

Raport stiintific sintetic

privind implementarea proiectului IDEI 75/2011 “ Fenomene de relaxare magnetica in abordare moderna (Advanced approach of magnetic relaxation)”, in perioada octombrie 2011- octombrie 2013

Sistemele de nanoparticule magnetice pe baza de fier au constituit de-a lungul ultimilor ani subiecte de cercetare de mare interes, atat stiintific (datorita noilor fenomene implicate), cat si aplicativ (datorita numeroaselor aplicatii in microelectronica, biomedicina si senzoristica). Progresul semnificativ din ultimii ani, este legat pe de o parte de dezvoltarea si rafinarea metodelor de sinteza a nanoparticulelor si pe de alta parte, de dezvoltarea unor tehnici de caracterizare cat mai complexe si a unor metodologii de analiza specifice si eficiente. Dezvoltarea experimentală cuplata cu dezvoltarea modelelor teoretice a permis elucidarea unor mecanisme neasteptate si propunerea de noi solutii care sa conduca la materiale cu proprietati performante, in raport cu diversele aplicatii. Este de mentionat ca proprietatile specifice si remarcabile ale sistemelor de nanoparticule magnetice sunt rezultatul a trei contributii majore, aflate uneori in interconexiune si anume: (i) proprietatile intrinseci ale componentelor, (ii) efectele de dimensiune si (iii) interactiile interfazice sau intercomponente. In cazul concret, proprietatile magnetice ale unui sistem de nanoparticule depind de proprietatile magnetice ale nanoparticulelor constitutive, 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 (al carui studiu avansat constituie unul din obiectivele de baza ale proiectului) si respectiv prin structura dezordonata de spin introdusa la suprafata nanoparticulelor (cu cat volumul este mai mic, cu atat ponderea pozitiiilor de suprafata caracterizate prin asimetrii cristaline si legaturi de suprafata nesatisfacute, este mai mare). La randul sau, 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. Se observa astfel intreaga complexitate a problematicii 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).

Proiectul si-a propus dezvoltarea unei serii de instrumente si metodologii destinate caracterizarii complexe a raspunsului magnetic si a procesului de relaxare magnetica in sisteme reale de nanoparticule neidentice aflate in interactie, pentru a fi aplicate in diferite domenii (de la medicina la nanoelectronica si spintronica). In acest sens, au fost luati in considerare diversi parametri, precum compozitia si stoichiometria, structura fazelor, distributia de dimensiuni, morfologia, cuplajele intre entitatile magnetice si efectele de suprafata, intr-o incercare concertata de a corela mecanismul de relaxare cu toti parametrii specifici legati de nanoparticule. Au fost dezvoltate si coroborate diferite abordari teoretice si experimentale. Pana in momentul de fata au fost abordate 4 din cele 5 obiective initiale ale proiectului si anume:

Obiectiv I: Investigare amanuntita prin spectroscopie Mössbauer (SM) la temperaturi joase sau in camp extern pentru o caracterizare complexa a sistemelor de nanoparticulate.

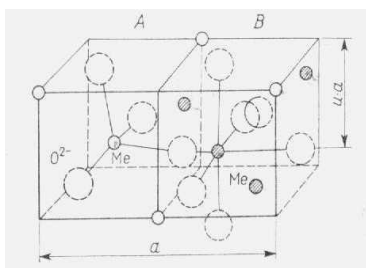
Objective II: Modele teoretice versatile implicand in principal solutii fizice si numerice, care sa lege raspunsul magnetic dependent de temperatura obtinut din spectroscopie Mössbauer si magnetometrie cu parametrii de relaxare magnetica.

Objective III: Dezvoltarea metodologiilor potrivite pentru gasirea distributiilor de energii de anizotropie si evaluarii tarii interactiilor dintre particule

Objective IV: Aplicatii ale studiului fenomenelor de relaxare magnetica a nanoparticulelor in bio-medicina si in special in hyperthermia magnetica.

In cadrul primului obiectiv s-au initiat studii complexe care sa evidentieze parametrii de material mentionati mai sus, in intreaga lor complexitate si interconexiune, prin intermediul unei metode extrem de puternice in aceasta privinta si anume spectroscopia Mossbauer. In vederea eliminarii efectelor magnetice dinamice (de relaxare magnetica), se va recurge regimul masuratorilor de temperatura foarte scazuta (regim static). Sunt implicate sisteme de nanoparticule obtinute prin diverse metode de preparare/procesare si caracterizate initial prin microscopie electronica (in vederea obtinerii distributiei de dimensiuni). In unele cazuri sunt prezentate spectre si la temperaturi ceva mai ridicate, strict in scopul unei analize comparative a initierii proceselor de relaxare si implicit, a unei estimari comparative a dimensiunii nanoparticulelor implicate. Este abordata o tematica de interes major in studiul acestor sisteme, privind diferentele in structura cristalina/compozitia de faza si structura magnetica a componentelor, in urma unor modificari subtile ale conditiilor de preparare/procesare ulterioara a sistemelor. Metodele de preparare utilizate au fost cele de piroliza laser si respectiv metodele chimice. Este de mentionat in acest punct ca valori maxime ale momentului magnetic, pe nanoparticule de aceeasi dimensiune, continand fier, ar fi obtinute in cazul formarii de nanoparticule de α -Fe (fier metalic), prezentand structura de tip cub cu volum centrat si cuplaj feromagnetic al atomilor de Fe (magnetizarea la saturatie este de aprox $1.7 \cdot 10^6$ A/m, constanta de anizotropie cristalina uniaxiala este de $12 \cdot 10^4$ J/m³). Din pacate, nanostructurile de Fe metalic sunt extrem de oxidabile la manipularea in conditii normale si nu pot fi stabilizate in aceasta stare decat prin protejarea in diverse matrici. Chiar si in aceste conditii se induce o oxidare partiala, astfel incat, depinzand de diametrul nanoparticulei, se pot obtine structuri oxidate complet sau structuri partial oxidate, cel mai probabil prezentand un gradient al gradului de oxidare (structura mai redusa in centru si mai oxidata, la margine). Din punct de vedere al

