,P} CoFe_2O_4 + Byproducts(acac - H, H_2O),$$
 unde fierul, cobaltul și PVP au fost utilizați ca stabilizatori.

3.2 Metode de caracterizare

Nanoparticulele sintetizate au fost investigate cuprinzător printr-o serie de tehnici complementare:

- a) **Difracția cu raze X (XRD):** Folosită pentru determinarea purității fazei cristaline, parametrilor rețelei și dimensiunii cristalitelor. Calculul a fost realizat pe baza legii lui Bragg și a ecuației Debye–Scherrer:
Legea lui Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$
Debye-Scherrer: $D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$
Aceste analize au confirmat structura cubică spinel și au permis estimarea dimensiunii medii a cristalitelor [7].
- b) **Microscopia electronică în transmisie (TEM):** A oferit imagini de înaltă rezoluție ale structurii interne și morfologiei nanoparticulelor.
- c) **Microscopia electronică de scanare (SEM):** A furnizat imagini detaliate ale suprafeței și topografiei nanoparticulelor.
- d) **Spectroscopia cu raze X dispersivă în energie (EDX/EDS):** A analizat compoziția elementară, evidențiind deviații în conținutul de Co, Fe și O față de valorile teoretice, sugerând diferențe în starea de oxidare și stoichiometrie dependentă de metoda de sinteză.
- e) **Spectroscopia Raman:** A fost utilizată pentru investigarea vibrațiilor moleculare, confirmând integritatea structurală și distribuția cationilor în rețeaua spinel.
- f) **Magnetometria cu probă vibrantă (VSM):** Proprietățile magnetice au fost măsurate cu un magnetometru VSM (Cryogenics, Institutul Ioan Ursu), în câmpuri de până la 12 T, într-un interval de temperaturi 4 – 300 K. Parametrii magnetici cheie evaluați au fost: magnetizarea de saturație (M_s), magnetizarea remanentă (M_r), coercitivitatea (H_c), temperatura Curie (T_c) și temperatura de blocare (T_B), determinată prin protocolul ZFC – FC.
- g) **Hipertermia cu nanoparticule magnetice:** Potențialul de hipertermie al nanoparticulelor a fost, de asemenea, evaluat, având importanță deosebită pentru aplicațiile biomedicale. Se preferă valori ridicate ale M_s și valori scăzute ale H_c pentru a asigura încălzire eficientă în câmpuri magnetice alternative.

Capitolul 4 Rezultate

4.1 Caracterizarea nanoparticulelor CoFe_2O_4 obținute prin metodele sol-gel și hidrotermală

Această secțiune prezintă o comparație între nanoparticulele de CoFe_2O_4 sintetizate prin metodele sol-gel (SG) și hidrotermală (Hydro), evidențiind modul în care metoda de sinteză influențează structura, morfologia și comportamentul magnetic al materialului.

4.1.1 Caracterizarea structurală și morfologică a nucleelor de nanoparticule CoFe_2O_4

Analiza XRD (Figura 1, Figura 2 și Tabelul 1) a confirmat că ambele metode de sinteză au condus la formarea unei singure faze cu structură spinel bine definită, de simetrie cubică (grup spațial $Fd - 3m$), cu puritate structurală ridicată:

- **Sol-gel:** dimensiunea cristalitelor = $18.32 \pm 1.14 \text{ nm}$; parametrul rețelei = 0.838 nm
- **Hidrotermală:** dimensiunea cristalitelor = $13.77 \pm 1.13 \text{ nm}$; parametrul rețelei = 0.837 nm

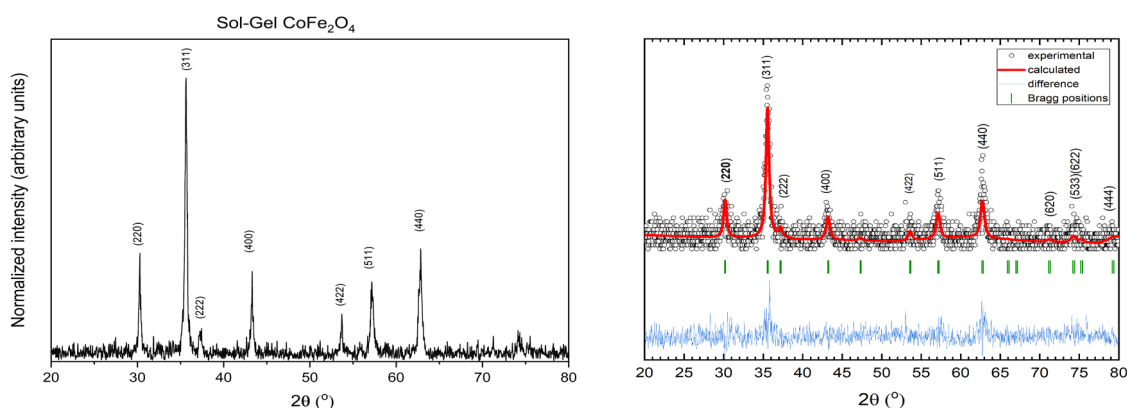


Figura 1: Stânga: modele XRD ale probei preparate prin SG măsurate la temperatura camerei; Dreapta: rezultate ale rafinării Rietveld pentru proba studiată.

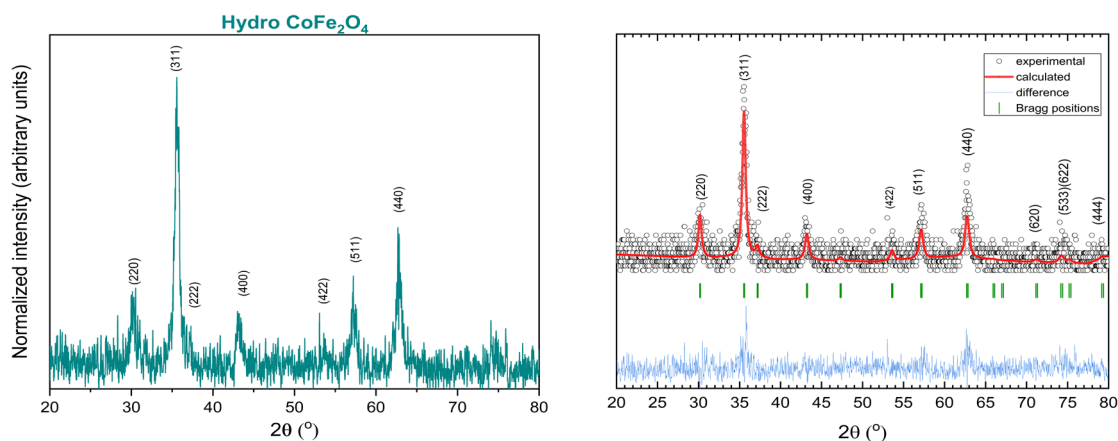


Figura 2: Stânga: modele XRD ale probei preparate prin metoda Hidrotermală (Hydro), măsurate la temperatura camerei; Dreapta: rezultate ale rafinării Rietveld pentru proba Hydro.

Tabelul 1: Sumar al dimensiunii medii D (nm) și ale parametrilor de rafinare Rietveld pentru nanoparticulele SG și Hydro, obținute prin rafinare Rietveld

	XRD Rietveld	XRD Rietveld	Parametrii de Rafinare Rietveld					
	Diam. Cristal. (D_R)(nm)	Par. Rețea a_R (nm)	R_p	R_{wp}	R_e	χ^2	Bragg r factor	R_f factor
Sol-Gel	18.32 ± 1.14	0.838(5)	104	81.6	171.43	0.226	38.6	28.9
Hydro	13.77 ± 1.13	0.837(5)	120	84.2	169	0.249	33.9	19.7

Morfologia obținută prin TEM și SEM (Figurile 3, 4 și 5): Nanoparticulele SG prezintă aglomerări de formă aproape sferică, cu o dimensiune medie observată prin TEM de $35.8 \pm 8 \text{ nm}$, în timp ce nanoparticulele Hydro au, de asemenea, formă aproape sferică, dar cu o dimensiune medie mai uniformă, de $18.4 \pm 3 \text{ nm}$.

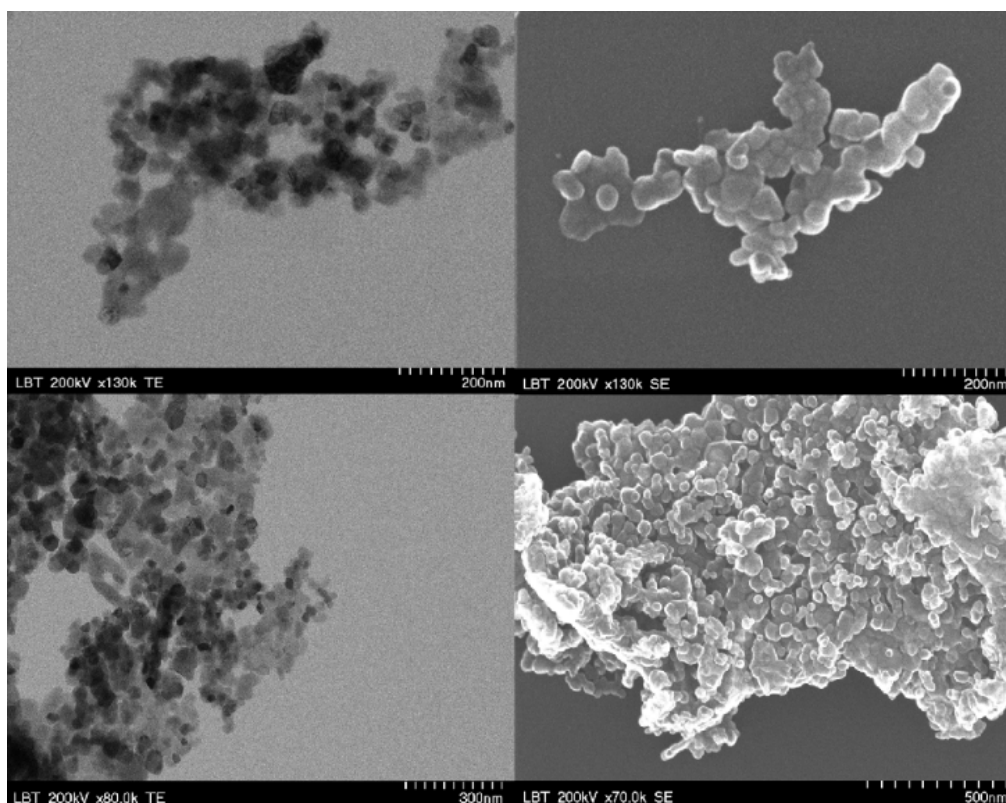


Figura 3: Imagini TEM (stânga) și SEM (dreapta) ale probei SG la mărimi diferite.

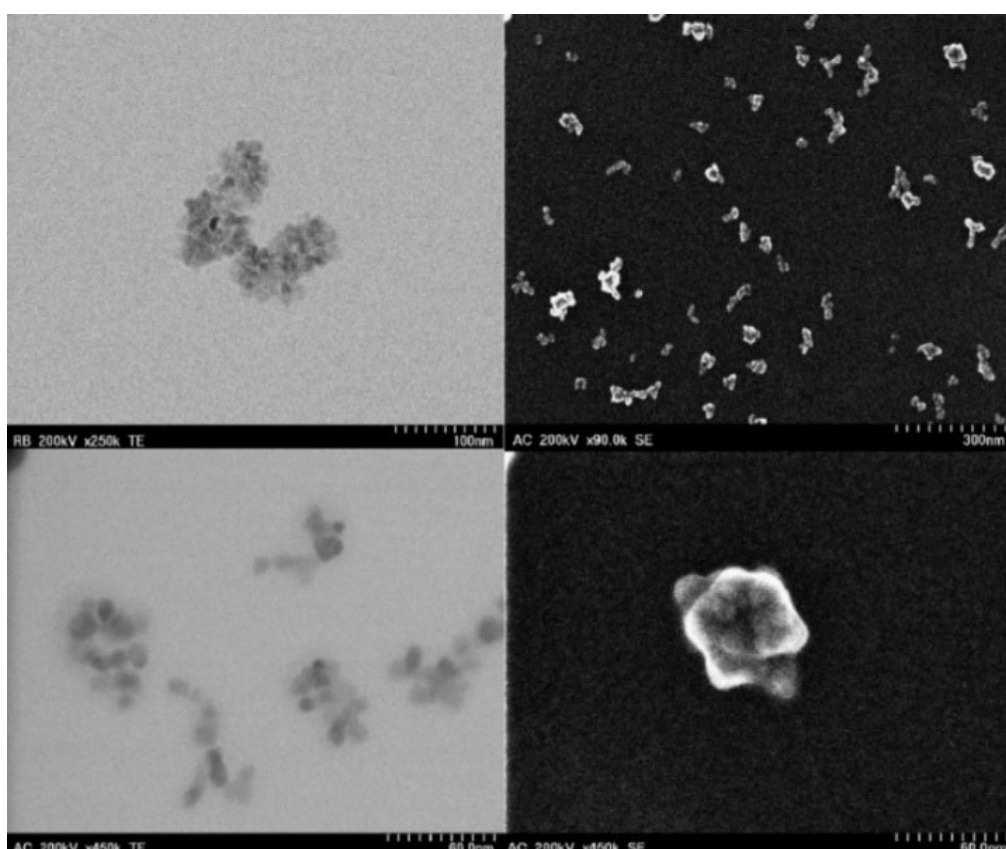


Figura 4: Imagini TEM (stânga) și SEM (dreapta) ale probei Hydro la mărimi diferite.

