

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2012

Proiect IDEI 75/2011: Fenomene de relaxare magnetica in abordare moderna (Advanced approach of magnetic relaxation). Faza II: Modelari teoretice implicand raspunsul magnetic al diverselor sisteme nanometrice, observat prin spectroscopie Mossbauer si magnetometrie, in conexiune cu parametrii specifici fenomenelor de relaxare magnetica. Investigatii complexe, prin Spectroscopie Mossbauer si magnetometrie, dependente de temperatura, pe diverse structuri nanometrice.

Este binecunoscut faptul ca proprietatile magnetice specifice nanosistemelor sunt determinate de trei factori principali si anume: (i) proprietatile intrinseci ale componentelor sistemului, (ii) efectele de dimensiune si respectiv suprafata si (iii) posibilele interactii intercomponente. Scopul acestei faze este de a aborda modelari corespunzatoare care sa permita evaluarea separata a celor trei tipuri de factori si de a elabora pe baza acestora, metodologii specifice de caracterizare experimentală care sa indice in fiecare caz care efect este dominant si in ce sens trebuie orientata o preparare de material in sensul obtinerii proprietatilor dorite.

In acest context, proprietatile intrinseci ale sistemului (reprezentand in esenta proprietati de volum, dar specifice fiecarui sistem in parte, functie de compozitia si structura componentelor) pot fi accesate prin diverse modelari teoretice, modalitatea abordata in cadrul proiectului fiind axata pe teoria densitatii de stari in aproximatia gradientului generalizat, implementata in codul numeric Wien2k. In acest sens au fost abordate problematice teoretice legate de calculul densitatii de stari, benzilor energetice si momentelor magnetice specifice unor compusi intermetalici cu caracter semi-metalic, in speta compusul Ti_2CoSn [1]. Optimizarea geometrica si structura electronica a acestui compus Heusler s-a realizat in cadrul teoriei functionalei de densitate (DFT) abordata in metoda potentialului self consistent (FP-LAPW) in care pentru integralele de schimb si corelatie, tratate in metoda gradientului generalizat, s-au folosit functii de unda plane in spatiile interstitiale si armonice sferice in sfera muffin-tin. S-a obtinut astfel caracterul metalic al benzii de spin-up si caracterul semiconductor (cu o sub-banda interzisa de numai 0.6 eV) al benzii de spin-down, implicand o polarizare de spin de 100% si un moment magnetic total de $3 \mu_B$ pe unitatea de formula, ceea ce indica un astfel de material ca fiind deosebit de interesant atat pentru aplicatii vizand transferul de spin cat si pentru raspunsul magnetic sub influenta diversilor factori perturbatori.

In privinta efectelor de dimensiune si suprafata cu influenta directa asupra fenomenelor de relaxare magnetica in sisteme de nanoparticule magnetice (NPM) au fost elaborate, prin alegerea unor interpretari teoretice adecvate fenomenelor de relaxare cu temperatura, noi metodologii Mossbauer si magnetice care sa ofere informatii detaliate, chiar si in cazul unor sisteme magnetice complexe, asupra dimensiunii si dispersiei relative de dimensiune a NPM, continutului relativ de faza magnetica, energiei de anizotropie magnetica, constantei de anizotropie si evident, a temperaturii de blocare [2,3,4]

Prin intermediul spectroscopiei Mössbauer cu temperatura si magnetometriei de tip SQUID au fost obtinute informatii relevante legate de fenomenele de relaxare si comportamentul magnetic specific sistemelor de NPM preparate prin piroliza laser. Aceste date au fost coroborate cu date obtinute prin difractie de raze X (XRD), microscopie electronica de transmisie (TEM) si spectroscopie dispersiva de raze X (EDX). Conditiiile de sinteza au condus la obtinerea de nano-compozite magnetice de diverse dimensiuni si compozitii de faza. Coroborarea tuturor datelor si interpretarea evolutiei parametrilor hiperfini obtinuti prin spectroscopia Mossbauer cu temperatura in modele adecvate de relaxare, au evidentiat existenta a