gradului de oxidare, între oxizii tipici ai fierului sunt de menționat hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) și maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ambele conținând numai ioni de Fe^{3+} . Magnetita (Fe_3O_4) este structura mai stabilă, aproximativ o treime din ionii de fier fiind ioni Fe^{2+} . Din punct de vedere structural, magnetita prezintă o structură spinelică. Este de menționat că și maghemita cristalizează în structura cubică spinelică și în acest sens, poate fi privită ca o magnetita defectă (cu deficit de Fe^{2+}). Ca urmare, dacă din punct de vedere experimental se poate arăta că o nanoparticulă de oxid de fier, cu structură spinelică, conține magnetită, atunci se așteaptă și un gradient al gradului de reducere. Combinația cea mai probabilă de oxizi constituenți corespunde trecerii de la magnetita (în centrul nanoparticulei) spre maghemita (la margine). Rezultatele experimentale ce vor fi prezentate în continuare susțin această concluzie, care pare să fie generală pentru cazul sistemelor de nanoparticule cu structură spinelică și diametru sub 10 nm.



inverse spinel:

1 Fe^{3+} , 1 M^{2+} (16d octa-B):

1 Fe^{3+} (8a tetra-A) :

e.g.

Magnetite: $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$: $4\mu_B/\text{f.u.}$

Maghemite: $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$: $3.33\mu_B/\text{f.u.}$

Co-ferrite: $\text{Fe}^{3+}(\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$: $3\mu_B/\text{f.u.}$

Pozițiile tetraedrale (A) și octaedrale (B) în structura spinelică.

Feritele cu structură spinelică (formula generală AB_2O_4) prezintă o celulă elementară tip cub cu față centrată (având anioni de oxigen în varfuri și pe fețe), care este formată din 8 celule unitate, fiecare conținând o poziție tetraedrală, A, și două poziții octaedrale, B (în total, celula elementară conține 8 poziții A, 16 poziții B și 32 poziții destinate ionilor de oxigen). Structura spinelică prezintă două limite structurale (structura spinelică directă și respectiv inversă), care impun și modul de ocupare cu cationi, pe aceste poziții. Magnetita ideală are o structură spinelică inversă, cu ionii de Fe^{2+} ocupând pozițiile B și ionii de Fe^{3+} , egal distribuiți pe pozițiile A și B (maghemita posedă numai ioni de Fe^{3+} , inegal distribuiți pe pozițiile A și B). Momentul magnetic pe celula unitate este dat de cuplajul antiparalel între ionii de metal de tranziție pe pozițiile A și respectiv B și respectiv de cuplajul paralel între ionii distribuiți pe același tip de poziție. O estimare sumară (figura de mai sus) arată că celula unitate a magnetitei poartă un moment magnetic de $4\mu_B$ în timp ce cea a maghemitei este purtătoarea a numai $3.33\mu_B$ (celula elementară a fierului metalic este purtătoare a $2\mu_B$, în condițiile în care are un volum, de aprox 3 ori mai mic). Rationamentele de mai sus sunt valabile pentru structuri ideale, nedistorsionate și nedefectate, ceea ce nu este valid în cazul nanoparticulelor, unde prezența pozițiilor de suprafață poate induce un grad înalt de dezordine structurală și implicit magnetică, cu afectarea majoră a momentului magnetic asociat nanoparticulei. Se observă astfel că pentru caracterizarea răspunsului magnetic al sistemului devine esențială caracterizarea locală detaliată a nanoparticulei reale și pe cât posibil evaluarea fracțiunii de moment magnetic net corespunzătoare acesteia. O metodă extrem de puternică, cu aplicabilitate în materiale ce conțin Fe, care permite în principiu realizarea majorității acestor deziderate este spectroscopia Mossbauer implicând izotopul stabil de ^{57}Fe . Prin parametrii hiperfini (deplasare izomera, despărțire quadrupolară și câmp magnetic hiperfin la nucleu) ea poate oferi informații despre