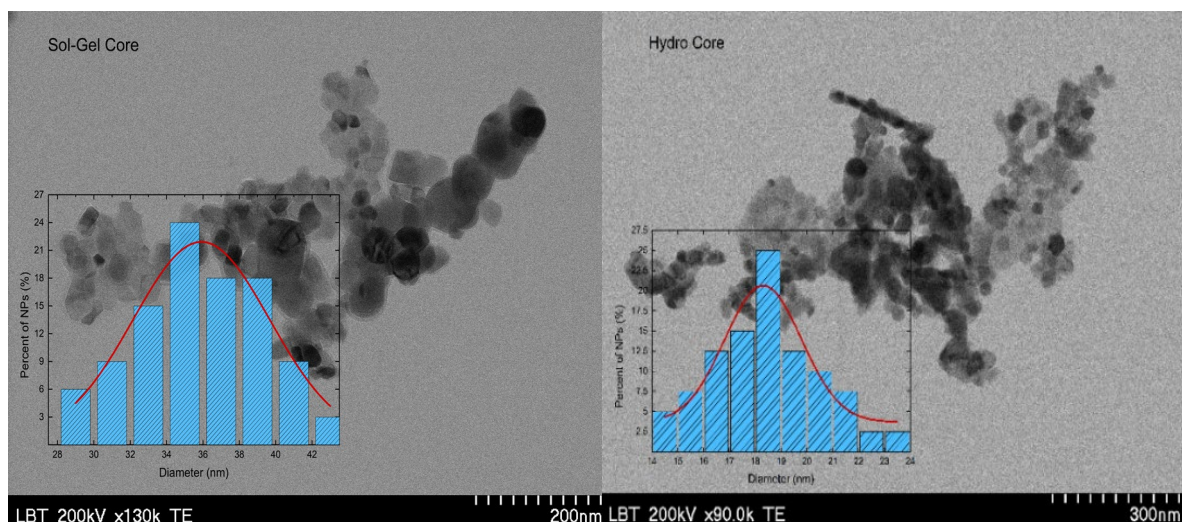


Figura 5: Histogramele distribuției dimensionale cu fundaluri TEM pentru probele obținute prin Sol-Gel (stânga) și Hydro (dreapta). Axa X reprezintă diametrul nanoparticulelor, axa Y indică distribuția procentuală, iar curba roșie evidențiază distribuția ajustată.

Analiza compozițională EDS (Tabelul 2) arată că ambele probe conțin în mod constant elementele cobalt (Co), fier (Fe) și oxigen (O). Distribuția elementară indică o compoziție omogenă în întregul material, ceea ce confirmă sinteza reușită a compusului țintit, fără contaminări detectabile sau faze nedorite.

Tabelul 2: Compararea rezultatelor XRD (valorile calculate și cele obținute prin rafinarea Rietveld) și TEM pentru probele Sol-Gel și Hydro, împreună cu concentrațiile atomice teoretice și experimentale.

	Diametrul Mediu (nm)			Concentrația atomică (Atoms %)					
	XRD D _c	XRD D _R	TEM	Co t.	Co e.	Fe t.	Fe e.	O t.	O e.
Sol-Gel	23.049 ± 1.260	18.323 ± 1.140	35.8 ± 8	14.29	12.75	28.57	26.37	57.14	60.88
Hydro	16.415 ± 1.891	13.777 ± 1.131	18.4 ± 3	14.29	5.80	28.57	24.50	57.14	69.80

4.1.2 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor CoFe₂O₄

Nanoparticulele de CoFe₂O₄ sintetizate prin metodele sol-gel și hidrotermală au fost caracterizate magnetic la 300 K și 4 K în prezența unor câmpuri magnetice intense. Parametrii magnetici asociați au fost determinați utilizând legea apropierei de saturație.

- Nanoparticulele SG: La temperatura camerei, magnetizarea crește gradual la câmpuri mici datorită fluctuațiilor termice și tinde spre saturație la câmpuri moderate. La temperaturi scăzute, agitarea termică redusă determină o creștere mai abruptă a magnetizării și o magnetizare de saturație mai mare. Histereza evidențiază un comportament magnetic moale, cu coercivitatea

redușă și remanență moderată la temperatura camerei, în timp ce la temperaturi scăzute atât coercivitatea, cât și remanența cresc, indicând o ordine magnetică și o anizotropie magnetică sporite.

- Nanoparticulele Hydro: Se observă tendințe similare, cu o creștere rapidă a magnetizării la câmpuri mici la temperatura camerei și saturație la câmpuri moderate. La temperaturi joase, magnetizarea crește mai rapid, iar saturația este atinsă la câmpuri puțin mai mari. Histereza prezintă o formă îngustă, caracteristică materialelor cu magnetism moale, cu valori reduse ale coercivității și remanenței la temperatura camerei, crescând însă semnificativ la temperaturi scăzute, reflectând o anizotropie și o ordine magnetică mai puternice.

Ambele metode de sinteză produc nanoparticule cu proprietăți magnetice moi, potrivite pentru aplicații ce necesită coercivitatea scăzută și inversare eficientă a magnetizării. Nanoparticulele obținute prin sol-gel prezintă, în general, o magnetizare de saturație mai ridicată, în special la temperaturi joase. Creșterea coercivității și remanenței la 4 K pentru ambele probe reflectă o anizotropie magnetică și o ordine magnetică mai accentuate în condiții de energie termică redusă. Aceste caracteristici magnetice susțin potențialul utilizării acestor nanoparticule în domenii precum înregistrarea magnetică, tratamente medicale și tehnologii de separare magnetică.

Toate detaliile cantitative și comparațiile pot fi găsite rezumate în Tabelul 3.

Tabelul 3: Sumar al parametrilor magnetici relevanți pentru nucleele Sol-Gel și Hydro.

Core	Temperatura (K)	Intervalul curbei ascendente (T)	Câmpul platou (T)	M_s - Magnetizarea de saturație (emu/g)	M_r - Magnetizarea remanentă (emu/g)	H_c - Coercivitatea (T)
Sol-Gel	300	0-2	3	78.456 ± 0.057	22.25	0.06
	4	0-2	5-6	112.963 ± 0.240	61.78	0.348
Hydro.	300	0-2	3	76.509 ± 0.069	21.273	0.034
	4	0-3	5	80.260 ± 0.063	47.312	0.335

4.2 Caracterizarea nanoparticulelor $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Nanoparticulele $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ au fost sintetizate prin metoda sol-gel, pentru $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, \dots, 1$, utilizând zaharoza și pectina ca agenți bio-derivați de policondensare și complexare.

4.2.1 Caracterizarea structurală și morfologică a $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Analiza rezultatelor XRD (Figura 6-a) confirmă că toate probele sintetizate prezintă o structură cristalină cubică monofazică, de tip spinel, cu grup spațial Fd-3m. Pentru determinarea precisă a parametrilor rețelei, s-a efectuat rafinare Rietveld pentru toate probele, utilizând software-ul FullProf, iar Figura 6-b prezintă o rafinare reprezentativă pentru proba $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Rezultatele rafinării, sumarizate în Tabelul 4, evidențiază o tendință clară de creștere a parametrilor de rețea și a volumului celulei elementare odată cu creșterea conținutului de Zn, tendință ilustrată și în Figura 6-c. Această evoluție este în concordanță cu așteptările teoretice, întrucât ionii Zn^{2+} , care ocupă preferențial poziții octaedrice în rețeaua spinel, au raze ionice mai mari (0.74 Å în coordonare octaedrică) comparativ cu ionii Co^{2+} (0.65 Å), ceea ce determină expansiunea rețelei. În coordonare tetraedrică, diferența de rază ionică este mai mică (0.60 Å pentru Zn^{2+} față de 0.58 Å pentru Co^{2+}).

Creșterea observată a parametrilor de rețea este în acord cu rezultatele publicate în studii anterioare, realizate pe intervale compoziționale mai restrânse [10,11], dar contrastează cu rezultatele din [12], unde s-a raportat o scădere a parametrului rețelei până la $x = 0.3$, urmată de o creștere neliniară pentru concentrații mai mari de Zn. Aceste discrepanțe pot fi atribuite diferențelor în metodele de sinteză, tratamentele termice aplicate sau purității probelor. Vârfurile XRD ascuțite observate în probele noastre indică un grad ridicat de cristalinitate, ceea ce poate explica abaterea de la alte rezultate raportate, influențate probabil de defecte structurale sau deformații ale rețelei. Per ansamblu, expansiunea graduală a rețelei confirmă incorporarea reușită a Zn în structura spinel.

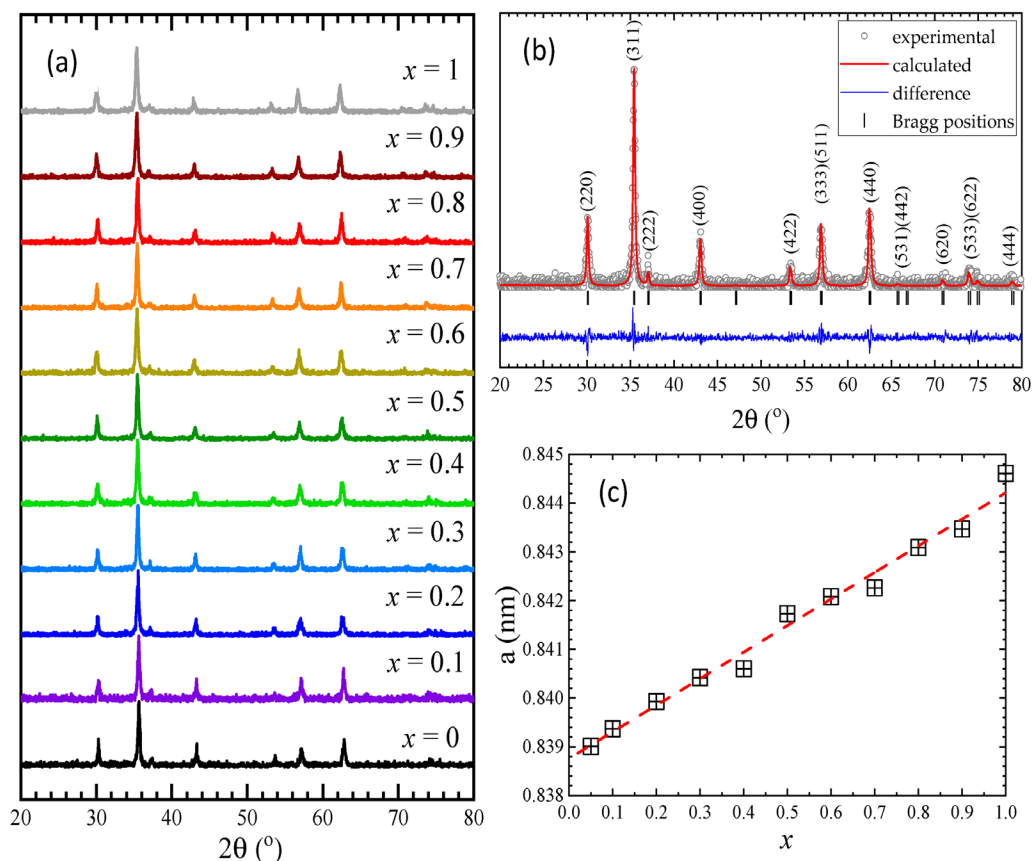


Figura 6: a) Difractogramele XRD ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ măsurate la temperatura camerei; b) Analiza rafinării Rietveld pentru compoziția $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$; c) Variația parametrului rețelei în funcție de concentrația de Zn în $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

Dimensiunile cristalitelor din probele $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, calculate folosind formula Debye–Scherrer cu corecție pentru lărgirea instrumentală, s-au situat în intervalul 30 – 40 nm pentru toate compozițiile investigate. Aceste valori indică o dimensiune constantă a domeniilor cristaline de-a lungul seriei, sugerând că substituția cu Zn nu perturbă semnificativ coerența structurală la scară nanometrică a materialului.

