

Raport stiintific

privind implementarea proiectului IDEI 75/2011 in perioada ianuarie – decembrie 2014

Proiect IDEI 75/2011: Fenomene de relaxare magnetica in abordare moderna (Advanced approach of magnetic relaxation). Faza IV: Studiul comparativ al dinamicii magnetice raspunzatoare de pierderea magnetizarii in superparamagnetism respectiv respectiv in atenuarea efectului de exchange bias.

Proprietatile magnetice ale unui sistem de nanoparticule depind de proprietatile magnetice ale nanoparticulelor constituate, dependente de structura de faza a fiecarei nanoparticule, de dimensiunile nanoparticulelor componente (presupuse toate ca fiind 0-dimensionale) si de interactiunile existente, fie intre nanoparticule, fie prin cuplaj interfazic in interiorul nanoparticulelor. Dimensiunea nanoparticulelor influenteaza semnificativ raspunsul lor magnetic prin doua efecte majore si anume prin efectul de relaxare superparamagnetica si respectiv prin structura dezordonata de spin introdusa la suprafata nanoparticulelor, care la randul ei poate influenta si ea in mod indirect efectul de relaxare magnetica. Si aceasta, deoarece efectul de relaxare superparamagnetica depinde atat de volumul nanoparticulei cat si de constantele de anizotropie ale acesteia, care sunt determinate implicit de constitutia de faza, tipul de retea cristalina, etc. (deci de anumiti parametri interni de material), dar si de formarea paturii magnetice moarte de la suprafata ei. Se observa astfel intreaga complexitate a problematii legate de estimarea raspunsului magnetic al nanoparticulelor, raspuns dependent pe de o parte de temperatura, dimensionalitate si caracteristici de material (prin intermediul fenomenelor de relaxare magnetica) si pe de alta parte, de momentele magnetice asociate componentelor sistemului, care sunt strict dependente de parametrii de material, influentati implicit de dimensiune (compozitie de faza, structura cristalina, tip de cuplaj magnetic, etc). In afara acestor aspecte extrem de complexe legate de dimensiunea magnetica a nanoparticulelor, fenomenele de relaxare sunt puternic influentate si de interactiile inter- sau intra- particula. In acest punct sunt de mentionat doua cazuri distincte: (i) inetarctii inter-particula, care se manifesta intre particule care nu sunt in contact direct si care presupun NP din aceeasi faza sau din faze diferite (ii) interactii interfaciale intra-particula, care se manifesta intre particule aflate in contact. In cel de al doilea caz pot exista urmatoarele subsituatii: (i) particulele se afla in contact pe o lungime mult mai mica decat circumferinta lor si (ii) una din particule este complet imbracata in materialul corespunzator celei de a doua faze. In ambele sub-cazuri se formeaza NP compuse din doua faze magnetice aflate in interactie directa, cel de-al doilea caz implicand asa numita configuratie tip core-shell, in care interactia interfaciala este maximalizata datorita maximalizarii suprafetie de

contact a celor doua faze nanometrice. Fenomenele de relaxare magnetica in cazul nanoparticulelor formate din cele doua faze aflate in interactiune, devine extrem de complexe, deoarece la mecanismul de relaxare superparamanetica, legat de energia de anizotropie pe nanoparticula se suprapune un efect de relaxare, implicand energia de interactie interfaciala. Pentru intelegerea acestor fenomene extrem de complexe, au fost expuse pe rand mecanismele de relaxare studiate, cu plecare de la situatiile cele mai simple si cu exemplificari experimentale asociate.

1. Relaxarea superparamagnetica in sisteme de NP independente si identice

Acest caz se trateaza teoretic, intr-un model de particule independente (plecandu-se de la ideea ca relaxarea magnetica este legata de procesul de activare termica a momentelor magnetice ale nanoparticulelor (NP) peste bariera de energie magnetic) asa cum a fost abordat in publicatia noastra recenta [1]. Se presupun NP de tip monodomeniu magnetic si anizotropii uniaxiale de tipul $E(\theta) = KV \sin^2 \alpha$, cu α unghiul dintre axa de usoara magnetizare si directia efectiva a magnetizarii si KV energia de anizotropie in camp aplicat neglijabil; K este constanta efectiva de anizotropie iar V este volumul NP. Reprezentari ale energiei de anizotropie (in lipsa si in prezenta unui camp aplicat) sunt date in Fig.1, in care α este ilustrat prin θ .

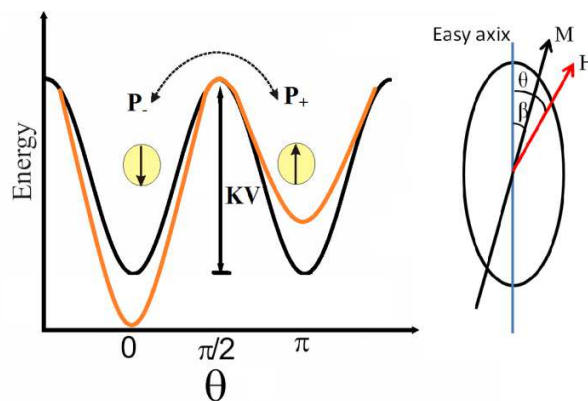


Fig.1 Reprezentarea energiei de anizotropie a unei NP in functie de unghiul θ , facut de magnetizare cu directia de usoara magnetizare, in doua cazuri distincte: (i) camp aplicat nul (curba neagra simetrica) si (ii) camp aplicat inducand o anizotropie mica in raport cu bariera KV .