trei tipuri de nano-particule: i) oxizi spinelici (solutii solide de maghemita si magnetita), cu dimensiuni medii de nanoparticula de 4-5 nm, ii) nanoparticule ce prezinta faze de tip Fe-bcc cu dimensiuni medii de nanoparticula de 13-16 nm si iii) amestec de carburi de tipul Fe_3C , Fe_5C_2 si Fe_7C_3 cu dimensiuni medii de nanoparticula de 6-7 nm [2]. Solutia tehnica adoptata pentru prepararea diverselor probe s-a bazat pe utilizarea unor duze speciale, constand dintr-o apertura circulara centrala prin care sa circule precursorul de Fe (vapori de $Fe(CO)_5$ antrenati de C_2H_4), inconjurata de o duza circulara strabatuta de un amestec de hidrocarburi si $Ar(C_2H_4/Ar)$ si sfarsind printr-o a treia duza, concentrica cu cea de a doua dar de diametru mai mare, prin care sa treaca agentul de confinare(Ar). Conform acestor studii, compozitia de faza si proprietatile magnetice ale sistemelor de nanocopozite obtinute prin piroliza laser pot fi controlate in diverse moduri. Probele analizate au fost preparate tinand cont de urmatoarele modificari in procedura de sinteza: i) diametrul duzei centrale a variat intre 0,9 mm (in probele S1 și S2) si 1,3 mm (probele S3 si S4), ii) inversarea directiei de curgere a amestecului reactiv (in cazul probei S4 comparativ cu S1-S3) si iii) diluarea continutului relativ de atomi de C, prin cresterea progresivă a fluxului relativ de Ar prin duza a

Valorile experimentale ale T_B , M_s , H_0 si constantelor de anizotropie, K_{exp} , specifice probelor S1-S4

Sample	T_B (K)	M_s (emu/g)	H_0 (Oe)	$[K_{exp} (10^4 J/m^3)]$
S1	485	102.1(1)	1050(2)	8.2
S2	670	99.0(1)	1100(2)	8.4
S3	390	111.2(3)	660(2)	5.7
S4	450	102.0(3)	700(2)	5.5

de oxid de Fe pe niciuna din cele patru difractorame. Conform caracterizarilor magnetometrice tip ciclu de histerezis, sistemele investigate prezinta un comportament magnetic similar, cu un camp coercitiv relativ mai mare pe sistemele S1 si S2 (aprox 1000 Oe la 5 K) fata de probele S3 si S4 (aproximativ 650-700 Oe la 5 K) si descrescator cu temperatura, in toate cazurile. Dependenta de temperatura a campului coercitiv, pentru un sistem de nanoparticule, are urmatoarea expresie: $H_c = H_0 [1 - (T / T_B)^{1/2}]$ unde T este

temperatura si T_B temperatura de blocare iar H_0 este campul coercitiv la 0 K ce poate fi aproximat prin campul coercitiv de la cea mai scazuta temperatura experimentală. Dependenta H_c vs $(T)^{1/2}$ evidentiata experimental este liniara, evidentiind comportamentul de nanoparticula si permitand evaluarea temperaturii de blocare. Particulele monodomeniu (cazul probelor analizate) pot fi tratate in cadrul modelului Stoner-Wohlfarth, model in care constanta de anizotropie poate fi aproximata prin produsul dintre campul coercitiv H_0 (obtinut la cea mai scazuta temperatura experimentală) si magnetizarea spontana, M_s , considerata a fi magnetizarea de saturatie obtinuta la $T = 5K$. Parametrii magnetici ai probelor analizate sunt prezentati in tabelul alaturat.