Investigațiile TEM oferă informații suplimentare privind morfologia și comportamentul de dispersie al nanoparticulelor. Analiza relevă o tendință pronunțată de aglomerare a acestora, determinată în principal de interacțiunile magnetice intense, care domină în raport cu forțele de respingere electrostatică, mult mai slabe (Figura 7).

Imaginile TEM evidențiază o distribuție largă a dimensiunilor, nanoparticulele individuale variind între 15 nm și 70 nm, în timp ce diametrul mediu al particulelor corespunde îndeaproape valorilor obținute prin analiza XRD (Tabelul 4). Această corelație sugerează că majoritatea nanoparticulelor sunt monocristaline, cu o integritate structurală ridicată și un număr minim de defecte în rețea. Totuși, polidispersitatea observată indică un proces de creștere neuniform, care conduce la variații ale dimensiunii particulelor.

Barele de eroare asociate măsurătorilor TEM indică faptul că dimensiunea medie a particulelor obținută prin această metodă poate fi ușor mai mare decât diametrul mediu derivat din analiza XRD.

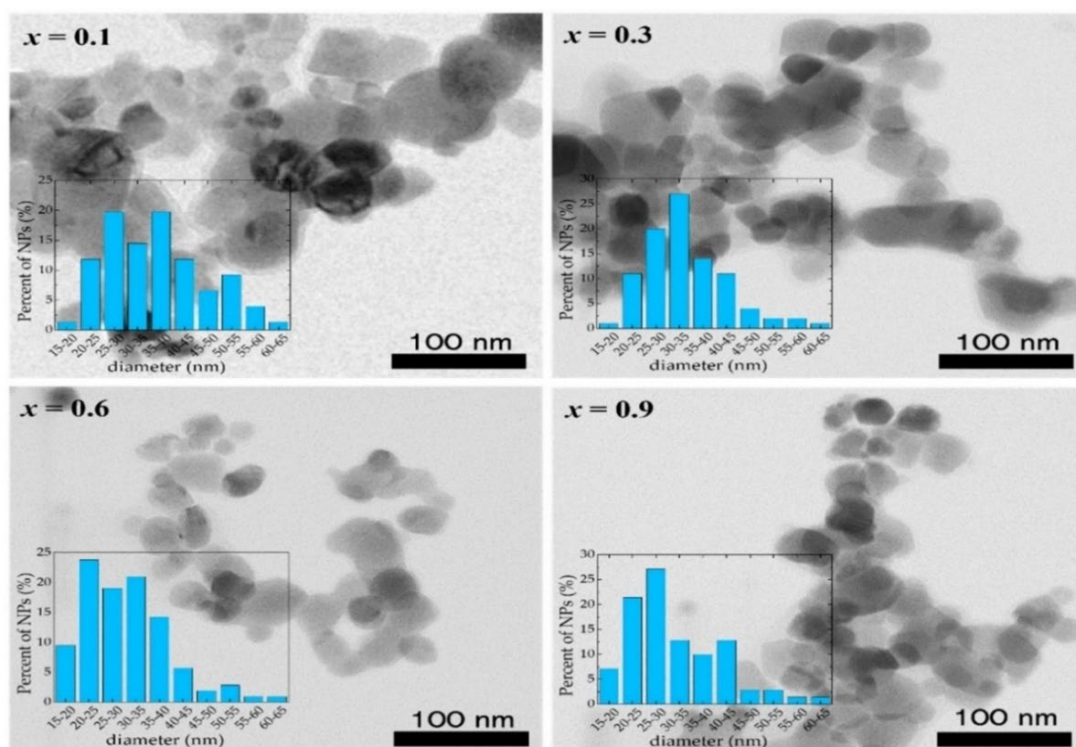


Figura 7: Imagini TEM ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

Această variație rezultă din diferențele dintre tehnicile de măsurare: XRD determină în principal dimensiunea domeniilor cu difracție coerentă, în timp ce TEM oferă dimensiunile fizice ale întregilor nanoparticule, care pot include aglomerate structurale sau modificări de suprafață. Prin urmare, aceste rezultate subliniază necesitatea utilizării unor tehnici complementare de caracterizare pentru a obține o înțelegere mai completă a proprietăților structurale și morfologice ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabelul 4: Dimensiunea medie a particulelor de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, determinată prin analize XRD și TEM, împreună cu compoziția atomică teoretică și experimentală obținută din măsurători EDS [13].

Diametrul Mediu (nm)			Abundența atomică (%)							
x	XRD	TEM	Co t.	Co e.	Zn t.	Zn e.	Fe t.	Fe e.	O t.	O e.
0.1	35 ± 2	38 ± 11	12.8	11.5	1.4	1.1	28.5	21.3	57.3	66.1
0.3	36 ± 2	35 ± 9	10.0	9.0	4.2	1.6	28.5	21.4	57.3	68.0
0.6	31 ± 1	31 ± 10	5.7	5.9	8.5	5.2	28.5	22.9	57.3	66.0
0.9	32 ± 1	31 ± 10	1.4	1.9	12.8	9.0	28.5	23.6	57.3	65.5

Analiza EDS a confirmat prezența elementelor Co , Fe , Zn și O în toate probele investigate, validând compoziția elementală așteptată, fără impurități semnificative detectate (Tabelul 4). Diferențele minore

dintre concentrațiile atomice teoretice și cele experimentale se încadrează în limita incertitudinii de măsurare, confirmând puritatea ridicată și integritatea structurală a nanoparticulelor $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Spectroscopia Raman oferă o perspectivă detaliată asupra distribuției cationice în structurile spinel prin analiza modurilor vibraționale. Pentru structurile spinel cu simetrie $Fd-3m$, sunt așteptate cinci moduri Raman active (A_{1g} , E_g , și $3T_{2g}$) [14–17]. Aceste moduri reflectă deplasările atomice și sunt sensibile la mediul local al ionilor.

Figura 8 prezintă spectrele Raman pentru probe cu concentrații de Zn între $0.05 \leq x \leq 0.9$, evidențiind vârfuri distincte în apropierea valorilor 310, 350, 470, 560, 610, 650 and 690 cm^{-1} . Modulul $T_{2g}(1)$ ($\sim 180\text{ cm}^{-1}$) se situează între valorile corespunzătoare magnetitului și ferritelor dopate cu $Mn - Zn$ [18–22]. Pozițiile și intensitățile vârfurilor variază în funcție de conținutul de Zn , indicând efectele cationice. În $CoFe_2O_4$, vârfurile A_{1g} de la aproximativ 620 și 695 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor Co/Fe în pozițiile tetraedrice, în timp ce modurile $T_{2g}(3)$ la 470 și 575 cm^{-1} reflectă coordonarea octaedrică [21]. Pentru $ZnFe_2O_4$, caracteristicile suprapuse $ZnFe_2O_4$ la 641 și 685 cm^{-1} provin de la unitățile ZnO_4 și FeO_4 , iar modurile $T_{2g}(3)$ apar la 470 și 510 cm^{-1} .

Deconvoluția spectrală a identificat componentele A_{1g} : 605 – 610 cm^{-1} ($Co - O$), 635 – 650 cm^{-1} ($Zn - O$) și 680 – 690 cm^{-1} ($Fe - O$). Ajustările cu șase moduri în intervalul 380 – 800 cm^{-1} ($FWHM$ 40 – 70 cm^{-1}) au evidențiat doar deplasări minore ale vârfurilor ($\pm 10\text{ cm}^{-1}$), confirmând păstrarea fazei de cobalt ferit (Tabelul 5) [23].

Figura 9 arată că, la conținuturi reduse de Zn , ionii Zn^{2+} substituie preponderent ionii Co^{2+} în pozițiile tetraedrice, ceea ce determină reducerea intensității vârfului $Co - O$ de la 610 cm^{-1} . Pentru $x > 0,4$, ocuparea pozițiilor octaedrice de către Zn crește, intensificând vârful $Zn - O$ de la 510 cm^{-1} . Schimbările simultane ale vârfurilor asociate Fe , la 680 și 470 cm^{-1} , reflectă modificări ale gradului de inversiune și redistribuirea cationică.

Aceste rezultate confirmă spectroscopia Raman ca o metodă eficientă pentru cartografierea substituțiilor specifice site-urilor în ferite [13].

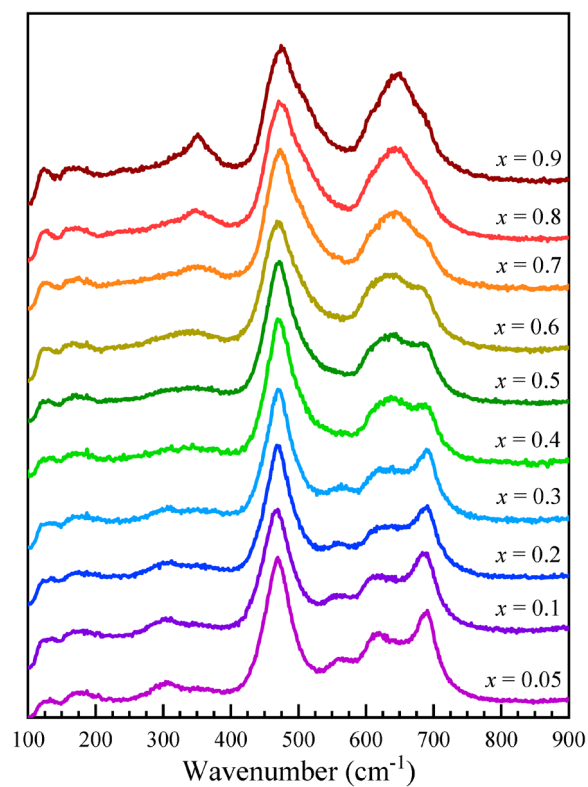


Figura 8: Spectre Raman ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

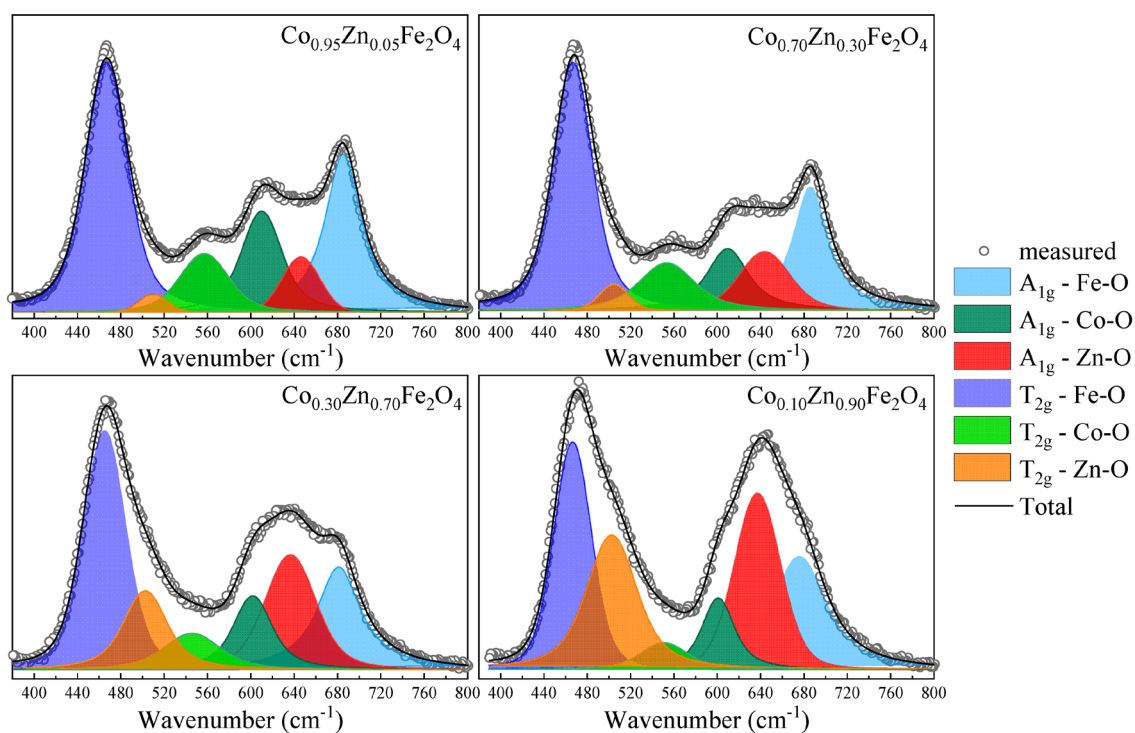


Figura 9: Rezultatele simulării spectrelor Raman ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

4.2.2 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Măsurătorile magnetice efectuate la 4 K în câmpuri magnetice de până la 10 T (Figura 10), analizate prin legea apropierei de saturație, au arătat că magnetizarea de saturație a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ crește odată cu conținutul de Zn până la $x = 0.5$, după care scade brusc la concentrații mai mari (Figura 11). Acest comportament diferă de rapoartele anterioare, unde maximum a fost observat la $x = 0.2$ [24] sau $x = 0.4$ [11,25]. Valoarea mai ridicată a M_s la $x = 0.5$, obținută în acest studiu, este probabil rezultatul gradului înalt de cristalinitate și al calității structurale superioare a probelor.