Daca se aplica un camp magnetic slab, acesta induce o anizotropie suplimentara pe directia campului, rezultand o dependenta asimetrica cu un minim mai accentuat pe directia campului. Se pot considera 2 cazuri distincte: (i) cazul in care masuratoarea se face fara aplicarea unui camp magnetic (pretabil spectroscopiei Mossbaue) sau (ii) cazul in care masuratoarea necesita aplicarea unui camp magnetic oricat de scazut (cazul oricarei masuratori magnetice dc).

In cazul lipsei unui camp magnetic aplicat, orice excitare termica duce la activarea sistemului magnetic, care pentru excitari mici in raport cu bariera de potential poate fi tratat prin

considerarea unei distributii Boltzmann pentru probabilitatea de orientare a magnetizarii sub un unghi α :

$$P(\alpha) = c \exp\left(-\frac{KV \sin^2 \alpha}{kT}\right) \quad (1)$$

Cum valoarea masurata pentru magnetizare este de fapt componenta magnetizarii in lungul axei de usoara magnetizare (indicand orientarea magnetizarii la $T= 0$ K), problema dependentei magnetizarii fin unctie de temperatura T, se reduce la problema dependentei valorii medii a lui $\langle \cos \alpha \rangle$ de temperatura, data de ecuatie:

$$\langle \cos \alpha \rangle = \int_0^{\pi/2} P(\alpha) \cos \alpha d\alpha = 1 - \frac{kT}{2KV} \quad (2)$$

Conform ecuatiei de mai sus, in acest regim de temperaturi relativ scazute, numit si regimul oscilatiilor termice, magnetizarea sistemului (respectiv a campului mediu hiperfin, proportional cu momentul magnetic/magnetizarea nanoparticulei) scade linear cu temperatura, cu o panta invers proportional cu marimea barierei de potential.

In cazul temperaturilor inalte, momentul magnetic al nanoparticulei fluctueaza rapid intre cele doua minime emergetice, cu o frecventa de fluctuatie exprimata ca inversul timpului de relaxare Neel-Brown, dat de relatia:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad (3)$$

Este evident ca in acest caz valoarea medie a magnetizarii devine nula, atata timp cat timpul de observare al fluctuatiei (fereastra temparala a metodei de masura) este mult mai mare decat timpul de relaxare (sistemul fluctueaza de foarte multe ori intre cele 2 minime energetice), Se obtine o valoare maxima, daca timpul de observare al fluctuatiei este mult mai mic decat timpul de relaxare (regim static). In acest sens se defineste ca temperatura de blocare, T_B , temperatura la care sistemul trece din regimul static la cel dynamic(data de conditia ca timpul de relaxare Neel-Brown sa agaleze timpul de masura τ_M). Conform acestei relatii, rezulta:

$$T_B = \frac{KV}{k \ln(\tau_M / \tau_0)} \quad (4)$$

Ramane astfel numai problema de gasire a unui criteriu experimental care sa indice valoarea temperaturii de blocare a unui system de nanoparticule, pentru ca pe baza relatiei de mai sus sa poata fi obtinuta valoarea energiei de anizotropie KV, aceasta in conditiile in care se

defineste si o metodologie valida de determinare a parametrului de material τ_0 , pentru care literatură raporteaza valori cuprinse in intervalul 10^{-8} - 10^{-12} s.

Pe parcursul etapelor precedente s-a pus accentual asupra posibilitatilor de estinare a temperaturilor de blocare si respectiv energiilor de anizotropie prin spectroscopie Mossbauer, scopul acestei sectiuni fiind de exploatare a mecanismelor care conduc la fenomenele de relaxare, in masuratori magnetice tipice.

In regimul dinamic specific magnetometriei, sistemul de particule independente si identice presupune modelul in care momentul magnetic reprezentativ al nanoparticulei, μ^* , poate fluctua intre cele 2 minime magnetice, cu timpul de relaxare dat de relatia Neel-Brown. Statistic, toate cele n particule ale sistemului pot fi intr-unul dintre cele 2 minime, ale caror populatii vor fi n_1 si respectiv n_2 . Ca urmare, magnetizarea sistemului la momentul t , va fi:

$$M(t) = [n_1(t) - n_2(t)]\mu^* \text{ cu } n_1(t) + n_2(t) = n_1(0) + n_2(0) = n \quad (5)$$

Daca se aplica un camp H (suficient de mic) asupra sistemului, pentru a introduce o asimetrie $\Delta = \mu_0 H \mu^*$ in bariera de potential, cele doua probabilitati de salt nu vor mai egale, ci diferite, ca urmare a energiilor de salt diferite, $KV \pm \Delta$. Astfel, dupa timpul dt , populatia primului minim va deveni:

$$n_1(t + dt) = n_1(t) - n_1(t)P_+ + n_2(t)P_- \text{ cu } P_{\pm} = 1/\tau_{\pm} \text{ si } \tau_{\pm} = \tau_0 \exp\left(\frac{KV \pm \Delta}{kT}\right) \quad (6)$$