simetria locala, starea de valenta si starea de spin a ionilor de fier pe diverse pozitii, precum si despre spinii/momentele magnetice ale acestora. Informatii importante despre configuratia de spin si tipul de cuplaj magnetic intre ionii de fier (incluzand fractia de spin necompensat), pot fi obtinute prin spectroscopie Mossbauer la temperaturi scazute, prin aplicarea de campuri magnetice intense. Foarte important este ca metoda permite astfel de estimari pe fiecare pozitie a fierului si ca urmare caracterizarea separata a fiecarei faze metalografice, contributiile acestora fiind proportionale cu ariile componentelor spectrale corespondente. De precizat doar ca diversele faze metalurgice (tipuri de oxizi) prezinta parametrii hiperfini proprii, iar trecerea de la starea de ordine magnetica la cea de dezordine magnetica dinamica se manifesta prin evolutia cu temperatura a componentei

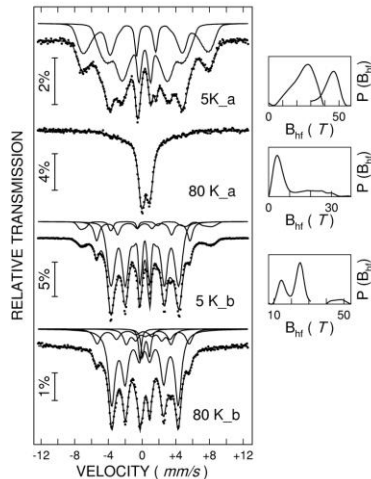


Fig.1. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K si 80 K, pe probele a si respectiv b (set 1).

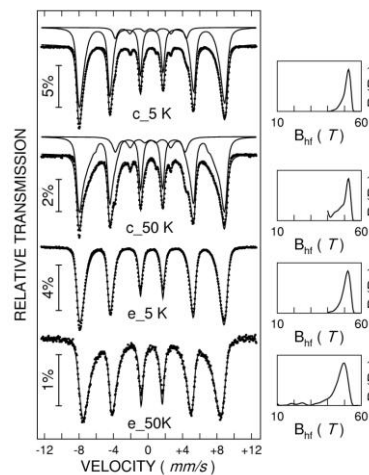


Fig.2. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K si 50 K, pe probele c si respectiv e (set 2).

spectrale (de la forma de sextet magnetic la cea de dublet/singlet paramagnetic/superparamagnetic). In 2011 au fost raportate masuratori pe 3 seturi de probe, doua realizate prin piroliza laser si unul, prin metode chimice conventionale. In piroliza laser (metoda dezvoltata in INFLPR), nanoparticulele se formeaza in zona de reactie (corespunzatoare zonei de focalizare a unui fascicul laser cu CO₂) prin piroliza unui amestec gazos care contine precursorul de fier (pentacarbonil), un agent de senzitivare care ajuta transferul termic de la radiatie la precursor (etilena) si un agent de confinare (aer, daca se doreste cresterea gradului de oxidare al nanoparticulelor si respectiv acetilena, daca se doreste protejarea acestora impotriva oxidarii prin formarea unei matrici de carbon in jurul nanoparticulelor de fier). Cele doua seturi de probe raportate au implicat folosirea ca agent de confinare a acetilenei, (setul 1), respectiv a aerului (setul 2). Este de mentionat ca precursorul si agentul de confinare sunt purjati in camera de reactie printr-un sistem de duze concentrice (precursorul trece prin duza centrala si agentul de confinare prin duza exterioara). Pentru setul 1 s-a variat diamterul duzei centrale, in domeniul de la 0.55 mm pana la 1.5 mm. Sunt prezentate rezultate pe probele ce corespund celor doua limite (proba a pentru duza centrala de 0.55 mm si proba b pentru duza centrala de 1.5 mm). In cazul setului 2, a fost variata puterea fasciculului laser, de la 55 W (proba c), la 45 W (proba d) si respectiv 35 W (proba e). Este de mentionat ca atat modificarea diametrului duzei interioare, cat si a puterii laserului, au condus la tunelarea distributiei de dimensiune a nanoparticulelor obtinute, dimeniunile medii la care ne raportam fiind de aproximativ 3.5 nm (proba a), 10.6 nm (proba b), 4.5 nm (proba c) si 3 nm (probele d si e). Prin cea de a doua preparare s-a incercat depunerea de clusteri de Fe-Au pe suporti mezoporosi pe baza de carbon.

intense. Foarte important este ca metoda permite astfel de estimari pe fiecare pozitie a fierului si ca urmare caracterizarea separata a fiecarei faze metalografice, contributiile acestora fiind proportionale cu ariile componentelor spectrale corespondente. De precizat doar ca diversele faze metalurgice (tipuri de oxizi) prezinta parametrii hiperfini proprii, iar trecerea de la starea de ordine magnetica la cea de dezordine magnetica dinamica se manifesta prin evolutia cu temperatura a componentei