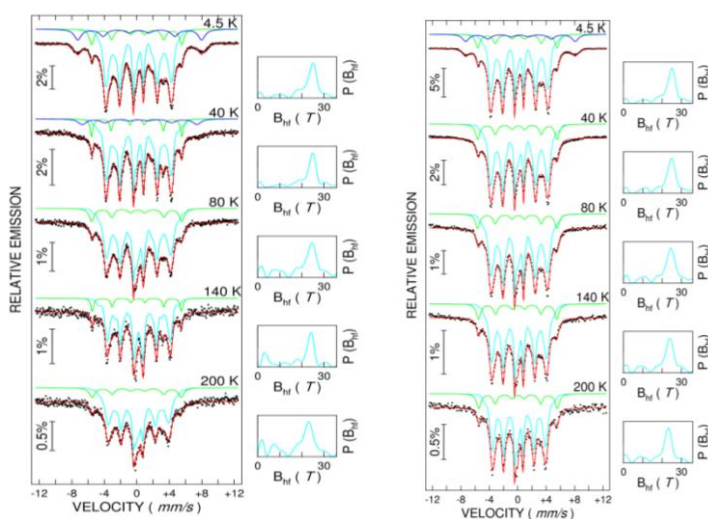


Figura 1. Spectrele Mössbauer pentru proba S1(stanga) si proba S2(dreapta) masurate la diverse temperaturi.

Pentru a analiza compozitia de faza si natura nanoparticulelor preparate prin piroliza laser, precum si evolutia compartamentului magnetic pe fiecare tip de faza in parte, se recurge la analiza

efectelor de relaxare magnetica prin efectuarea de masuratori Mossbauer dependente de temperatura. Spectrele Mossbauer masurate la diferite temperaturi pe probele S1 si S2 sunt prezentate in figura 1. La 4.5 K spectrele Mossbauer evidentiaza formarea a trei faze magnetice distincte atribuite urmatoarelor componente spectrale: i) un prim sextet larg, ce prezinta un camp magnetic hiperfiv B_{hf} de aprox 47.5 T si o deplasare isomera, IS, de aprox. 0,4 mm/s , ii) un al ii-lea sextet cu un camp magnetic hiperfiv B_{hf} de aprox 34.5 T si o deplasare izomera neglijabila si iii) sextet central cu linii largi care a fost fitat printr-o distributie de probabilitate de camp magnetic hiperfin(ce se regaseste in dreapta fiecarui spectru din figura 3). Tinand cont de paramaterii hiperfini

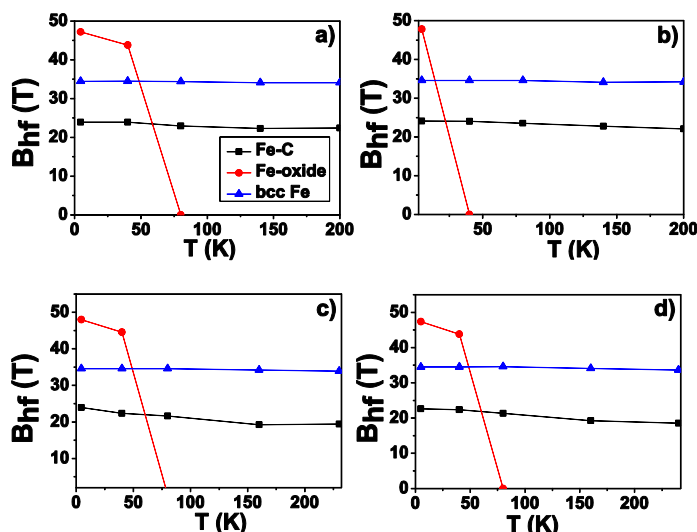


Figure 2. Dependenta campului magnetic hiperfin mediu de temperatura experimental pentru probele S1-S4 (a-d).