Solutia ecuatiei diferentiale de mai sus, cu introducerea parametrilor legati de magnetizarea spontana $M_S = n\mu^*$ si respectiv, magnetizarea initiala $M_0 = M(0) = [n_1(0) - n_2(0)]\mu^*$, este:

$$M(t) = M_S R + (M_0 - M_S R) \exp(-t/\tau^*) \quad \text{unde} \quad R = \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-}$$

$$\tau_{\pm} = \tau_0 \exp\left(\frac{KV \pm \Delta}{kT}\right)$$

Se poate observa ca efectuarea masuratorilor de relaxare magnetica in diverse conditii, poate conduce la obtinerea unui set cat mai complet de parametri de material (τ_0 , KV and M_S), in conditia cunoasterii exacte a campului aplicat si a magnetizarii initiale a sistemului de NP (a se vedea reprezentarile specifice din Figura 2)

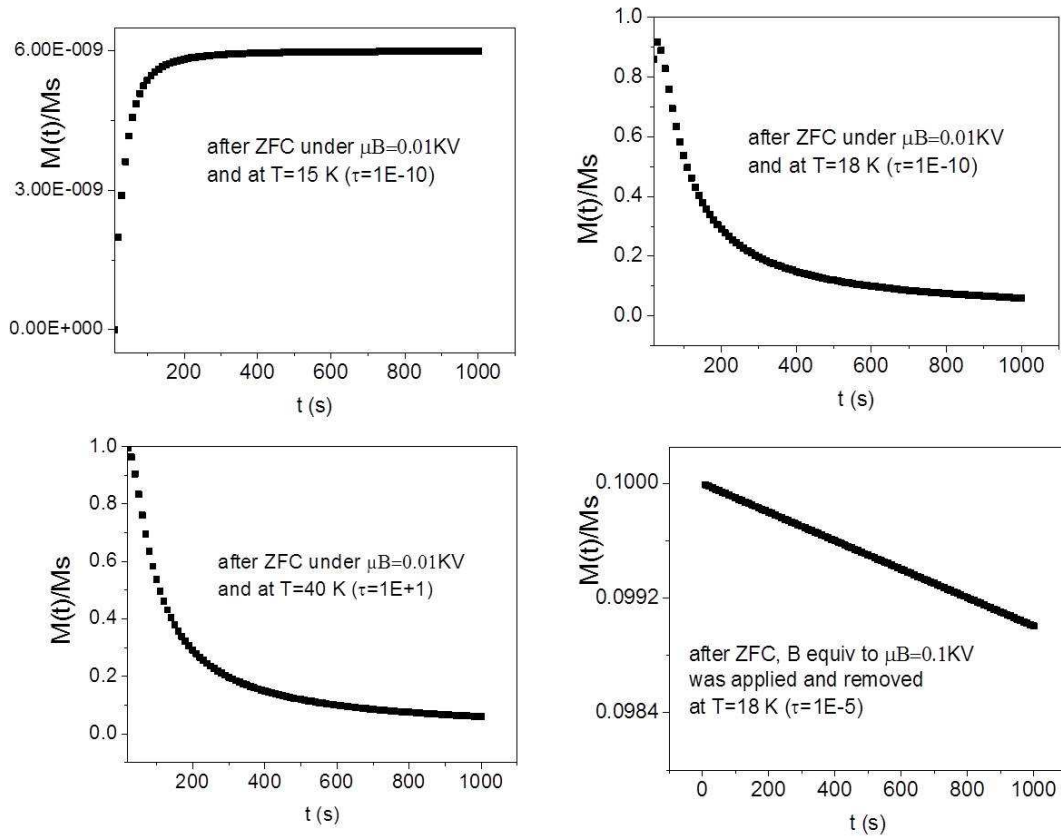


Fig 2: Relaxarea magnetizarii (dependentă ei de timp) în diverse condiții inițiale de răcire și pentru diverși parametri de material menționați în legenda (camp de măsură, temperatură, τ_0).

Condiția cunoașterii experimentale a magnetizării inițiale nu este însă trivială, deoarece măsurarea magnetizării M_0 implică un timp finit, pe parcursul căruia fenomenul de relaxare magnetică este deja început. De aceea, ideal este să se aducă sistemul într-o stare în care fenomenul de relaxare să fie foarte slab și anume la o temperatură cât mai scăzută. Situația cea mai simplă constă în a răci sistemul din starea superparamagnetică la o temp cât mai scăzută, în lipsa unui câmp aplicat (procedura se numește zero field cooling), caz în care $M_0=0$. Evoluția magnetizării relative $M(t)/M_s$ în funcție de temperatură, estimată conform relației (7), abaterea de la starea M_0 făcându-se la 3 momente diferite de timp (după 10^{-4} s, 10^{-3} s and 10^{-2} s echivalente a 3 ferestre diferite de măsură) și măsurată într-un câmp aplicat inducând o asimetrie de potențial Δ , de o miime KV, este prezentată în Fig 3.

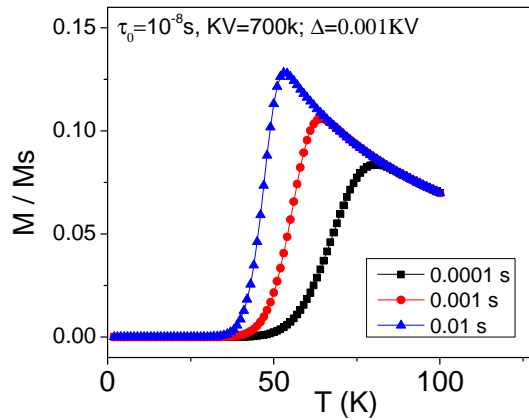


Fig 3: Dependenta magnetizarii relative in functie de temperatura, corespunzand la 3 ferestre temporare de masura diferite, prezentate in legenda figurii. Condiitiile simularii: $M_0/M_S = 0$, $\tau_0 = 10^{-8}$ s, $KV = 700k$, $\Delta = 0.001KV$.