Spectrele Mossbauer obtinute la temperaturi scazute (5 K si 80 K) pe probele din seria 1 sunt prezentate in figura 1. O prima observatie se refera la faptul ca ele constau in linii foarte largi, specifice unor structuri defecte, tipice nanoparticulelor cu dimensiuni sub 10 nm. Spectrele obtinute la 5 K au fost fitate prin intermediul a doua distributii de parametrii hiperfini (pentru a lua in considerare distributiile de pozitii/inconjurari ale fierului), rezultand distributiile de camp hiperfin (largi) prezentate in partea dreapta a figurii. Una dintre distributii are maximul de probabilitate pe un camp hiperfin de 48 T, iar cealalta pe un camp de 27 T, astfel incat cele 2 subretele magnetice sunt atribuite unei faze de oxid de fier cu structura spinelica (mixtura de magnetita si maghemita) si respectiv unei faze de Fe-C/cementita (distributia de camp hiperfin fiind larga, este posibila existenta unui gradient de atomi de carbon, cu formarea de cementita in centru si faze mai bogate in incluziuni de carbon, spre suprafata). Ponderea fazei oxidice este de 35%, iar cea a cementitei este de 65%, conform contributiei spectrale a celor doua componente. Deoarece la 80 K, spectrul este deja colapsat, dimensiunea medie a nanoparticulelor trebuie sa fie in jur de 3 nm, caz in care este exclus de a se discuta de nanoparticule care sa includa in structura ambele faze. Se poate concluziona astfel ca proba a contine doua tipuri de nanoparticule, unele de oxid de fier si altele de carbura de fier, fiecare cu raspuns magnetic specific. Proba b a fost prelucrta la 5 K prin doua distributii de camp hiperfin (prezentate in dreapta spectrului) si o faza cristalina de fier metalic. Una din distributii este atribuita structurii spinelice oxidate, cealalta evidentiaza distinct doua faze de Fe-C (Fe_3C si Fe_5C_2). Dimensiunea nanoparticulelor este net superioara comparativ cu proba a, data fiind prezenta ordinii magnetice si la 80 K, exceptie facand faza de oxid de fier, dar atribuirea fazelor este similara (se formeaza nanoparticule de oxid de fier cu dimensiune sub 3 nm si separat, nanoparticule mai mari (10 nm), cu miez de fier si straturi concentrice de Fe-C, cu gradient crescator al incluziunii de C).

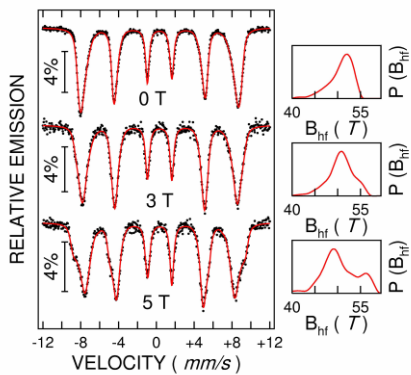


Fig.3. Spectre Mossbauer obtinute la 3 K, in functie de campul aplicat (proba d, set 2).

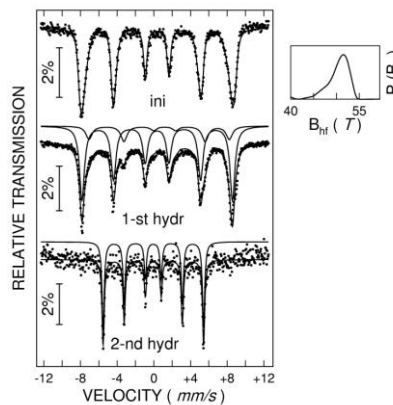


Fig.4. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K, in urma hidrogenarii (proba d, set 2).

Masuratori la temperaturi scazute (5 K si 50 K) pe probele c si e din setul 2 sunt la fel de concludente privind posibilitatea de a face distinctie intre compozitiile de faza induse de conditiile de preparare (Fig.2). Se observa clar, din spectrul de 5 K prezenta in proba c a unei subretele aditionale

atribuita Fe^{2+} , care nu se regaseste in proba e, simultan cu o largire mult mai redusa a distributiei de probabilitate la 50 K, specifica aceleiasi probe. Aceasta arata ca in ambele cazuri nanoparticulele contin aceleasi gradient de faze oxidice, inasa in proba c, cu dimensiuni mai