Creșterea inițială a M_s este atribuită substituției preferențiale a ionilor Co^{2+} cu Zn^{2+} nemagnetic în pozițiile tetraedrice, ceea ce slăbește interacțiunile antiferomagnetice $A - B$ și conduce la o magnetizare netă mai puternică. Această interpretare este susținută și de spectroscopia Raman, care confirmă ocuparea pozițiilor tetraedrice de către Zn pentru $x < 0.5$. Pentru valori $x \geq 0.5$, M_s scade datorită substituției Zn în pozițiile octaedrice, perturbând cuplajul magnetic. Comportamentul nelinier al M_s reflectă modificări ale gradului de inversiune odată cu substituția Zn.

Histerezele măsurate la temperatura camerei (Figura 12) indică o valoare maximă a coercitivității la $x = 0.1$, urmată de o scădere odată cu creșterea conținutului de Zn. La 300 K și câmp magnetic de 4 T (Figura 13), tendințele magnetizării sunt similare celor observate la 4 K, consolidând corelația dintre comportamentul magnetic la temperaturi scăzute și la temperatura camerei.

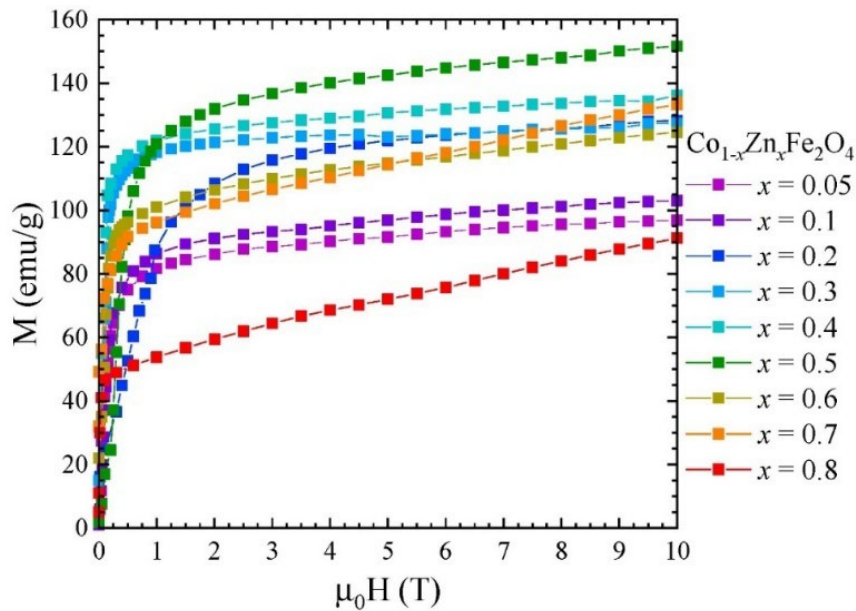


Figura 10: Izotermele de magnetizare ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ măsurate la 4 K [13].

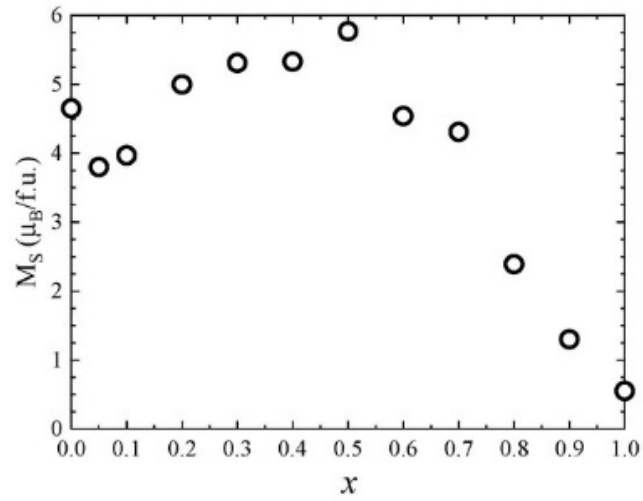


Figura 11: Dependența de concentrație a magnetizării de saturație a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4 K [13].

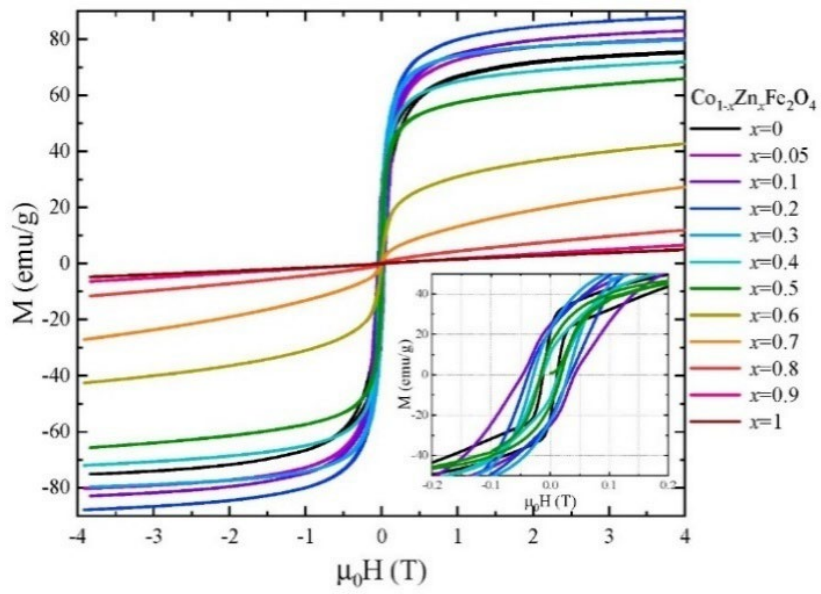


Figura 12: Histereze măsurate la temperatura camerei pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

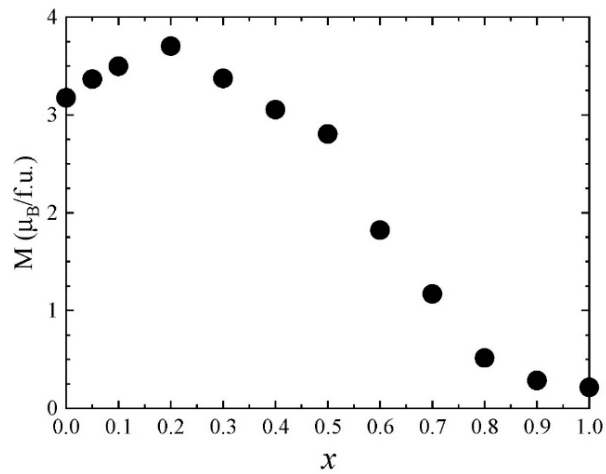


Figura 13: Dependența de concentrație a magnetizării (la $T=300$ K) pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].

Eficiența de încălzire a unor probe selectate de $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ dispersate în apă ($1\text{ mg}_{MNP_s}/\text{mL}$) a fost evaluată în câmpuri magnetice alternative ($10 - 60\text{ kA/m}$, 355 kHz), iar valorile SAR au fost calculate folosind ajustarea Box–Lucas (Figura 14). $CoFe_2O_4$ pur ($x = 0$) a prezentat valori scăzute ale SAR, în concordanță cu studiile anterioare [26–28]. Doparea cu Zn în proporții de 5% și 10% a adus o îmbunătățire minimă, cu o creștere semnificativă observată doar la intensități mai mari ale câmpului.

O creștere importantă a SAR a fost remarcată pentru probele dopate cu 20% Zn , în special la câmpuri moderate, sugerând performanțe de încălzire îmbunătățite. La 30% Zn , deși M_s și M_r sunt reduse, valorile SAR au crescut abrupt odată cu amplitudinea câmpului, atingând o creștere de până la de trei ori comparativ cu concentrațiile mai mici de Zn . Această creștere liniară a SAR (până la 840 W/g_{MNP_s}) reflectă un comportament de magnetizare nesaturat, aliniindu-se cu tendințele raportate și confirmând potențialul ridicat al acestor materiale pentru aplicații în hipertermia magnetică [28,29].

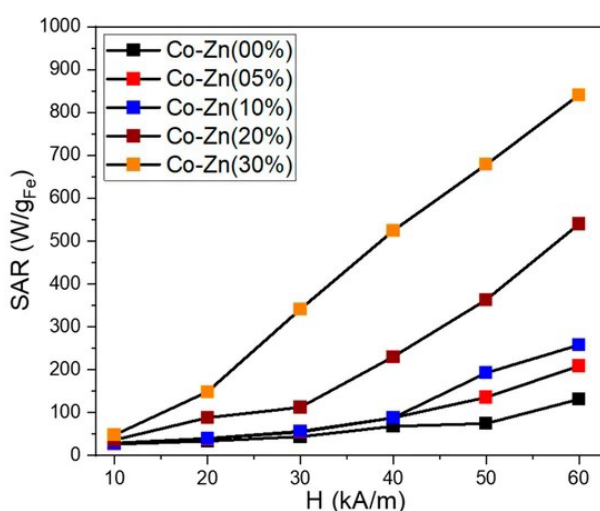


Figura 14: Rata specifică de absorbție (SAR) în funcție de amplitudinea câmpului magnetic (H) pentru cinci probe de ferită dispersate în apă la o concentrație de $1\text{ mg}_{MNP_s}/\text{mL}$ [13].

4.3 Caracterizarea nanoparticulelor $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$

În cadrul studiului nostru, nanoparticulele $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ au fost sintetizate prin metoda hidrotermală, utilizând acetilacetonatul de fier (III), acetilacetonatul de cobalt (II) și acetilacetonatul de mangan (II) ca materiale precursorale.

4.2.3 Caracterizarea structurală și morfologică a $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$

Analiza XRD (Figura 15) confirmă că toate probele $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ prezintă o structură cubică monofazică $Fd - 3m$, fără impurități detectabile, indicând o puritate ridicată. Rafinamentul Rietveld arată o creștere aproape liniară a parametrilor de rețea odată cu creșterea conținutului de Mn , în concordanță cu legea lui Vegard, ca urmare a razei ionice mai mari a Mn^{2+} comparativ cu Co^{2+} .

(Figura 16). Rezultatele rafinării Rietveld pentru probele cu $x = 0.3$ și $x = 0.8$ (Figura 15-b, c) susțin aceste observații. Tendința este în acord cu rapoarte anterioare realizate pe intervale de compoziție mai restrânse [30–32].