Este de mentionat ca temperaturile la care se obtin maximele acestor curbe corespund relativ bine cu valorile temperaturilor de blocare date de relatia (4) in care se folosesc aceleasi valori ale energiei de anizotropie si ale parametrilor τ_0 si τ_M (unde τ_M s-a luat pe rand ca egaland timpul din legenda figurii, corespunzand fiecarei curbe). Concluziile legate de aceste estimari sunt urmatoarele: (i) temperatura de blocare poate fi determinata din maximul unei masuratori de magnetizare efectuate in camp magnetic foarte scazut (inducand $A \rightarrow 0$), la temperaturi crescatoare, dupa ce sistemul a fost racit in camp magnetic nul (masuratoare numita in mod uzual curba de zero field cooling sau ZFC) si (ii) temperatura de blocare depinde de fereastra de masura, deplasandu-se spre valori mai crescute pentru ferestre de masura mai mici (frecvente mai mari), in concordanta cu relatia (4). In acest sens, spectroscopia Mossbauer va furniza intotdeauna temperaturi de blocare mai mari decat o masuratoare de tip zero field cooling, sau cu alte cuvinte, aceleasi nanoparticulele privite prin fereastra Mossbauer ($5 \cdot 10^{-9}$ s) par blocate la o aceeasi temperatura la care privite prin fereastra de timp a unei masuratori magnetometrice DC, apar in stare superparamagnetica. Ca urmare, starea de superparamagnetism se poate defini numai in raport cu temperatura sistemului si cu fereastra de timp la nivelul careia se sondeaza dinamica magnetizarii. Daca magnetometria dc si respective spectroscopia Mossbauer implica ferestre temporale extreme (ordin de secunde in magnetometria dc si 10^{-9} s in Mossbauer), o discretizare mult mai fina a ferestrelor de masura se poate obtine in magnetometria ac. In acest caz, prin excitarea sistemului de NP independente intr-un camp magnetic ac, se induce o variatie a magnetizarii in timp, de tipul

$$M(t) = \text{Re}(\chi H_0 e^{i\omega t}) = H_0 (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (8)$$

unde X' si X'' reprezinta partea reala (proportionala cu componenta in faza a magnetizarii) si respectiv partea imaginara a susceptibilitatii (ca masura a defazajului magnetizarii sau a pierderii de energie magnetica a sistemului). Este de mentionat ca in cazul unui sistem adiabatic, pierderea de energie magnetica conduce la o crestere a energiei interne a sistemului (deci la o crestere a temperaturii acestuia), puterea pompata in sistem de campul alternativ fiind data de relatia:

$$P_{NP}^{u.v.} = f \cdot dU = f(-\mu_0 \oint M dH = \mu_0 f \pi H_0^2 X'' \quad (9)$$

unde f este frecventa campului ac ($\omega=2\pi f$). In cazul particular al efectuarii unei masuratori ac, dupa o procedura de zero field cooling ($M_0=0$, R si Δ fiind foarte mici si $\tau^*=\tau/2$), dependenta de timp si temperatura a magnetizarii data prin relatia (7) devine:

$$M(t) = M_S R - M_S R \cdot \exp(-t / \tau^*) \quad (10)$$

cu produsul $M_S R$ avand semnificatia de magnetizare de echilibru sau magnetizare in stare superparamagnetica ($t \rightarrow \infty$ sau $\tau^* \rightarrow 0$) si notat cu M_E (dependenta de timp a lui M_E fiind $M_E(t) = \chi_0 H_0 \cos \omega t$). In aceste conditii, derivarea ecuatiei (10) conduce la:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{1}{\tau^*} (M_E - M(t)) \quad (10)$$

Daca in membrul stang al ecuatiei (10) se introduce derivata ecuatiei (8) se obtine:

$$\chi' = \chi_0 / (1 + (\omega \tau^*)^2) \quad \text{si} \quad \chi'' = \chi_0 \omega \tau^* / (1 + (\omega \tau^*)^2) \quad (11)$$

Este de mentionat in acest punct ca in timp ce partea reala a susceptibilitatii ofera informatii asupra temperaturii de blocare a sistemului (dependenta ei de temperatura fiind similara cu dependentele magnetizarii reprezentate in Fig.3) partea imaginara a susceptibilitatii este o masura puterii pompate de campul magnetic ac in sistemul de NP, avand ca rezultat direct cresterea temperaturii lui si stand de fapt la baza principiului de hipertermie magnetica.