crescute (relaxare mai scazuta) particula prezinta o structura mai bine formata si mai redusa (se apropie mai mult de magnetita obisnuita), comparativ cu proba e. Foarte sugestive in privinta evaluarii configuratiei magnetice a nanoparticulelor sunt spectrele obtinute la 3 K, in diverse campuri aplicate (vizand proba d). Rezultatele pot fi interpretate pe baza unui model vectorial de compunere a campurilor la nucleu, corelat cu evolutiile distributiilor de probabilitate, prezentate in dreapta spectrelor. Daca se aplica un camp magnetic exterior, la nucleul de fier isi va face simtita prezenta atat campul magnetic hiperfin (colinear, dar de sens opus momentului magnetic electronic) cat si campul aplicat. Se va masura astfel un camp efectiv dat de suma vectoriala a celor doua campuri mentionate. Odata cu cresterea campului aplicat, va avea loc rotirea momentelor magnetice ale fierului, in lungul directiei campului, astfel incat la saturatie, campurile hiperfine vor fi colineare cu campul aplicat. In aceste conditii, campul efectiv va creste cu campul aplicat pentru o orientare a campului hiperfin in acelasi sens cu campul aplicat si va scadea, pentru o orientare opusa. Ca urmare, campurile efective (de aceeasi valoare in lipsa campului aplicat), vor evolua in marime in sensuri opuse, in functie de modul de orientare a momentului magnetic al ionului analizat. Aceasta evolutie se observa clar in distributia de camp hiperfin care este initial nesplitata dar se splitteaza in camp in 2 maxime locale, ale caror valori se deplaseaza in sens opus fata de valoarea initiala de 51 T. Evolutia arata clar cuplajul antiparalel al spinilor pe pozitiile A si respectiv B. In plus, peste valoarea campului de saturatie, inechilibrul ariei corespunzatoare celor doua picuri distincte, ofera informatii despre fractiunea de spin net, iar valoarea nenula a distributiei de probabilitate pe pozitia campului initial de 51 T ofera informatii despre fractiunea de spini dezordonati magnetic (daca toti spinii ar fi orientati paralel/antiparalel cu campul aplicat, valoarea probabilitatii asociata campului hiperfin initial ar trebui sa fi nula. In figura 4 este prezentata evolutia spectrelor Mossbauer, ale aceleiasi probe,

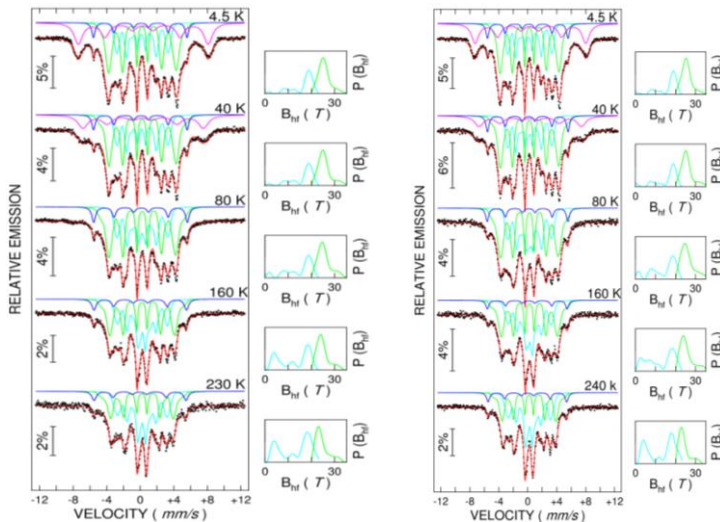


Figure 5. Spectrele Mössbauer pentru proba S3(stanga) si proba S4(dreapta) masurate la diverse temperaturi. In dreapta fiecarui spectru este prezentata distributia de probabilitate de camp hiperfin.

in urma aplicarii unor tratamente de hidrogenare (20 bar de H₂ la 200 C/1-st hydr si respectiv la 300 C/2-nd hydr). Se observa ca primul tratament induce numai o usoara reducere (se formeaza o mai buna magnetita, diminuandu-se lipsa de Fe²⁺), in timp ce al doilea tratament, reduce total pulberea la fier metalic (din pacate, simultan cu cresterea dimensiunii nanoparticulelor).

In cadrul celui de-al doile obiectiv, au fost

obtinute informatii relevante legate de fenomenele de relaxare implicate si comportamentul magnetic specifice tuturor sistemelor de nanoparticule (NPs) preparate prin piroliza laser, atat prin intermediul spectroscopie Mössbauer cu temperatura cat si al magnetometriei de tip SQUID. Aceste datele au fost coroborate cu cele obtinute anterior prin difractie de raze X, microscopie electronica de transmisie si XPS.

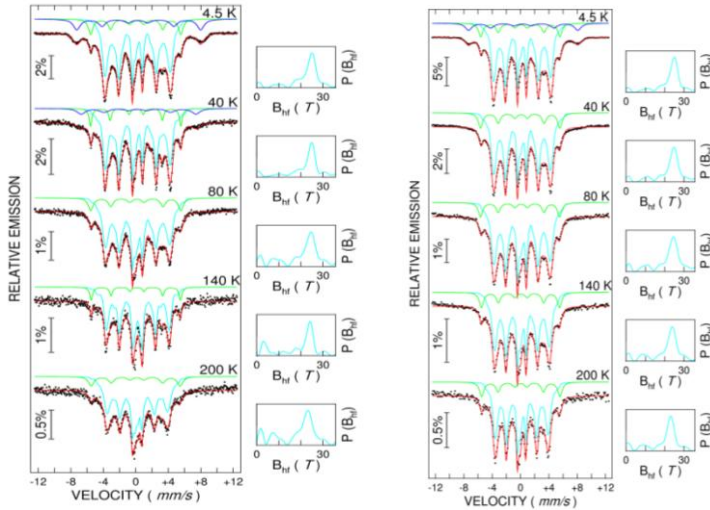


Figure 6. Spectrele Mössbauer pentru proba S1(stanga) si proba S2(dreapta) masurate la diverse temperaturi. In dreapta fiecarui spectru este prezentata distributia de probabilitate de camp hiperfin.