obtinuti, primele doua faze magnetice au fost atribuite NPM de oxid de Fe (amestec de faze gamma- Fe_2O_3 si Fe_3O_4) si respectiv nanoparticulelor de Fe metalic(cu structura bcc). In deplin acord cu datele XRD, al treilea sextet (ce prezinta o valoare mediana de camp magnetic hiperfin de aprox 23.9(5) T a fost atribuit unui amestec de faze de carburi (in care faza Fe_3C este majoritara). Pentru studiul fenomenele de relaxare in sistemele S1-S4 s-a urmarit evolutia campului magnetic hiperfin cu temperatura. Aceste dependente, sunt redate in figura 2 pentru toate probele investigate si evidentiaza relaxarea distincta a fazelor,

oferind o dovada directa asupra existentei a 3 tipuri diferite de nanoparticule. Descresterea liniara a

Energia de anizotropie KV si dimensiunea medie pentru cele trei faze de NPM evidentiata in probele S1-S4

Proba	$KV_{Fe-oxide}$ ($10^{-20}J$)	KV_{Fe-C} ($10^{-20}J$)	KV_{Fe-bcc} ($10^{-20}J$)	$D_{Fe-oxide}$ (nm)	D_{Fe-C} (nm)	D_{Fe-bcc} (nm)
S1	0.14(1)	1.3(1)	5.7(1)	5(1)	6(1)	13(1)
S2	0.05(1)	1.5(1)	10.9(1)	4(1)	7(1)	16(1)
S3	0.14(1)	0.8(1)	9.3(1)	5(1)	6(1)	15(1)
S4	0.14(1)	0.8(1)	4.9(1)	5(1)	6(1)	13(1)

campului magnetic hiperfin mediu cu temperatura (observata in cazul Fe metalic si fazelor Fe-C) este specifica regimului excitatiilor colective, in timp ce anularea abrupta a campului mediu hiperfin (specific fazelor de oxid de Fe) corespunde tranzitiei superparamagnetice. Printr-o tratare teoretica adecvata a celor doua regimuri de relaxare magnetica au fost obtinuti diversii parametrii magnetici si structurali/morfologici, prezentati in tabelul alaturat.

O analiza similara a fenomenelor de relaxare magnetica a fost efectuata si in cazul compozitelor constand in nanoparticule de magnetita imbracate intr-o camasa polimerica (compozite tip DVB-MA), raportata in [3]. Astfel, au fost preparate sisteme de nanoparticule de magnetita cu diametru mediu de aproximativ 23 nm, dispersate in particule micrometrice sferice de polimer. A fost evidentiata comportarea superparamagnetica la temperatura camerei si o temperatura de blocare mult inferioara celei estimate teoretic pe baza dimensiunii de nanoparticula si respectiv a constantei de anizotropie de volum. Atat valoarea surprinzator de scazuta a temperaturii de blocare cat si a magnetizarii specifice de saturatie au fost explicate pe baza structurii defecte si slab cristalizate a nanoparticulelor de magnetita, generand atat o dezordine de spin (inclusiv formarea unei paturi magnetice moarte la suprafata nanoparticulelor) cat si o valoare mult diminuată a constantei de anizotropie magneto-cristaline.