In sfarsit, un ultim aspect al fenomenelor de relaxare superparamagnetica se refera la evolutia coercitivitatii sistemului de NP. Este de asteptat ca in cazul unui regim magnetic inghetat (la temperaturi scazute), curba de histerezis magnetic sa corespunda celei date de modelul Stoner-Wohlfarth pentru o distributie aleatoare de axe de usoara magnetizare, astfel incat campul coercitiv sa se poate exprima sub forma $H_c^0 \approx K / \mu_0 M_S$. Deoarece in regimul superparamagnetic coercitivitatea sistemului devine nula, este de asteptat ca aceasta sa scada intr-o maniera specifica, cu anulare la temperatura de blocare. Modul de obtinere a acestei

dependente, pe baza fenomenelor de relaxare magnetic, este explicat in [1], conducand in cazul unei NP la relatia tipica:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_s} [1 - (T/T_B)^{1/2}] \quad (12)$$

Daca factorul $2K / \mu_0 M_s$ este asimilat campului coercitiv pentru o NP in regimul magnetic inghetat (0 K), expresia de mai sus poate fi generalizata la forma:

$$H_c = H_c^0 [1 - (T/T_B)^{1/2}] \quad (13)$$

unde campul coercitiv la 0 K poate fi asimilat sistemului de NP (in cazul sistemului de NP independente, $H_c^0 \approx K / \mu_0 M_s$)

Este de mentionat ca aceasta dependenta liniara a coercitivitatii in functie de temperatura este o cracteristica a relaxarii magnetice a unui sistem de NP monodomeniu magnetic si poate fi folosita ca argument in distingerea mecnismelor de relaxare magnetica (fenomene de relaxare implicand prezenta domeniilor magnetice furniznd alte tipuri de scadere a coercitivitatii cu temperatura). Acest aspect a fost utilizat in publicatiile noastre recente, pentru demonstrarea faptului ca magnetismul observat in sistemele oxidice care nu implica ioni magnetici (existenta momentelor magnetice diluate este legata de prezenta defectelor de oxigen) nu este legat de o eventuala clusterizare a momentelor locale generate de defecte, ci este un magnetism legat de interactii la distanta [2,3].

Un alt aspect legat de utilizarea relatiei (13) pentru determinarea temperaturii de blocare (temperatura la care coercitivitatea scade la 0) si de aici, de obtinerea de parametrii de material prin intermediul relatiei (4), este faptul ca aceasta temperatura de blocare nu poate fi legata explicit de o fereastră de masura (care se defineste prin timpul necesar obtinerii unei valori de magnetizare). Cum coercitivitatea se obtine din ciclul de magnetizare, vazut ca o distributie specifica de puncte, ramane ca temperaturii de blocare evaluate prin relatia (13) sa i se asocieze, strict calitativ, o fereastră de masura foarte mare (in acest sens, valorile obtinute pentru temperature de blocare prin aceasta relatie nu pot avea la limita decat o valoare maxima egala cu cea obtinuta dintr-o masuratoare tip zero field cooling in dc).

2. Relaxarea superparamagnetica in sisteme de NP independente, dar care prezinta o distributie de dimensiune

Pentru acest caz sunt valabile rationamentele si modelarile dezvoltate mai sus, cu aplicarea unei integrale dupa volum (si introducerea unei functii de distributie de probabilitate dupa volum) asupra marimilor dependente de produsul KV . Este de mentionat ca estenta fizica a diversilor parametri ramane similara, marimile implicate devenind insa marimi medii (de exemplu temperatura de blocare, energia de anizotropie, etc.) cu introducerea aditionala a

dispersiei acestora, daca sunt legate de dimensiune. In cazul concret, putem discuta de o dispersie a temperaturii de blocare si respectiv a energiei de anizotropie. Modul in care se obtin temperaturile de blocare ramene acelasi (in magnetometrie din maximul curbei ZFC iar in Mossbauer din punctual de inflexiune al dependentei campului mediu hiperfin de temperatura), insa dependentele implicate se modifica (de exemplu maximul ZFC devine mult mai larg iar scaderea campului hiperfin mai estompata). Modificarea acestor trasaturi este capabila in principiu sa furnizeze informatii asupra dispersiilor marimilor implicate. In acest sens, in publicatia noastra recenta [4] au fost prezentate si discutate comparativ metodologii de obtinere a distributiilor volumetrice de dimensiune ale NP prin utilizarea spectroscopiei Mossbauer si respectiv a masuratorilor de magnetometrie ac la temperatura constanta si la frecvente diferite.

3. Relaxarea superparamagnetica in sisteme de NP aflate in interactie la lunga distanta.

Energia de interactive in acest caz este de natura dipolara si ca urmare se poate considera cazul in care fiecare NP sa afla nu numai sub influenta unui camp aplicat (daca exista) ci si sub influenta unui camp efectiv (intern) datorat vecinilor. In lipsa unui camp aplicat (cazul spectroscopiei Mossbauer) campul intern este aleatoriu in directie, conducand tot aleatoriu la amplificarea unuia din cele 2 minime energetice pe NP. Toate NP vor simti o bariera medie de potential cu atat mai crescuta cu cat interactia dintre NP este mai mare. Ca urmare, interactia dintre NP poate fi cuantificata in spectroscopia Mossbauer prin cresterea barierei de potential (deci si a cresterii temperaturii de blocare), odata cu cresterea interactiei. Acest lucru a fost demonstrat in cazul unor sisteme de ferrofluide cu fractii volumice diferite si trebuie cuantificat corespunzator in experimente de hipertermie magnetica, deoarece cresterea suplimentara a barierei de potential pentru un sistem aflat in stare superparamagnetica poate duce fie la cresterea transferului de putere indus de campul magnetic ac (si ca urmare a cresterii temperaturii sistemului sub o aceeaasi excitatie), fie la modificarea mecanismului de transfer (NP poate trece de la starea superparamagnetica, descrisa prin mecanismul de transfer redat de relatia (9), la starea magnetica inghetata, redata de un mecanism de transfer diferit) [5].