NPs, continutul relativ de faza magnetica, energia de anizotropie magnetica, constanta de anizotropie, marimi specifice fiecarui tip de nanoparticula magnetica identificata atat prin spectroscopie Mossbauer cat si prin XRD. Cele mai fine nanoparticule(4-5 nm) constau in amestecuri de diversi oxizi(maghemita si magnetita), nanoparticulele de Fe-C prezinta o dimensiunea intermediara (6-7 nm) si in final , NPs de Fe prezinta cea mai mare dimensiune(13-16 nm)

Pentru a analiza compozitia de faza si natura nanoparticulelor preparate prin piroliza laser (au fost analizate 4 probe, S1-S4, obtinute in diverse conditii), precum si evolutia compoartamentului magnetic pe fiecare tip de faza in parte, s-a recurs la analiza efectelor de relaxare magnetica prin efectuarea de masuratori Mossbauer dependente de temperatura. Spectrele Mossbauer masurate la diferite temperaturi(cuprinse intre 4.2 K si 250 K) pe probele S1- S4 sunt prezentate in fig. 5 si 6. La 4.5 K spectrele Mossbauer pe probele S1 si S2 evidentiaza formarea a trei faze magnetice distincte: 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

Conditiiile de sinteza au condus la obtinerea de nanocompozite magnetice de diverse dimensiuni si compozitii de faza. Spectroscopia Mossbauer la temperaturi scazute a evidentiat existenta a trei tipuri de nanoparticule: i) oxizi spinelici (solutii solide de maghemita si magnetita), ii) nanoparticule ce prezinta faze de tip Fe-bcc si iii) amestec de faza de carbura de tipul : Fe_3C , Fe_5C_2 si Fe_7C_3 .

Prin alegerea unei interpretari adecvate a fenomenului de relaxare magnetica cu temperatura, s-au obtinut informatii despre: dimensiunea

magnetic hiperfin (ce se regaseste in dreapta fiecarui spectru din figura 3). Tinand cont de parmaterii hiperfini obtinuti, primele doua faze magnetice au fost atribuite NPs de oxid de Fe(ameste de faze γ -Fe₂O₃ si Fe₃O₄) conform raportarilor anterioare pe acest gen de compusi[3,4] 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 pentru proba S1, respectiv 24.1(5)T in cazul probei S2 si deplasari isomere neglijabile) a fost atribuit unui amestec de faze de carburi(in care faza Fe₃C este majoritara).

Table 1. Continutul relative al fazelor de Fe, obtinut pe baza spectroscopiei Mossbauer.

| Samples | S1 | S2 | S3 | S4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Fe phase | | | | |
| Fe-Carbide | 73(1) | 76(1) | 65(1) | 66(1) |
| Fe-Oxide | 14(2) | 11(2) | 28(1) | 26(1) |
| Metallic Fe | 13(1) | 13(1) | 8(2) | 8(2) |

Spectrele Mossbauer de la 4.5 K pe probele S3 si S4 prezinta aceleasi probele S3 si S4 prezinta aceleasi faze magnetice ca si nanocompozitele S1 si S2. Suplimentar, datorita faptului ca sextetul central, destul de larg, atribuit amestecului de faze de carburi prezinta o distributie bilobara de camp magnetic hiperfin s-a optat ca in procedura de fitare sa fie introduse doua faze magnetice diferite (cu distributii de probabilitati de camp hiperfin, si deplasari izomere diferite).

Distributiile de camp magnetic hiperfin corespunzatoare celor doua subretele introduse, sunt caracterizate de urmatoarele valori mediane: 18.3(2) T si 25.3(2) T in cazul probei S3 si respectiv 18.2(2) T si 25.2(2) T pentru proba S4. Pentru a estima valoarea mediana a campului magnetic hiperfin atribuit amestecului de faze de carbura s-a considerat media aritmetica a celor doua valori mediane specifice fiecarei probe. In conexiune cu datele de difractie, faza majoritara de Fe-C identificata in probele S3 si S4 a fost Fe₇C₃. Datorita faptului ca distributia de probabilitate de camp hiperfin este destul de larga(prezentand valori de camp hiperfin cuprinse intre 18 T si 25 T) fazele de Fe-C trebuie interpretate ca o distributie quasi-continua a unor

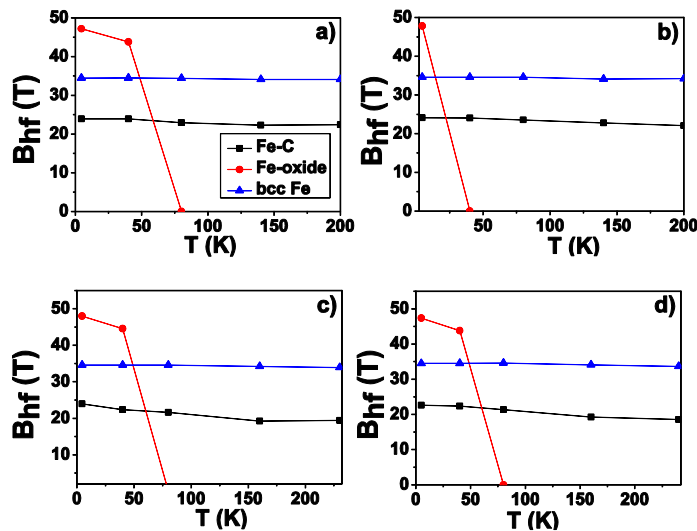


Figure 7. Dependenta campului magnetic hiperfin mediu de temperatura experimental pentru probele S1(a), S2(b), S3(c) and S4(d).