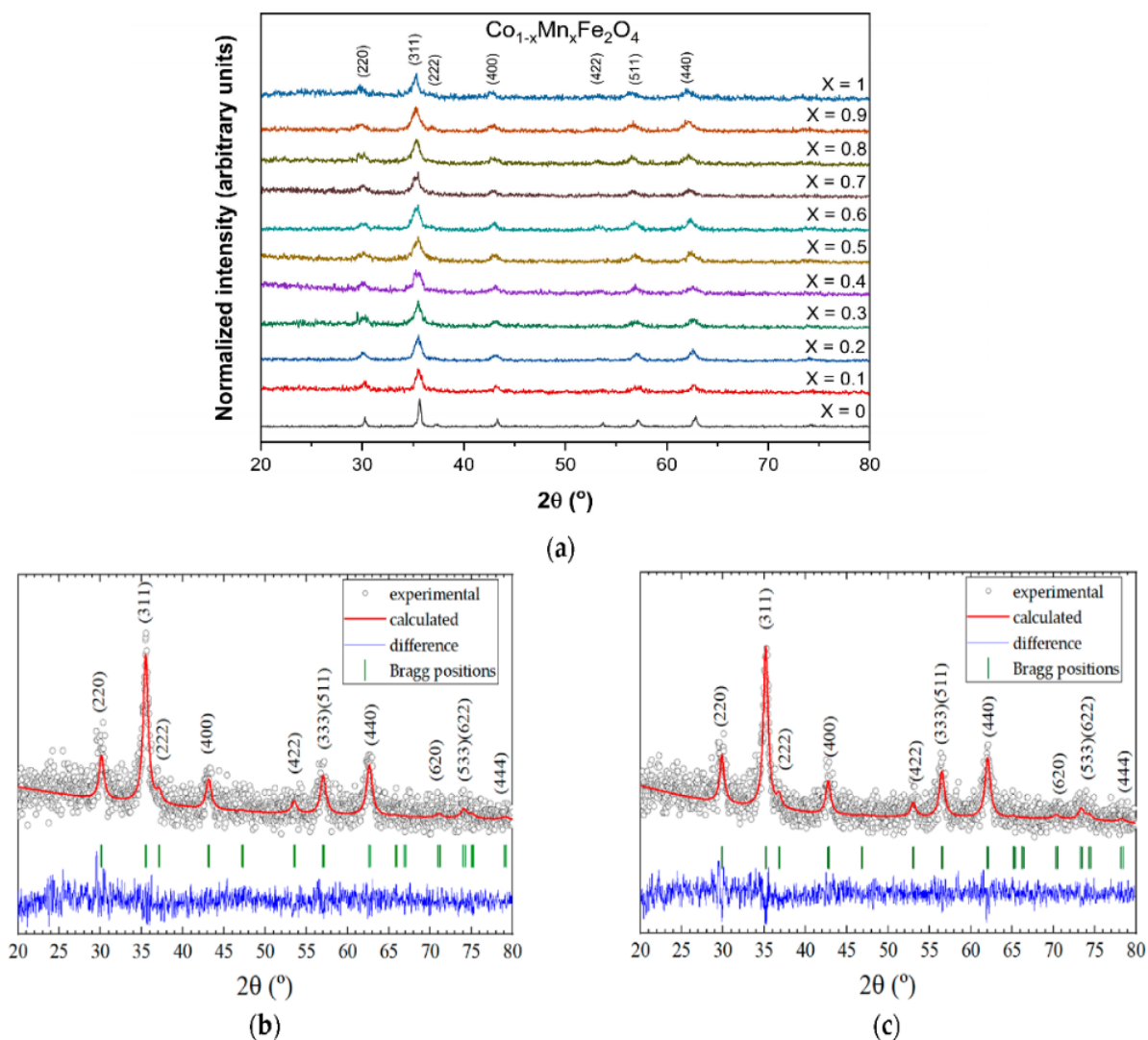


Figura 15: a) Difractograme XRD ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la temperatura camerei; rezultate ale rafinării Rietveld pentru probele cu $x = 0,3$ b) și $x = 0,8$ c) [33].

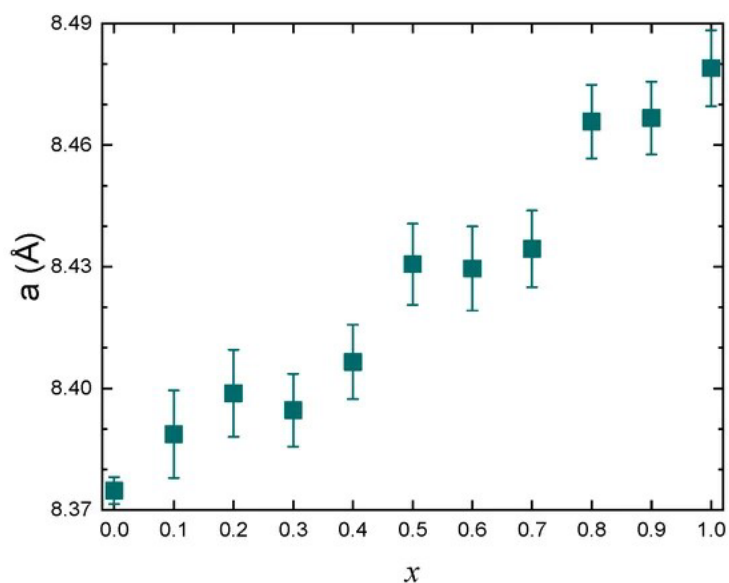


Figura 16: Variația parametrilor de rețea în funcție de conținutul de Mn în nanoparticulele $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ [33].

O examinare detaliată a imaginilor TEM evidențiază că nanoparticulele au dimensiuni cuprinse între 7 nm și 15 nm , cu un diametru mediu care corespunde îndeaproape valorilor obținute din măsurătorile XRD (Figura 17).

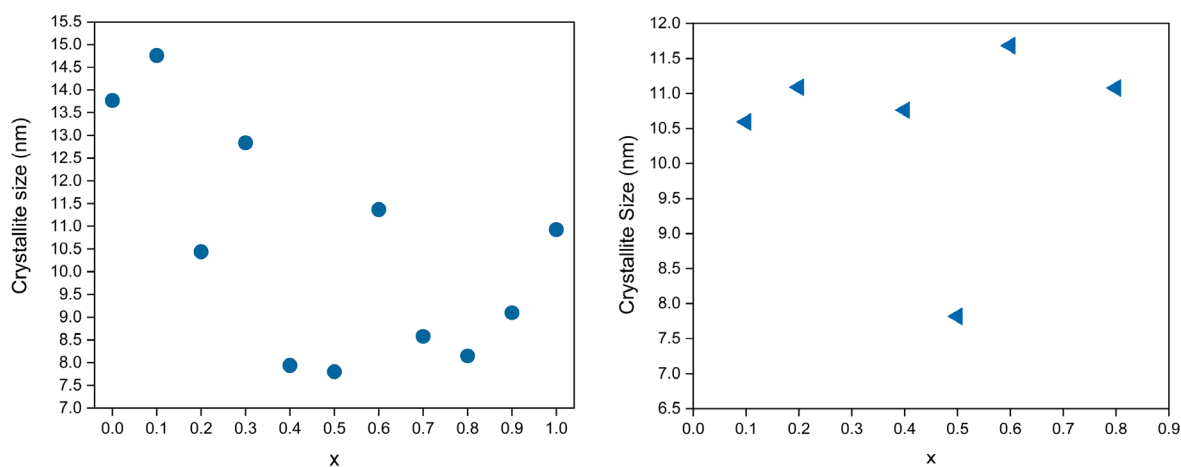


Figura 17: Variația dimensiunilor cristalitelor în funcție de compoziție, determinată prin XRD (stânga) și TEM (dreapta) [33].

Această consistență sugerează că majoritatea nanoparticulelor $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ sunt monocristaline, cu un grad ridicat de cristalinitate și cu defecte structurale minime. Variația dimensiunii nanoparticulelor în funcție de compoziție, determinată pe baza măsurătorilor TEM, este prezentată în Figura 18 și urmează o tendință similară cu cea observată în calculele de dimensiune obținute din analiza XRD.

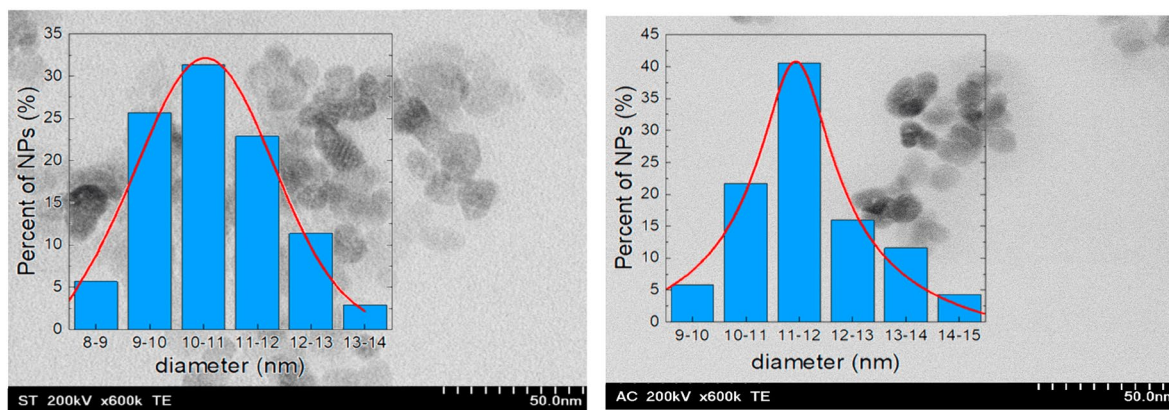


Figura 18: Imagini TEM ale nanoparticulelor $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ împreună cu distribuțiile dimensionale pentru probele cu $x = 0,1$ (stânga) și $x = 0,6$ (dreapta) [33].

Pentru a analiza în detaliu compoziția nanoparticulelor sintetizate, s-a realizat o analiză elementală EDS. Rezultatele au confirmat prezența elementelor Co , Fe , Mn și O în toate probele examinate. Ca exemplu, Figura 19-a, b prezintă imaginea TEM și spectrele EDS corespunzătoare pentru nanoparticulele $Co_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$, iar Figura 20 confirmă compoziția elementală așteptată.

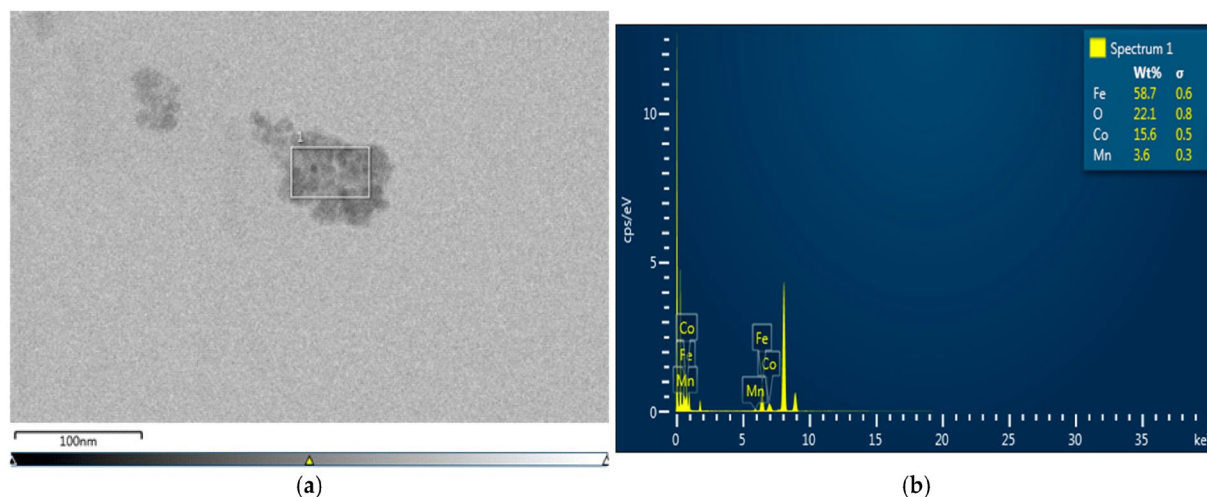


Figura 19: Imagine TEM (a) și spectru EDS (b) ale nanoparticulelor $Co_{0.8}Mn_{0.2}Fe_2O_4$, confirmând compoziția elementală și incorporarea Mn -ului [33].

De asemenea, spectrele EDS au demonstrat absența impurităților detectabile, confirmând puritatea ridicată a materialelor sintetizate. În plus, cartografierea elementală pentru proba cu $x = 0.2$ evidențiază distribuția spațială omogenă a elementelor Co , Mn , Fe și O în regiunea analizată.