Pe de alta parte, in cazul masuratorilor magnetice, prin aplicarea campului de masura se introduce o axa de cuantificare in sistem. Se poate arata ca interactia dipolara favorizeaza o orientare antiparalela (de natura antiferomagnetica) a momentelor magnetice ale nanoparticulelor, care pe ansamblu induce o magnetizare negativa a sistemului, ca si cum acesta s-ar afla sub influenta unui camp negativ intern. In [6] s-a aratat modul in care poate fi evaluat acest camp precum si faptul ca acesta este cu atat mai mare cu cat interactia dintre NP este mai mare. In sfarsit, o ultima modalitate de estimare a interactiei la distanta dintre NP se poate baza pe evaluarea dependentei dintre fereastra de masura a metodei (sau inversul frecventei campului oscilant intr-o masuratoare ac) si temperature de blocare corespunzatoare acelei frecvente. In cazul lipsei interactiilor legatura dintre aceste marimi ar trebui sa fie data de relatia:

$$\ln \tau_M = \ln \tau_0 + KV / k_B T_B \quad (14)$$

obtinuta prin logaritizarea relatiei Nee-I Brown (4). Abaterea de la aceasta relationalitate indica clar prezenta interactiilor (cu cat abaterea este mai mare, cu atat interactiile sunt mai puternice). In acest sens se prezinta in figura (4) dependenta de temperatura a lui X' pentru un sistem de nanoparticule dispersate intr-un fluid (ferrofluid) de fractie volumica mica (din maximul careia se poate scoate T_B) pentru diferite frecvente (a) si respectiv dependenta experimentalata a lui $\ln \tau_M$ in functie de $1/T_B$ (b).

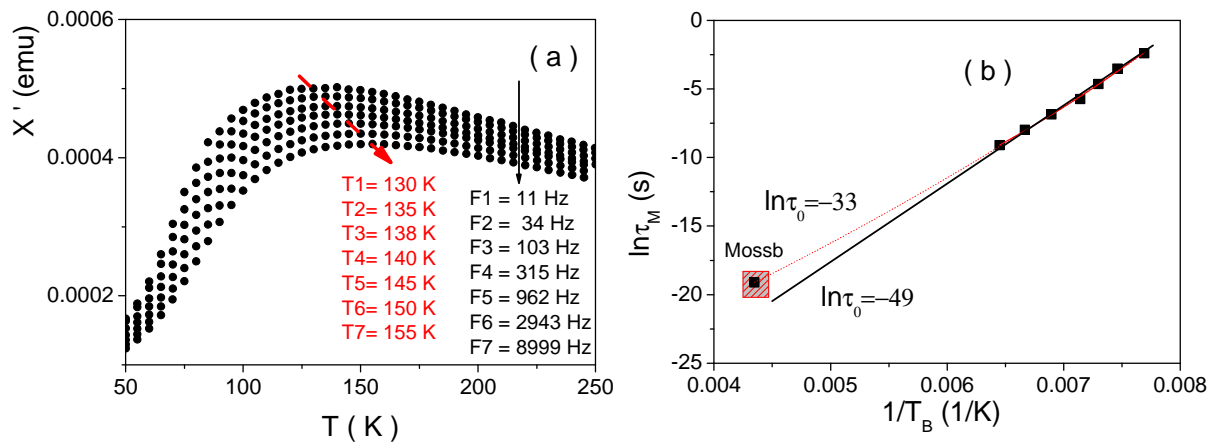


Figura 4: Dependenta de temperatura a lui X' pentru un ferrofluid de fractie volumica mica, la diferite frecvente (a) si respectiv dependenta experimentalata a lui $\ln \tau_M$ in functie de $1/T_B$ (b).

In cazul de fata, punctele experimentale din masuratoarea ac respecta indeaproape dependenta lineara, care poate furniza atat constanta τ_0 cat si valoarea energiei de anizotropie. Ambii parametrii pot fi determinati cu precizie numai daca dependenta se completeaza cu rezultatul pe o fereastră de masura extrema (data de spectroscopia Mossbauer in cazul de fata). Ca o ultima mentiune, in acest rationament putem discuta de cazul unor interactii mici sau neglijabile care au ca effect numai corectarea energiei de anizotropie (relationalitatea ramand valida, dar cu parametrii diferiti) sau de interactii puternice, in care relationalitatea de mai sus isi pierde valabilitatea.

In sfarsit, este de mentionat cazul unor interactiuni la distanta intre NP, dar de alta natura decat cele dipolare. Un exemplu concludent in acest sens l-a jucat cazul foilor de grafena oxidata functionalizate cu NP [7].