structuri de tipul: Fe_3C , Fe_5C_3 sau Fe_7C_3 (in ordinea descresterii campului magnetic hiperfin) cu probabilitati definite de aparitie a unei anumite structuri in probe diferite. Cu toate acestea, pentru analizele urmatoare vom considera o compozitie medie a fazei de carbura - Fe_xC ($2,3 < x < 3$), cu x depinzand de tipul fazei. Continutul relativ al celor 3 faze (oxid de Fe, Fe -bcc si Fe-C) identificate in probele S1-S4 ca urmare a analizei spectrelor Moosabuer acumulate la 4.5 K este redat in tabelul 2. Odata cu cresterea temperaturii liniile de absorbtie ale fazei γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ devin mai largi si scad in intensitate (dispar la 40 K in proba S2 si 80 K in probele S1, S3 si S4), sugerand activarea unui proces de relaxare cu temperatura specific doar NPs superparamagnetice. Distributia de probabilitate de camp hiperfin ce caracterizeaza fazele Fe-C prezinta o evolutie particulara. Astfel, odata cu cresterea temperaturii peakurile central se largesc suplimentar si se deplaseaza spre valori mai scazute de camp; totodata in distributia de camp hiperfin apare o componenta noua de slaba intensitate in zona de campuri slabe asociata regimului micilor oscilatii. Pentru studiul fenomenelor de relaxare in sistemele S1-S4 se urmareste evolutia campului magnetic hiperfin cu temperatura. Aceste dependente sunt redade in figura 7 pentru toate cele patru probe investigate, si evidentiaza relaxarea celor trei faze distincte (oxid de Fe, Fe bcc si Fe-C). Descresterea liniara a campului magnetic hiperfin mediu cu temperatura (observata in cazul Fe metalic si al fazelor Fe-C) este specifica regimului excitatiilor colective, in timp ce disparitia abrupta a campului mediu hiperfin (specific fazelor de oxid de Fe) corespunde tranzitiei superparamagnetice. In spectroscopia Mossbauer, primul regim se caracterizeaza printr-o scadere quasi-lineara a campului magnetic hiperfin, B , cu temperatura, conform relatiei:

$$B_{hf} = B_0 \left(1 - \frac{k_B T}{2KV}\right) \quad (1)$$

unde B_{hf} este campul hiperfin la temperatura T , B_0 este campul hiperfin in regimul static (la 4.5 K) si KV reprezinta energia de anizotropie. Din panta dependentei B_{hf}/B_0 vs T a fost estimata energia de anizotropie KV pentru fazele de Fe-C si Fe bcc. Aceste valori sunt redade in tabelul 2. Considerand constanta de anizotropie bulk pentru faza de Fe bcc ($K_{\text{Fe}} = 0.48 \times 10^5 \text{ J/m}^3$) si constanta de anizotropie a mixturii de oxid de Fe ($K_{\text{Fe-O}} = 0.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$) au fost estimate constantele de anizotropie, pentru fazele Fe-C, pe toate cele patru probe preparate prin piroliza laser. Valorile obtinute ($K_{\text{Fe-C}} = 1.2(1) \times 10^5 \text{ J/m}^3$ pentru probele S1 si S2 si respectiv $9(1) \times 10^4 \text{ J/m}^3$ pentru S3 si S4) sunt ceva mai mici fata de raportarile din literatura de specialitate pentru cementita. Plecand de la energiile de anizotropie determinate pe cale experimentală si tinand cont de constantele de anizotropie specifice fazelor de oxid de Fe si respectiv Fe-C s-a determinat dimensiunea medie de nanoparticula. Valorile obtinute sunt prezentate in tabelul 2. In regimul superparamagnetic, timpul de relaxare magnetica, τ , este dat prin relatia Néel :

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / k_B T) \quad (2)$$

Temperatura de blocare T_B (definita ca fiind temperatura la care timpul de relaxare τ egaleaza timpul caracteristic de masura τ_M) este o marime caracteristica a acestui regim de relaxare, si are urmatoarea expresie:

$$T_B = KV(\ln \tau_M / \tau_0)^{-1} / k_B \quad (3)$$

Prin intermediul spectroscopiei Mössbauer se propune un criteriu experimental pentru determinarea T_B . Astfel temperatura de blocare T_B se definește ca fiind temperatura la care campul magnetic hiperfin mediu scade la jumătate față de valoarea maximă obținută din spectru Mossbauer la temperatura de 4.5 K (temperatura la care ne aflăm într-un regim static). Pentru nanoparticulele de Fe sau Fe-C, nu a fost observată în plaja de temperaturi experimentale (5-260 K) scăderea la jumătate a campului magnetic hiperfin, motiv pentru care nu s-a putut determina prin spectroscopie Mossbauer temperatura de blocare specifică acestor faze.