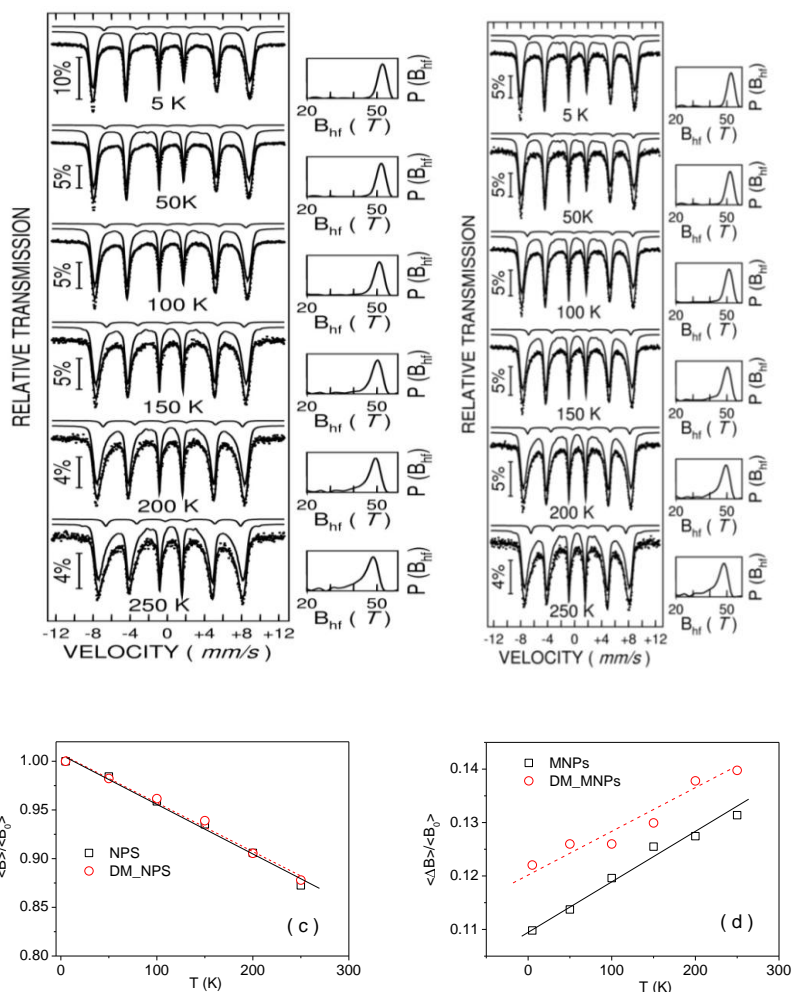


Figure 3. Spectre Mössbauer dependente de temperatura ale nanoparticulelor simple de magnetita (stanga) si ale nanoparticulelor functionalizate (dreapta) as precum si dependenta de temperatura a campului mediu hiperfin si a largirii relative a picului distributiei de probabilitate de camp hiperfin.

Un caz specific de relaxare magnetica a fost studiat in nanoparticule de magnetita cu dimensiune medie de 25 nm functionalizate cu dopamina, in vederea obtinerii unor suprafete multifunctionale care sa permita functionarea cu diverse molecule cu efect terapeutic. Cristalizarea foarte buna a nanoparticulelor de magnetita a condus in acest caz la considerarea unui regim de relaxare in domeniul oscilatiilor colective ale momentelor magnetice, care intr-o interpretare teoretica corespunzatoare, a permis evidentiarea rolului minor al surfactantului asupra proprietatilor magnetice (inclusiv asupra proceselor de relaxare) cat si o estimare pertineta a dimensiunii de nanoparticula si a dispersiei relative in dimensiune (spectrele Mossbauer obtinute si variatia campului hiperfin mediu pe baza carora s-au efectuat modelarile sunt prezentate in figura 3). Astfel, au fost estimate valori de $1.3 \cdot 10^{-20}$ J and $1.4 \cdot 10^{-20}$ J pentru energia de anizotropie in cazul nanoparticulelor pure si respectiv a celor functionalizate cu dopamina si dispersii relative de dimensiune foarte bune, de 6% si respectiv 5%, evidentiindu-se rolul benefic al dopaminei pe parcursul procesului de separare a nanoparticulelor.

In sfarsit, un ultim aspect s-a axat pe tratarea fenomenelor de relaxare magnetica intr-o modalitate convenabila disocierii efectelor de clusterizare a elementelor magnetice intr-o matrice oxidica sau semiconductoră, de interactiunile magnetice la distanta specifice oxizilor sau semiconductorilor diluati

magnetic (DMS/DMO) [5]. In acest scop au fost implantate filme subtiri de ZnO cu ioni de Co, la doua fluente diferite. Masuratorile de microscopie electronica de inalta rezolutie au evidentiat formarea de precipitate de Co metalic de dimensiuni nanometrice (pana in 2 nm, in cazul fluentei scazute si 4-5 nm, in cazul fluentei ridicate). O caracterizare magnetica adecvata (a se vedea spre exemplu datele prezentate in figura 4) a permis evidentierea a doua tipuri de ordonare magnetica, fiecare dominant la o alta temperatura.