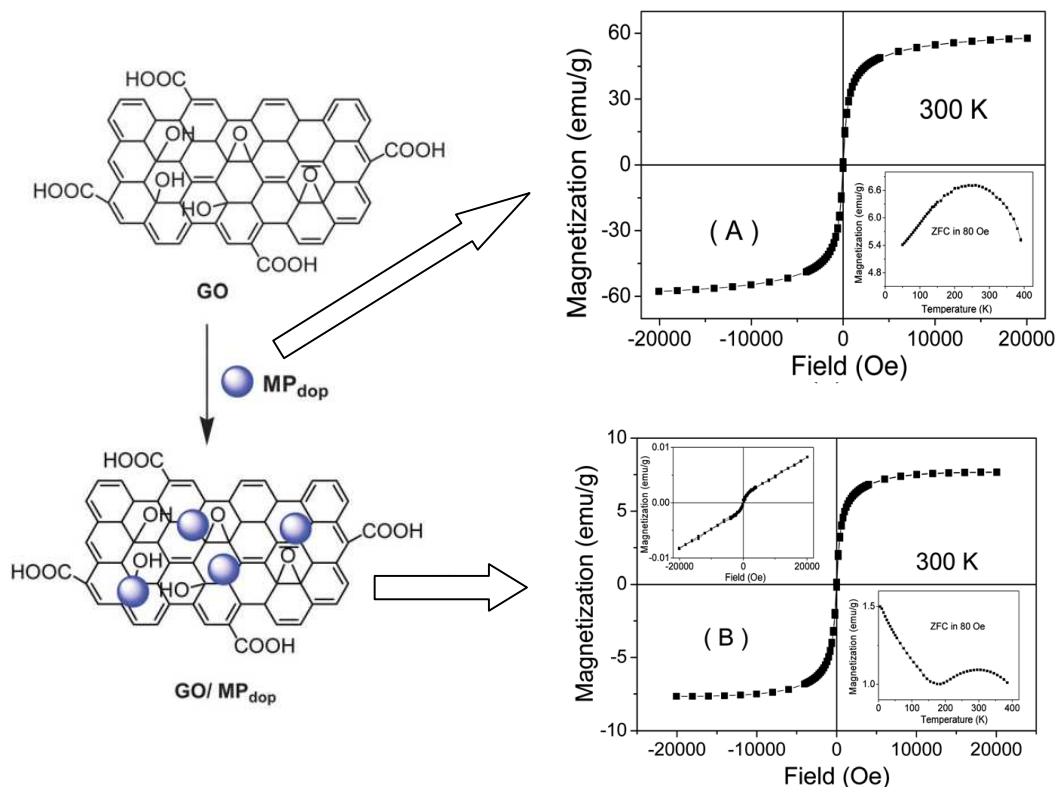


Fig.5 Funcționalizarea foilor de grafena cu nanoparticule funcționalizate la randul lor cu dopamina și măsurătorile magnetice obținute pe sistemul de NP funcționalizate (sus) și respectiv NP atașate foilor de grafena. În fiecare inset de jos sunt prezentate curbele ZFC pentru cele 2 sisteme.

Din inseturile corespunzătoare celor 2 sisteme, se observă clar comportamentul superparamagnetic al NP funcționalizate (maxim în curba ZFC) și respectiv existența unei interacții la distanță între NP, mediată de foia de grafena oxidată.

4. Efectul interacției interfaciale intra-particula.

Dacă NP este compusă din 2 faze magnetice diferite, interacțiunea interfacială dintre cele două faze poate conduce la 2 efecte interesante, dependente de natura magnetică a celor 2 faze în contact. Dacă ambele faze sunt feromagnetice, dar de anizotropii diferite, se induce efectul de exchange spring constând în creșterea produsului energetic al sistemului în raport cu suma produselor energetice ale celor 2 faze luate în parte. Deosebit de interesant este însă cazul în care una din faze este feromagnetică și cealaltă este antiferomagnetică sau implică cuplaje antiferomagnetice interne. Fenomenul implicat se numește de exchange bias și a fost intens studiat în cazul sistemelor de filme subțiri. Acest fenomen este legat de prezența anizotropiei unidirectionale [8], care se poate suprapune peste o anizotropie uniaxială existentă, având ca și efect observabil modificarea ciclului de histeresis al componentei feromagnetice (dacă cea de a doua componentă este antiferomagnetică, magnetizarea respectiv ciclul acesteia sunt neglijabile). Modificarea se face în următorul sens: ciclul