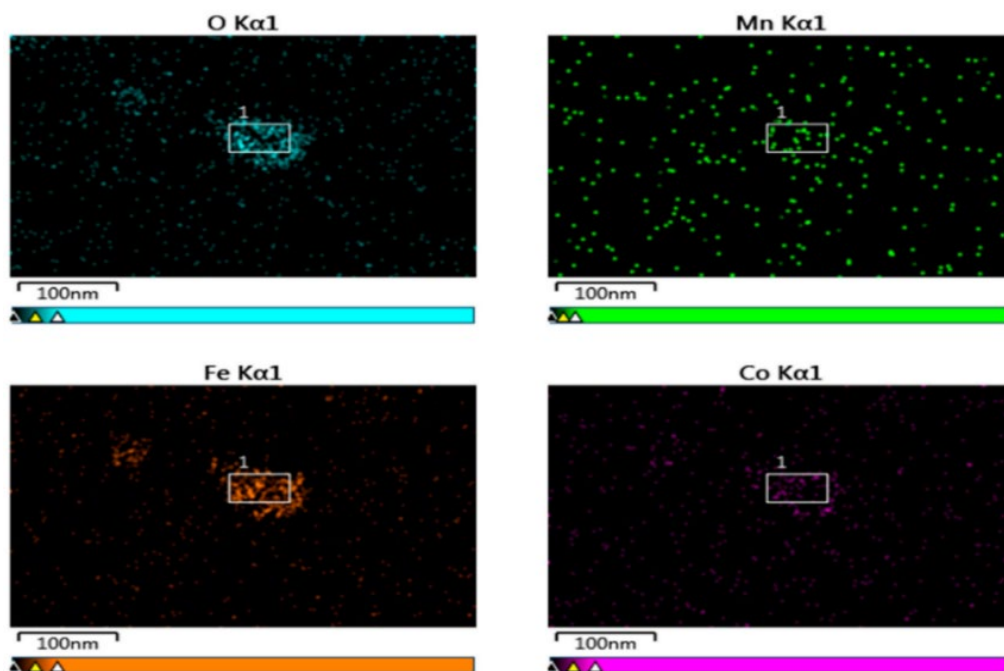


Figura 20: Cartografiere elementală a nanoparticulelor $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, evidențiind distribuția uniformă a elementelor Co, Mn și Fe [33].

Analiza Raman (Figurile 21, 22) confirmă simetria cubică $Fd - 3m$ și evidențiază cinci moduri vibrationale caracteristice, specifice ferritelor spinel. Spectrele prezintă o complexitate crescândă odată cu substituția cu Mn, conform așteptărilor teoriei grupurilor și studiilor anterioare. Benzile distincte $\text{Co} - \text{O}/\text{Mn} - \text{O}$ și $\text{Fe} - \text{O}$, împreună cu suprapunerile modurilor $\text{Mn} - \text{O}/\text{Fe} - \text{O}$, reflectă distribuția cationilor pe site-urile tetraedrice și octaedrice [13,19,34].

Pe măsură ce conținutul de Mn crește, banda tetraedrică $\text{Co} - \text{O}/\text{Mn} - \text{O}$ ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) își mărește intensitatea în raport cu banda $\text{Fe} - \text{O}$ ($\sim 677 \text{ cm}^{-1}$), iar banda $T_{2g}(2)$ se deplasează de la aproximativ ~ 466 la 445 cm^{-1} (Figurile 21-c, d). Aceste tendințe indică o incorporare mai mare a ionilor Mn în ambele tipuri de site-uri din rețea. Deși raportul intensităților modurilor A_{1g} sugerează modificări în ocuparea site-urilor, nu permite o localizare precisă a ionilor Mn din cauza suprapunerii modurilor. Totuși, semnalul constant al $\text{Fe} - \text{O}$ confirmă prezența Fe^{3+} în site-urile tetraedrice pentru toate compozițiile analizate.

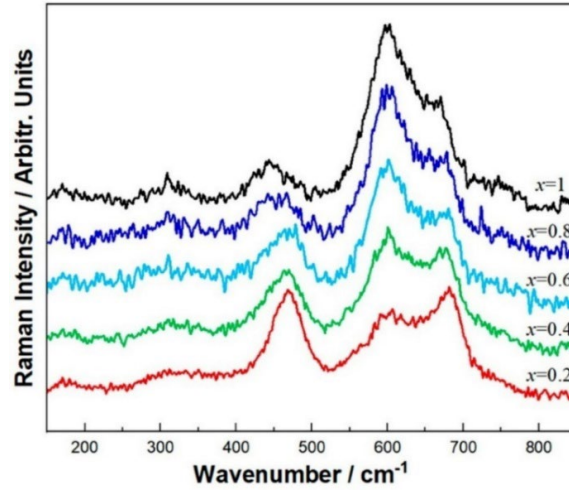


Figura 21: Spectre Raman ale unor ferrite $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ selectate [33].

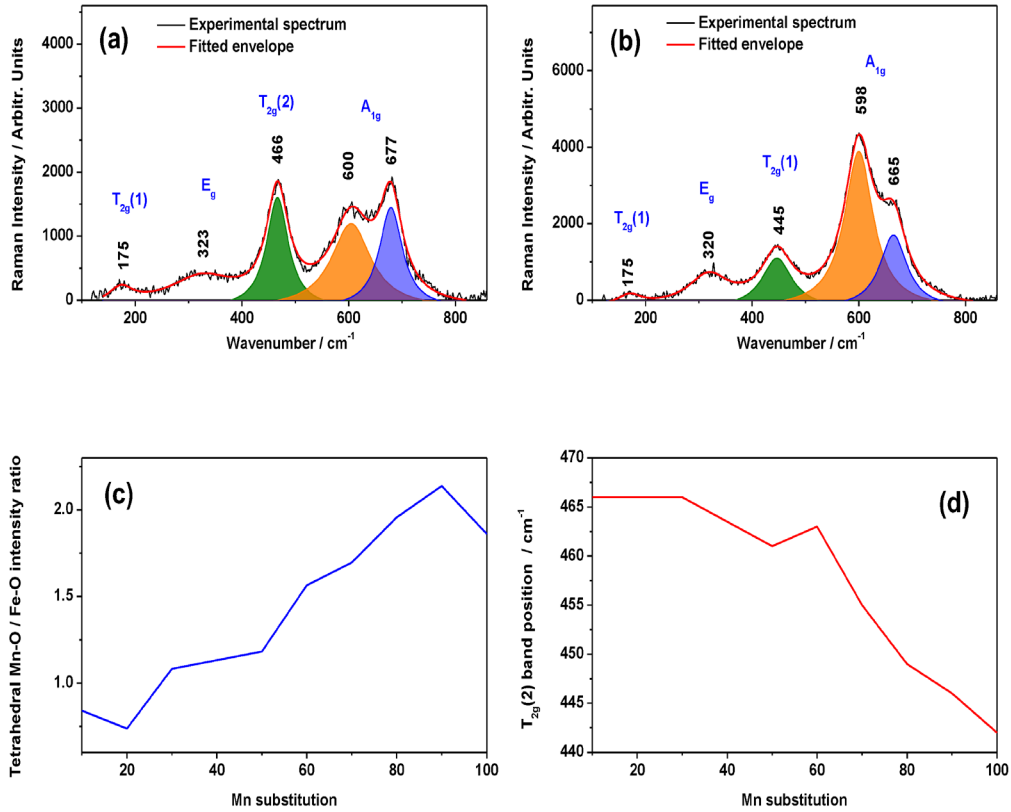


Figura 22: Spectre Raman și benzile principale deconvolute ale ferritelor substituite cu Mn pentru niveluri de substituție $x = 0,2$ a) și $x = 0,9$ b). Panourile c) și d) prezintă, respectiv, variația raportului de intensitate dintre modurile de 600 și 677 cm^{-1} (indicative pentru Mn–O/Fe–O tetraedric) și deplasarea poziției benzii $T_{2g}(2)$ în funcție de conținutul de Mn [33].

4.2.4 Caracterizarea magnetică a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Măsurătorile magnetizării sub câmpuri magnetice intense au evidențiat atingerea saturației până la aproximativ $x \approx 0.7$, dar nu și pentru $x = 1$, chiar și la 12 T (Figura 23). Valorile magnetizării de saturație la 4.2 K, calculate prin legea de apropiere de saturație și rezumate în Tabelul 5, sunt superioare celor raportate anterior, probabil datorită cristalinității îmbunătățite și distribuției optimizate a

cationilor. Momentele magnetice teoretice, bazate pe distribuțiile cationice verificate prin spectroscopie Raman și valorile spinilor ionici, se aliniază strâns cu valorile experimentale, confirmând influența ocupării site-urilor, în special a ionilor Mn^{4+} în pozițiile tetraedrice [32,35–37].

Histerezele nanoparticulelor, măsurate la 4.2 K și 300 K (Figura 24), evidențiază un comportament magnetic clar la temperaturi joase, în timp ce la temperatura camerei buclele sunt aproape închise, ca urmare a efectelor termice și dimensiunii mici a particulelor. La 4.2 K, coercitivitatea scade odată cu creșterea conținutului de Mn ($x > 0.2$), atingând valori aproape de zero pentru $x = 1$. Magnetizarea remanentă atinge un maxim în jurul valorii $x \approx 0.7$, după care scade (Figura 25). La 300 K, atât coercitivitatea, cât și remanența sunt neglijabile pentru toate probele.

Curbele $ZFC - FC$ măsurate sub câmp de 0,05 T (Figura 26) indică scăderea temperaturilor de blocare odată cu creșterea conținutului de Mn , în concordanță cu rezultate anterioare care sugerează un comportament asemănător sticlei de spin și relaxare superparamagnetică în particule mai mici [38–40].

Raportul M_r/M_s rămâne sub 0.5 la temperatura camerei, indicând un comportament de domeniu unic și interacțiuni magnetostatice predominante. Aceste caracteristici magnetice, combinate cu o magnetizare de saturație ridicată și coercitivitate reglabilă, susțin potențialul utilizării acestor nanoparticule în structuri magnetoelectrice tip core-shell, precum $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4@BaTiO_3$, pentru aplicații biomedicale, cum ar fi electroporația specifică celulelor canceroase. Alte utilizări potențiale includ microemulsiile magnetice și hidrogelurile, evidențiind versatilitatea acestora în tehnologii terapeutice avansate [41–44].

Tabelul 5: Ocupări cationice și magnetizarea de saturație pentru probele $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ la 4.2 K și 300 K Site [33].

x	Distribuția cationică		M_s (μB) Calc.	M_s (μB) Exp. T = 4.2 K	M_s (μB) Exp. T = 300 K
	(Situl Tetraedric)	(Situl Octaedric)			
0	(Co _{0.08} Fe _{0.92})	(Co _{0.92} Fe _{1.08})	3.32	3.38	3.20
0.1	(Co _{0.4} Mn _{0.1} Fe _{0.5})	(Co _{0.5} Fe _{1.5})	5.20	5.16	4.05
0.2	(Co _{0.2} Mn _{0.2} Fe _{0.6})	(Co _{0.6} Fe _{1.4})	5.00	4.86	3.75
0.3	(Co _{0.1} Mn _{0.3} Fe _{0.6})	(Co _{0.6} Fe _{1.4})	5.20	5.12	3.30
0.4	(Co _{0.3} Mn _{0.3} Fe _{0.4})	(Co _{0.3} Mn _{0.1} Fe _{1.6})	5.80	5.81	4.05
0.5	(Mn _{0.4} Fe _{0.6})	(Co _{0.5} Mn _{0.1} Fe _{1.4})	4.00	3.71	2.60
0.6	(Mn _{0.15} Fe _{0.85})	(Co _{0.4} Mn _{0.45} Fe _{1.5})	4.80	4.78	3.45
0.7	(Co _{0.3} Mn _{0.6} Fe _{0.1})	(Co _{0.1} Fe _{1.9})	5.80	5.86	4.10
0.8	(Co _{0.2} Mn _{0.7} Fe _{0.1})	(Mn _{0.1} Fe _{1.9})	5.60	5.48	3.75
0.9	(Co _{0.1} Mn _{0.7} Fe _{0.3})	(Mn _{0.3} Fe _{1.7})	5.80	5.55	3.80
1.0	(Mn _{0.33} Fe _{0.67})	(Mn _{0.67} Fe _{1.33})	6.33	6.78	4.60

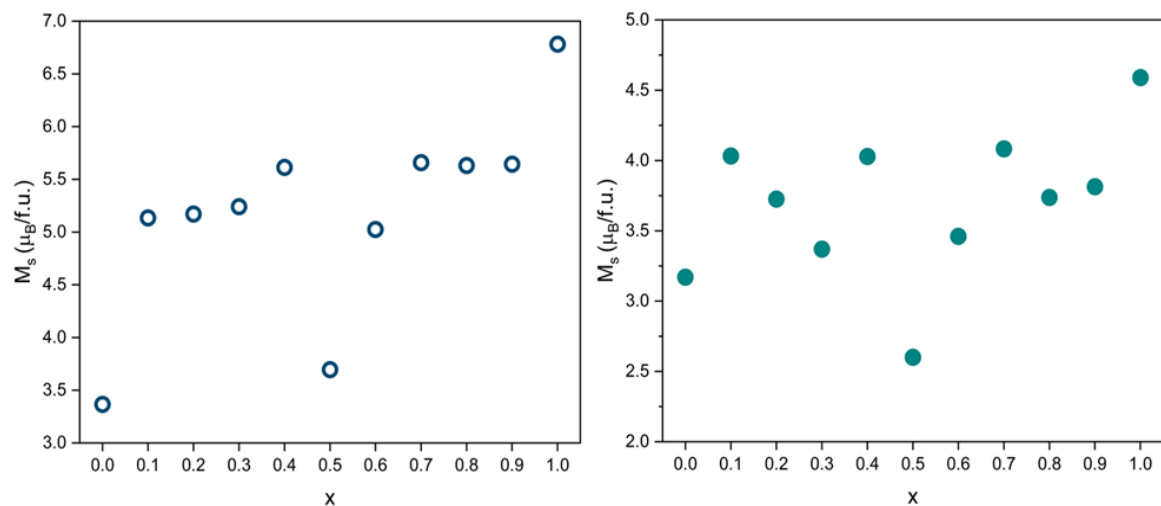


Figura 23: Magnetizarea de saturație a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4.2 K (stânga) și 300 K (dreapta), evidențiind influența concentrației de Mn (x).