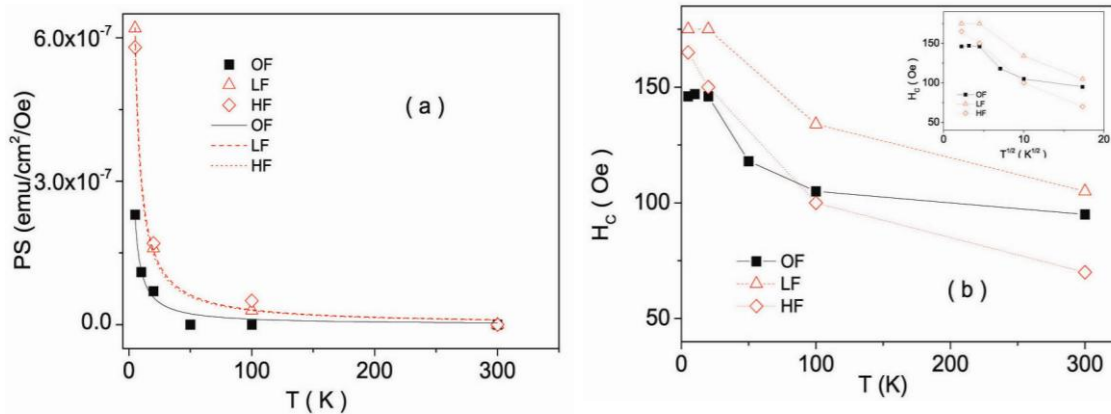


Figure 4. Paramagnetic susceptibility versus temperature (a) and the evolution of the coercive field versus temperature (or versus $T^{-1/2}$ in the inset) (b) for the analyzed samples.

Astfel, comportamentul paramagnetic/superparamagnetic datorat precipitatelor de Co este dominat la temperaturi scazute de pana in 100 K, in timp ce la temperaturi ridicate (inclusiv la camera), a fost clar evidentiata o ordonare magnetica la distanta, relativ la care doparea cu Co are numai un rol secundar, de producere a defectelor structurale.

Referinte (lucrari publicate/acceptate si trimise spre publicare in cadrul acestui proiect):

- [1] Half-metallic state and magnetic properties versus the lattice constant in Ti_2CoSn Heusler compound: An ab initio study, A.Birsan, P.Palade, V.Kuncser, Solid State Communications 152 (2012) 2147-2150
- [2] Complex magnetic characterization of iron-carbon nanocomposites obtained by laser pyrolysis in specific configurations, G.Schinteie, V.Kuncser, P.Palade, F.Dumitrache, R.Alexandru, I.Morjan and G.Filoti, sent to IOP
- [3] Superparamagnetic magnetite-divinylbenzene-maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization, D.Donescu, V.Raditoiu, C.I.Spataru, R.Somoghi, M.Ghiurea, C.Radovici, R.C.Firescu, G.Schinteie, A.Leca, V.Kuncser, European Polymer Journal 48 (2012) 1709-1716
- [4] Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with versatile surface functions based on dopamine anchors, M. Mazur, A. Barras, V. Kuncser, A. Galatanu, V. Zaitzev, P. Woisel, J. Lyskawa, W. Laure, A. Siriwardena, R. Boukherroub and S. Szunerits, accepted for publication in Nanoscale
- [5] Microstructure related magnetic properties in Co implanted ZnO thin films, L.C.Nistor, C.Ghica, V.Kuncser, D.Pantelica, J.J. Grob and M.Dinescu, accepted for publication in J.Phys.D: Applied Physics

Director proiect,

Kuncser Victor