se deplaseaza pe axa campului aplicat, in general spre campuri negative (marimea deplasarii fata de origine numindu-se camp de exchange bias H_E) si se induce o crestere a coercitivitatii in sistemului in raport cu cazul in care acesta nu este cuplat la faza AF. Desi efectul a fost studiat intensiv in ultimele decade, in special datorita aplicatiilor sale tehnologice (de exemplu, structuri multistrat continand bipaturi cuplate unidirectional sau la baza celor mai noi modele de valve de spin), mecanismele sale microscopice nu sunt inca deslusite integral. Este de mentionat in acest punct faptul ca un cuplaj unidirectional se induce prin proceduri specifice (de exemplu aplicarea unui camp magnetic in timpul depunerii bistratului magnetic sau racirea sistemului in camp magnetic de la o temperatura superioara temperaturii Neel a stratului antiferomagnetic, in conditiile in care temperatura Curie a stratului ferromagnetic este mai mare decat temperatura Neel). Odata indus cuplajul unidirectional el prezinta dependente specifice cu temperatura, depinzand de parametrii intrinseci ai materialelor, structura geometrica a sistemelor si calitatea interfetei. Temperatura la care cuplajul unidirectional (sau campul de exchange bias) se anuleaza se numeste tot temperatura de blocare (ca in cazul superparamagnetismului), originea acesteia fiind legata insa de o natura diferita a barierei de potential intre doua stari magnetice de echilibru. Am aratat in studii anterioare asupra unor bipaturi magnetice de tipul Fe/FeSn₂ ca H_E este legat de formarea de domenii magnetice independente in faza antiferomagnetica, fapt aflat in concordanta directa cu un model micromagnetic elaborat de Usadel si alii [9,10]. In cazul in care aceste domenii magnetice sunt nanometrice, devine posibila activarea lor termica (ca monodomenii magnetice independente) similar cazului superparamagnetismului, cu ducere la anulara magnetizarii efective pe domeniu si deci la anulara cuplajului unidirectional. In baza acestui rationament s-ar putea face o legatura intre temperatura de blocare pentru campul de exchange bias si temperatura de blocare atasata unui domeniu magnetic implicand cuplaje antiferomagnetice si moment magnetic necompensat total. Aceasta idee de legatura, desi acceptabila in cazul bipaturilor magnetice, ar trebui extinsa cu precautie in cazul nanoparticulelor compozite, in urmatorul sens. Marimea domeniilor din faza antiferomagnetica depinde de conditiile de inducere a cuplajului unidirectional (cu cat sunt mai mari, cu atat temperatura de blocare este mai crescuta). In cazul unei NP, marimea domeniului AF nu poate depasi volumul corespunzator fazei antiferomagnetice, fiind evident tot de ordin nanometric si inducand ca urmare o temperatura de blocare relative scazuta. In aceste conditii este de asteptat ca in cazul NP campul de exchange bias si excesul de coercitivitate sa scada foarte rapid cu temperatura, fiind observabil numai la temperaturi scazute. Desi acest mecanism ar fi adecvat unei dezvoltari cantitative ulterioare, in acest moment permite numai o sugestie experimentală, prin care, pentru a face distinctie intre un sistem de particule monofazice si un sistem de particule compozite (formate din doua faze, interfatate planar sau cu structura core-shell), cel mai adecvat procedeu este de a raci sistemul in camp si de a cauta prezenta efectului de exchange bias (deplasarea ciclului de histerezis). O exemplificare in acest sens, pe un sistem de nanoparticule continand faze de fier si respectiv magnetita/maghemita (dovedite prin spectroscopie Mossbauer) obtinut prin piroliza laser, este prezentata in (Fig. 6). Prezenta efectului, dovedeste prezenta cuplajului interfacial al celor doua faze, cel mai probabil sub forma de NP cu structura tip core(faza metalica)-shell (faza oxidica).

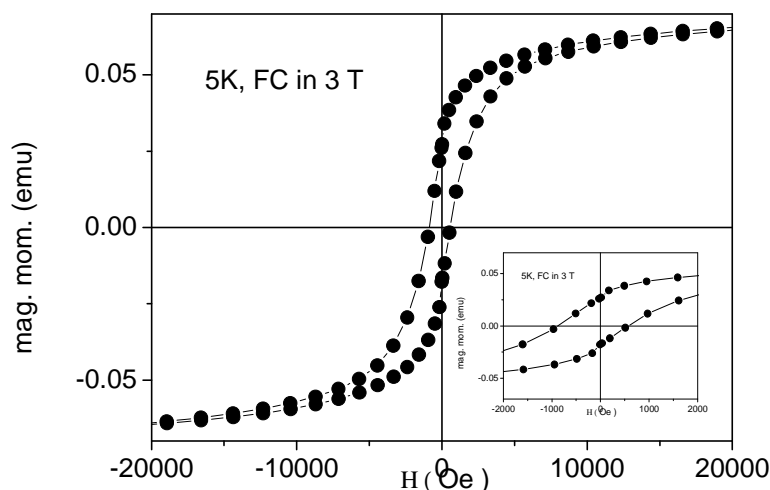


Fig.6. Prezenta fenomenului de exchange bias la temperatura de 5 K, sugereaza prezenta unei structuri de tip core-shell a nanoparticulelor obtinute prin piroliza laser.

Bibliografie:

- [1] V. Kuncser, P. Palade, A. Kuncser, S. Greculeasa, G. Schinteie, Engineering magnetic properties of nanoparticles via size effects and interphase interactions, chapter in "Size effects in nanostructures: Basics and Applications: (V.Kuncser and L.Miu ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014
- [2] L.C.Nistor, C.Ghica, V.Kuncser, D.Pantelica, J.J. Grob and M.Dinescu, J.Phys.D: Applied Physics, 46 (2013) 065003
- [3] S.Polosan, R.Negrea, I.C.Ciobotaru, G.Schinteie, V.Kuncser, J. Alloys and Comp. accepted, (2014)
- [4] C.Necula, C.Pamaiotu, G.Schinteie, P.Palade, V.Kuncser submitted (2014)
- [5] N.Iacob, G. Schinteie, P.Palade and V. Kuncser, submitted to Journal of Nanoparticle Research (2014)
- [6] G Schinteie, P Palade, L Vekas , N Iacob , C Bartha and V Kuncser, accepted at J.Phys.D: Applied Physics (2013)
- [7] K.Turcheniuk, M.Khanal, A.Motorina, P.Subramanian, A.Barras, V.Zeitsev, V.Kuncser, A.Leca, A.Martoriati, K.Cailliau, J-F.Bodart, R.Boukherroub and S. Szunerits, RSC Advances, 4, 865 (2014)
- [8] W. P. Meiklejohn, C. P. Bean , Phys. Rev., **102** (1956) 1413]
- [9] V. Kuncser, F. Stromberg, M. Acet, W. Keune, J.Appl.Phys. 97 (2005) 063513; F. Stromberg, W.Keune, V.Kuncser and K. Westerholt, Phys. Rev. **B 72** (2005) 064440
- [10] U. Nowak, K. D. Usadel et al., Phys.Rev. **B 66** (2002) 24400; A. Misra, U. Nowak, K. D. Usadel, J. Appl. Phys. **95** (2004) 1357

Director proiect
Victor Kuncser