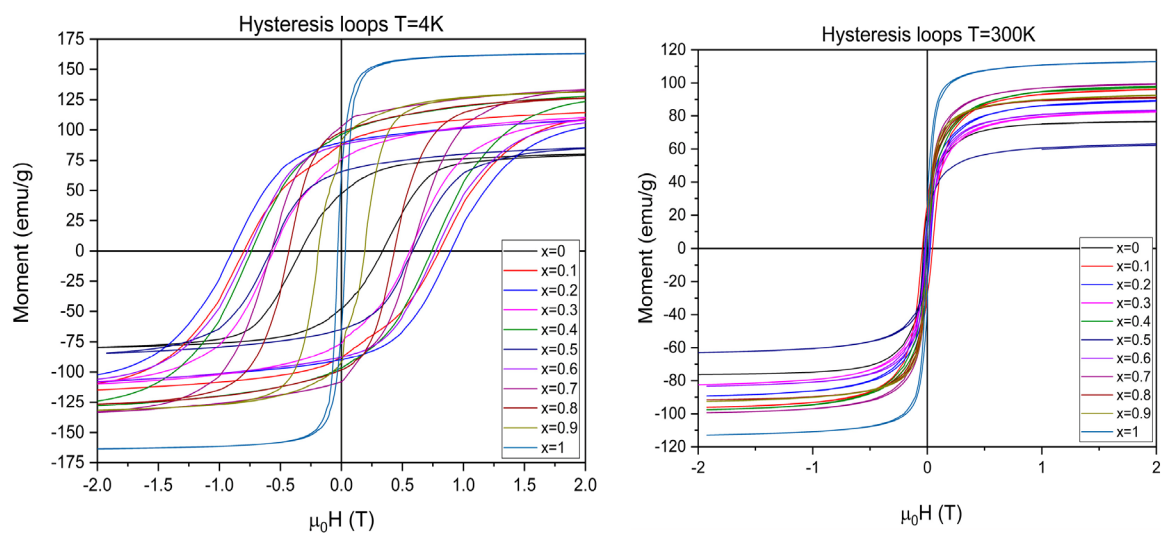


Figura 24: Histereea pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4.2 K (stânga) și 300 K (dreapta) [33].

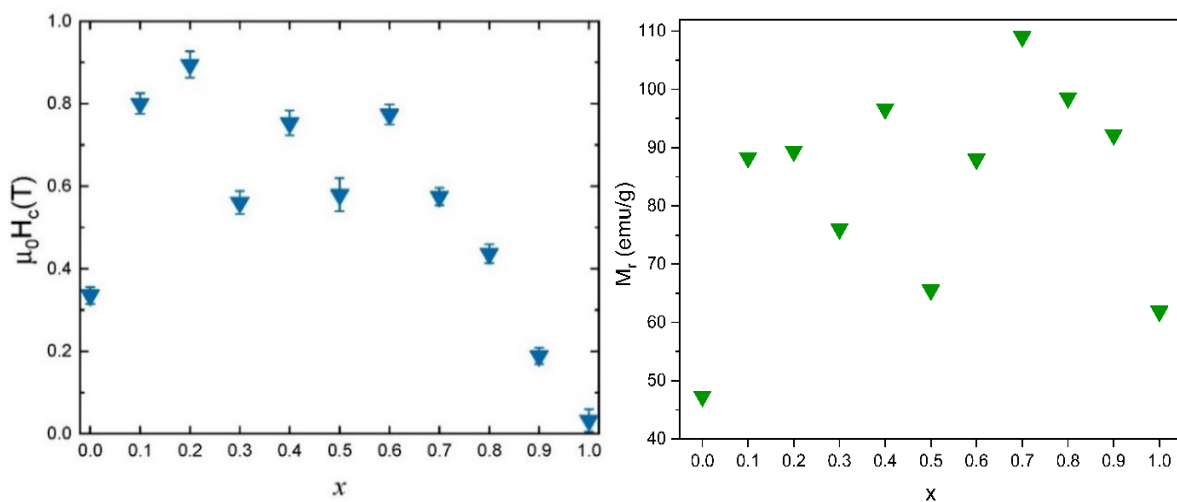


Figura 25: Variația câmpului coercitiv și a magnetizării remanente în funcție de conținutul de mangan (x) la 4.2 K [33].

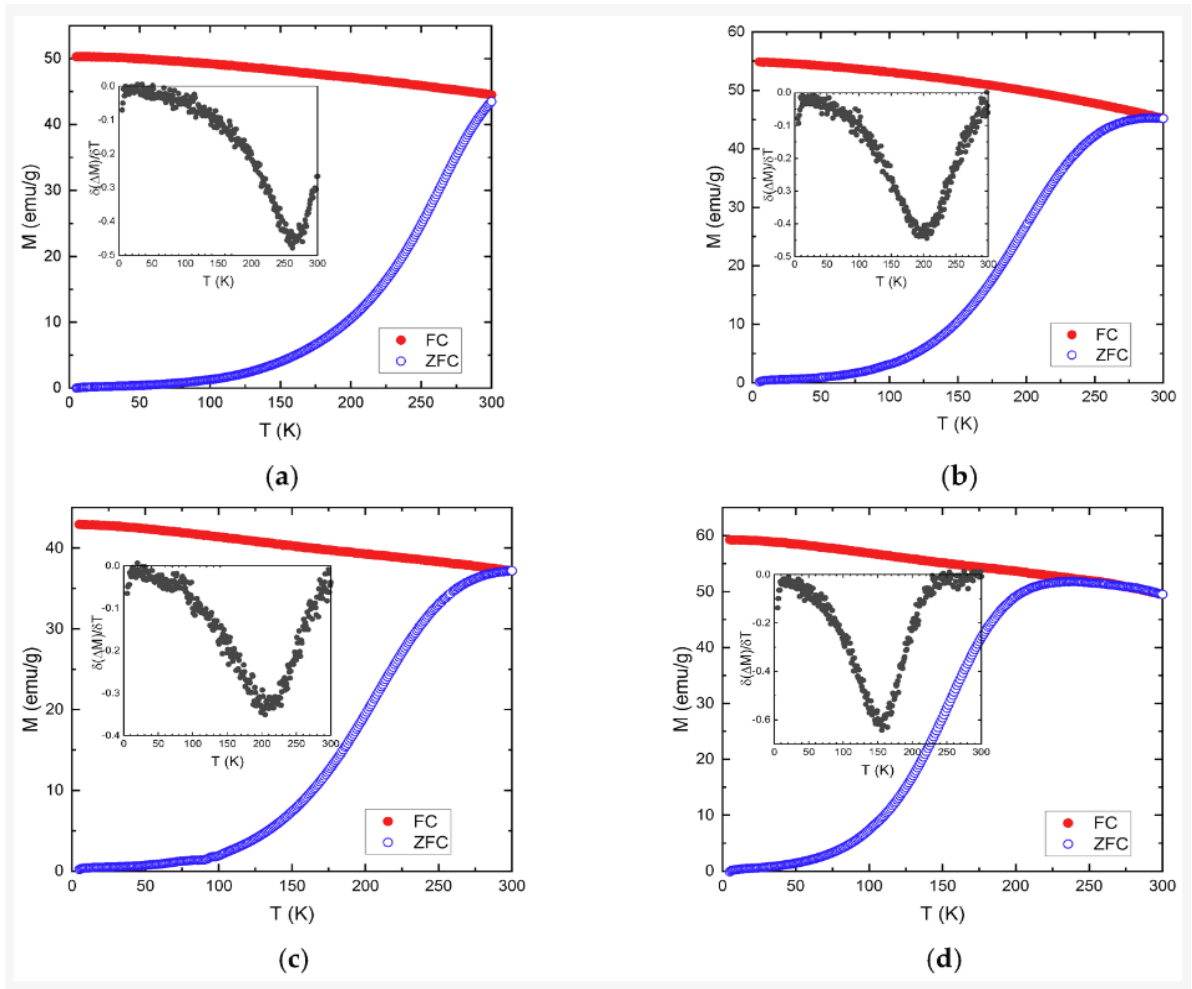


Figura 26: Dependențele de temperatură a magnetizării, măsurate în regimurile ZFC și FC pentru probele cu $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$ și $x = 0,8$ [33].

Concluzii

Această lucrare de doctorat investighează sinteza, structura și comportamentul magnetic al nanoparticulelor $CoFe_2O_4$ și a variantelor lor substituite cu Zn și Mn , cu aplicații în scopuri biomedicale și tehnologice. Nanoparticulele au fost sintetizate prin metode sol-gel și hidrotermale și caracterizate utilizând XRD, TEM, Raman și VSM. Analizele XRD au confirmat structura cubică spinel în toate probele.

Substituția cu Zn a menținut structura spinel și a dus la creșterea dimensiunii particulelor. Spectrele Raman au evidențiat distorsiuni structurale și redistribuirea cationilor. Magnetizarea de saturație a atins un maxim la $x = 0.5$ ($\sim 150 \text{ emu/g}$), în timp ce coercitivitatea a scăzut după $x > 0,1$. Nanoparticulele $CoFe_2O_4$ substituite cu Zn sunt deosebit de utile pentru aplicații în hipertermia magnetică biomedicală, datorită valorilor crescute ale ratei specifice de absorbție (SAR).

Substituția cu Mn a păstrat, de asemenea, structura spinel, iar expansiunea rețelei cristaline și deplasările în spectrele Raman confirmă încorporarea manganului. Magnetizarea de saturație a prezentat un comportament neliniar, cu un maxim la $x = 1$ ($\sim 165 \text{ emu/g la } 4 \text{ K}$), iar coercitivitatea și remanența au crescut odată cu dopajul. Datele $ZFC - FC$ au confirmat comportamentul pentru particule monodomeniale și temperaturile de blocare sub temperatura camerei. Aceste nanoparticule sunt valoroase pentru controlarea proprietăților magnetice pe o gamă largă, fiind astfel potrivite atât pentru aplicații tehnologice, cât și biomedicale

Referințe

- [1] Khalid M, Younas M, Ashiq M, Boukhris I, Kebaili I, Dildar M, et al. Magneto-electric coupled CoFe₂O₄/MWCNTs nanocomposites for energy storage applications. *J Solgel Sci Technol* n.d. <https://doi.org/10.1007/s10971-024-06613-4>.
- [2] Mombini K, Gheisari K, Reihanian M. Exploring novel magnetic behaviors in cobalt-doped magnetite synthesized by plasma arc discharge method. *Mater Today Commun* 2024;41:110550. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2024.110550>.
- [3] Muhammad A, Sato-Turtelli R, Kriegisch M, Grössinger R, Kubel F, Konegger T. Large enhancement of magnetostriction due to compaction hydrostatic pressure and magnetic annealing in CoFe₂O₄. *J Appl Phys* 2012;111. <https://doi.org/10.1063/1.3675489>.
- [4] Köseoğlu Y, Alan F, Tan M, Yilgin R, Öztürk M. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int* 2012;38:3625–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.001>.
- [5] Nlebedim IC, Snyder JE, Moses AJ, Jiles DC. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. *J Magn Magn Mater* 2010;322:3938–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.026>.
- [6] Néel ML. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann Phys* 1948;12:137–98.
- [7] Kittel C, Holcomb DF. Introduction to Solid State Physics. *Am J Phys* 1967;35:547–8. <https://doi.org/10.1119/1.1974177>.
- [8] Hench LL, West JK. The Sol-Gel Process. vol. 90. 1990.
- [9] Yoshimura M, Byrappa AK. Hydrothermal processing of materials: past, present and future n.d. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1853-x>.
- [10] Hermosa GC, Liao C-S, Wu H-S, Wang S-F, Liu T-Y, Jeng K-S, et al. Green Synthesis of Magnetic Ferrites (Fe₃O₄, CoFe₂O₄, and NiFe₂O₄) Stabilized by Aloe Vera Extract for Cancer Hyperthermia Activities. *IEEE Trans Magn* 2022;58:1–7. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3158835>.
- [11] Atif M, Asghar MW, Nadeem M, Khalid W, Ali Z, Badshah S. Synthesis and investigation of structural, magnetic and dielectric properties of zinc substituted cobalt ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018;123:36–42. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2018.07.010>.
- [12] Li W, Fa-Shen L. Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles. *Chinese Physics B* 2008;17:1858–62. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/17/5/052>.
- [13] Szatmari A, Bortnic R, Souca G, Hirian R, Barbu-Tudoran L, Nekvapil F, et al. The Influence of Zn Substitution on Physical Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles 2022. <https://doi.org/10.3390/nano13010189>.
- [14] G. A. de Wijs, C. M. Fang, G. Kresse, G. de With. First-principles calculation of the phonon spectrum of MgAl₂O₄ spinel. *Phys Rev B* 2002;65:94305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094305>.
- [15] Lazzeri M, Thibaudau P. Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered MgAl₂O₄. *Phys Rev B* 2006;74:140301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140301>.
- [16] Graves PR, Johnston C, Campaniello JJ. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Mater Res Bull* 1988;23:1651–60. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90255-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90255-3).
- [17] Wang Z, Lazor P, Saxena SK, O'Neill HSC. High pressure Raman spectroscopy of ferrite MgFe₂O₄. *Mater Res Bull* 2002;37:1589–602. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00819-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00819-X).
- [18] Testa-Anta M, Ramos-Docampo MA, Comesaña-Hermo M, Rivas-Murias B, Salgueiriño V. Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. *Nanoscale Adv* 2019;1:2086–103. <https://doi.org/10.1039/C9NA00064J>.

- [19] Nekvapil F, Bunge A, Radu T, Cinta Pinzaru S, Turcu R. Raman spectra tell us so much more: Raman features and saturation magnetization for efficient analysis of manganese zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy* 2020;51:959–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jrs.5852>.
- [20] Nekvapil F, Bortnic R-A, Leoștean C, Barbu-Tudoran L, Bunge A. Characterization of the Lattice Transitions and Impurities in Manganese and Zinc Doped Ferrite Nanoparticles by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction (XRD). *Anal Lett* 2022;56:42–52. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2083145>.
- [21] Thota S, Kashyap SC, Sharma SK, Reddy VR. Micro Raman, Mossbauer and magnetic studies of manganese substituted zinc ferrite nanoparticles: Role of Mn. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2016;91:136–44. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2015.12.013>.
- [22] Chandramohan P, Srinivasan MP, Velmurugan S, Narasimhan S V. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄. *J Solid State Chem* 2011;184:89–96. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2010.10.019>.
- [23] Galinetto P, Albini B, Bini M, Cristina Mozzati M. Raman spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles. In: do Nascimento GM, editor. *Raman Spectroscopy*, Rijeka: IntechOpen; 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72864>.
- [24] Slatineanu T, Iordan AR, Oancea V, Palamaru MN, Dumitru I, Constantin CP, et al. Magnetic and dielectric properties of Co–Zn ferrite. *Materials Science and Engineering: B* 2013;178:1040–7. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2013.06.014>.
- [25] Li W, Fa-Shen L. Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles. *Chinese Physics B* 2008;17:1858–62. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/17/5/052>.
- [26] Sathya A, Guardia P, Brescia R, Silvestri N, Pugliese G, Nitti S, et al. Co_xFe_{3-x}O₄ Nanocubes for Theranostic Applications: Effect of Cobalt Content and Particle Size. *Chemistry of Materials* 2016;28:1769–80. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04780>.
- [27] Mameli V, Musinu A, Ardu A, Ennas G, Peddis D, Niznansky D, et al. Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles † 2016;8:10124. <https://doi.org/10.1039/c6nr01303a>.
- [28] Iacovita C, Stiuftuc GF, Dudric R, Vedeau N, Teteau R, Stiuftuc RI, et al. Saturation of Specific Absorption Rate for Soft and Hard Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized by Polyol Process n.d. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6020023>.
- [29] Albino M, Fantechi E, Innocenti C, López-Ortega A, Bonanni V, Campo G, et al. Role of Zn²⁺ Substitution on the Magnetic, Hyperthermic, and Relaxometric Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2019;123:6148–57. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10998>.
- [30] Atif M, Turtelli R, Siddique M, Nadeem M. Effect of Mn substitution on the cation distribution and temperature dependence of magnetic anisotropy constant in Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.4) ferrites. *Ceram Int* 2014;40:471–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.026>.
- [31] Kambale RC, Shaikh PA, Harale NS, Bilur VA, Kolekar YD, Bhosale CH, et al. Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.4) spinel ferrites synthesized by combustion route. *J Alloys Compd* 2010;490:568–71. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.10.082>.
- [32] Yadav SP, Shinde SS, Bhatt P, Meena SS, Rajpure KY. Distribution of cations in Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ using XRD, magnetization and Mössbauer spectroscopy. *J Alloys Compd* 2015;646:550–6. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.05.270>.
- [33] Szatmari A, Atanasov R, Barbu-Tudoran L, Nekvapil F, Dudric R, Teteau R. Enhanced Magnetic Properties of Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ Nanoparticles 2024. <https://doi.org/10.3390/app15010290>.
- [34] White WB, DeAngelis BA. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim Acta A* 1967;23:985–95. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0).

- [35] Kim Y Il, Kim D, Lee CS. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B Condens Matter* 2003;337:42–51. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(03)00322-3).
- [36] Ansari SM, Ghosh KC, Devan RS, Sen D, Sastry PU, Kolekar YD, et al. Eco-Friendly Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties of Manganese-Substituted CoFe_2O_4 Nanoparticles. *ACS Omega* 2020;5:21. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02492>.
- [37] P.V. Kovtunencko. Science For Ceramic Production Defect Formation In Oxygen Nonstoichiometric. Plenum Publishing Corporation 1997;54:9–15.
- [38] Chakrabarty S, Dutta A, Pal M. Enhanced magnetic properties of doped cobalt ferrite nanoparticles by virtue of cation distribution. *J Alloys Compd* 2015;625:216–23. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.10.179>.
- [39] Fernandes C, Pereira C, Fernández-García MP, Pereira AM, Guedes A, Fernández-Pacheco R, et al. Tailored design of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrites: a new route for dual control of size and magnetic properties. *J Mater Chem C Mater* 2014;2:5818–28. <https://doi.org/10.1039/C4TC00429A>.
- [40] Botez CE, Adair AH, Tackett RJ. Evidence of superspin-glass behavior in $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2015;27:076005. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/7/076005>.
- [41] Stoner EC, Wohlfarth EP. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Trans Magn* 1991;27:3475–518. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1991.1183750>.
- [42] Alzoubi GM, Masadeh AS, Shatnawi MTM. Investigation of the structural, morphological, and magnetic properties of small crystalline Co–Cu ferrite nanoparticles in the single-domain regime. *AIP Adv* 2022;12:065101. <https://doi.org/10.1063/5.0087446>.
- [43] Ganguly S, Das P, Srinivasan S, Rajabzadeh AR, Tang XS, Margel S. Superparamagnetic Amine-Functionalized Maghemite Nanoparticles as a Thixotropy Promoter for Hydrogels and Magnetic Field-Driven Diffusion-Controlled Drug Release. *ACS Appl Nano Mater* 2024;7:5272–86. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05543>.
- [44] Klee A, Prevost S, Kunz W, Schweins R, Kiefer K, Gradzielski M. Magnetic microemulsions based on magnetic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012;14:15355–60. <https://doi.org/10.1039/C2CP43048G>.

Lista figurilor

Figura 1: Stânga: modele XRD ale nucleului SG măsurate la temperatura camerei; Dreapta: rezultate ale rafinării Rietveld pentru nucleul SG.	8
Figura 2: Stânga: modele XRD ale nucleului Hydro măsurate la temperatura camerei; Dreapta: rezultate ale rafinării Rietveld pentru nucleul Hydro.....	9
Figura 3: Imagini TEM (stânga) și SEM (dreapta) ale nucleului SG la mărimi diferite.	10
Figura 4: Imagini TEM (stânga) și SEM (dreapta) ale nucleului Hydro la mărimi diferite.	10
Figura 5: Histogramele distribuției dimensionale cu fundaluri TEM pentru nucleele obținute prin Sol-Gel (stânga) și Hydro (dreapta). Axa X reprezintă diametrul nanoparticulelor, axa Y indică distribuția procentuală, iar curba roșie evidențiază distribuția ajustată.....	11
Figura 6: a) Modele XRD ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ măsurate la temperatura camerei; b) Analiza rafinării Rietveld pentru compoziția $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$; c) Variația parametrului rețelei și a volumului celulei elementare în funcție de concentrația de Zn în $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	14
Figura 7: Imagini TEM ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	15
Figura 8: Spectre Raman ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	17
Figura 9: Rezultatele ajustării spectrelor Raman ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	17

Figura 10: Izotermele de magnetizare ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ măsurate la 4 K [13].	18
Figura 11: Magnetizarea de saturație a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4 K [13]	19
Figura 12: Histereză măsurate la temperatura camerei pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	19
Figura 13: Măsurători de magnetizare la 4 T pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [13].	19
Figura 14: Rata specifică de absorbție (SAR) în funcție de amplitudinea câmpului magnetic (H) pentru cinci probe de ferită dispersate în apă la o concentrație de 1 $\text{mg}_{\text{MNP}}/\text{mL}$ [13].	20
Figura 15: a) Difractograme XRD ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la temperatura camerei; rezultate ale rafinamentului Rietveld pentru probele cu $x = 0,3$ b) și $x = 0,8$ c)[33]	21
Figura 16: Variația parametrilor de rețea în funcție de conținutul de Mn în nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [33].	22
Figura 17: Variația dimensiunilor cristalitelor în funcție de compoziție, determinată prin XRD (stânga) și TEM (dreapta) [33].	22
Figura 18: Imagini TEM ale nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ împreună cu distribuțiile dimensionale pentru probele cu $x = 0,1$ (stânga) și $x = 0,6$ (dreapta) [33].	23
Figura 19: Imagine TEM (a) și spectru EDS (b) ale nanoparticulelor $\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, confirmând compoziția elementală și încorporarea Mn-ului [33].	23
Figura 20: Cartografiere elementală a nanoparticulelor $\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, evidențiind distribuția uniformă a elementelor Co, Mn și Fe [33].	24
Figura 21: Spectre Raman ale unor ferrite $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ selectate [33].	25
Figura 22: Spectre Raman și benzile principale deconvolvate ale feritelor substituite cu Mn pentru niveluri de substituție $x = 0,2$ a) și $x = 0,9$ b). Panourile c) și d) prezintă, respectiv, variația raportului de intensitate dintre modurile de 600 și 677 cm^{-1} (indicative pentru Mn–O/Fe–O tetraedric) și deplasarea poziției benzii $T_{2g}(2)$ în funcție de conținutul de Mn [33].	25
Figura 23: Magnetizarea de saturație a nanoparticulelor $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4.2 K (stânga) și 300 K (dreapta), evidențiind influența concentrației de Mn (x).	27
Figura 24: Histereză pentru nanoparticulele $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4.2 K(stânga) și 300 K (dreapta)[33].	27
Figura 25: Variația câmpului coercitiv și a magnetizării remanente în funcție de conținutul de mangan (x) la 4.2 K [33].	27
Figura 26: Dependențele temperaturii magnetizării, măsurate în regimurile ZFC și FC pentru probele cu $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$ și $x = 0,8$, sunt prezentate [33].	28

Lista tabelurilor

Tabelul 1: Sumar al dimensiunii medii D (nm) și al parametrilor de rafinare Rietveld pentru nanoparticulele nucleu SG și Hydro, obținuți prin rafinare Rietveld.	9
Tabelul 2: Compararea rezultatelor XRD (valorile calculate și cele obținute prin rafinarea Rietveld) și TEM pentru nucleele Sol-Gel și Hydro, împreună cu concentrațiile atomice teoretice și experimentale.	11
Tabelul 3: Sumar al parametrilor magnetici relevanți pentru nucleele Sol-Gel și Hydro.	12
Tabelul 4: Dimensiunea medie a particulelor de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, determinată prin analize XRD și TEM, împreună cu compoziția atomică teoretică și experimentală obținută din măsurători EDS [13].	15
Tabelul 5: Ocupări cationice și magnetizarea de saturație pentru probele $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ la 4.2 K și 300 K Site [33].	26