In cazul nanoparticulelor de oxid de Fe cea mai mică temperatura de blocare a fost observată pe proba S2 ($T_B=25$ K) în timp ce probele S1, S3 și S4 au prezentat o temperatură de blocare de aproximativ 60 K. Plecând de la T_B estimate pt faza de oxid de Fe, ținând cont de constanta de anizotropie specifică acestei faze ($K_{Fe-O}=0.2 \times 10^5$ J/m³) și considerând $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s, s-a găsit că dimensiune medie a NPs de oxid de Fe este de aproximativ 5 nm în probele S1, S3 și S4 și respectiv 4 nm în proba S2. Acesta nanoparticule fine nu pot fi detectate în general prin XRD sau microscopie.

| Proba | $KV_{Fe-oxide}$ (10^{-20} J) | KV_{Fe-C} (10^{-20} J) | KV_{Fe-bcc} (10^{-20} J) | $D_{Fe-oxide}$ | 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) |

In cadrul celui de al treilea obiectiv, a fost elaborată o nouă metodologie de determinare a distribuției de energii de anizotropie a nanoparticulelor (în special legată de distribuția de dimensiune a acestora). Metoda se bazează pe utilizarea regimului micilor oscilații, care furnizează scăderea liniară a campului hiperfin mediu în spectroscopia Mossbauer (a se vedea relația (1)). Se obțin următoarele relații:

$$B_{hf} / B_{hf}^0 = 1 - \frac{k}{2\Delta} T = 1 - SL_1 \cdot T \quad \delta B_{hf} / B_{hf}^0 = \frac{\delta\Delta}{\Delta} \frac{k}{2\Delta} T = \frac{\delta\Delta}{\Delta} SL_1 \cdot T = SL_2 \cdot T$$

Panta scaderii liniare a campului hiperfin furnizează astfel valoarea medie a energiei de anizotropie, $\Delta=kV$ în timp ce creșterea liniară a lărgimii distribuției de camp hiperfin furnizează informații asupra lărgimii distribuției de energii de anizotropie. Această metodologie a fost aplicată în studiul comparativ al relaxării magnetice a nanoparticulelor de magnetite nesurfactată, respective surfactată cu dopamine, pentru aplicații bio-medicale. Prin combinarea măsurătorilor magnetice și respectiv Mossbauer, s-a arătat că surfactarea cu dopamine conduce la selecția unor nanoparticule cu dimensiuni mai mari și cu o dispersie în dimensiune mai mică (fig.8 și 9)

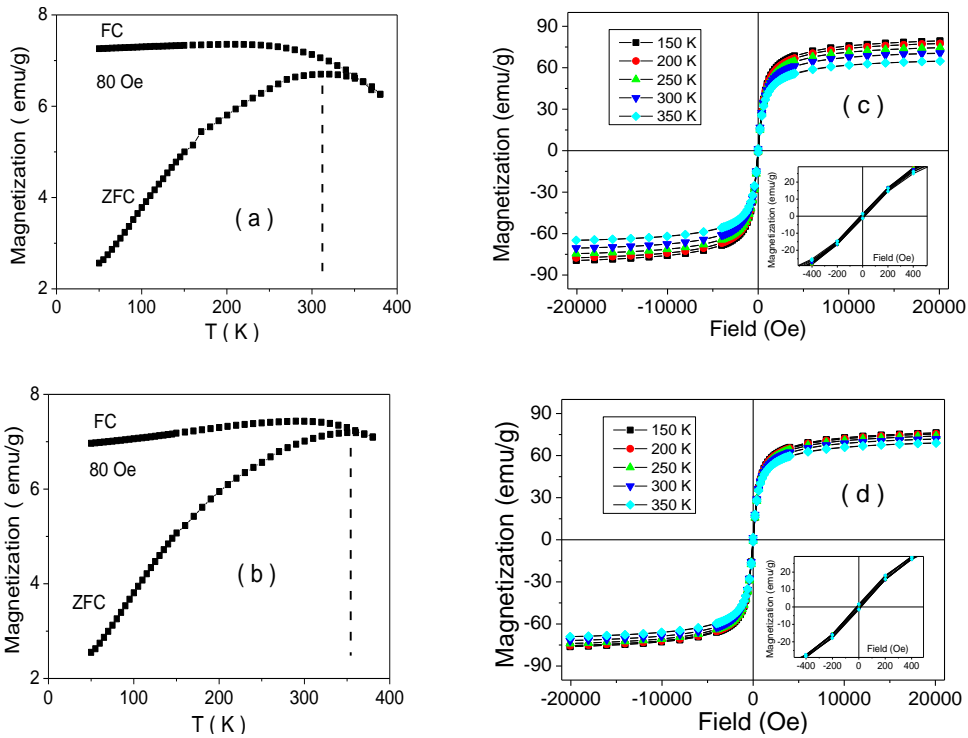


Fig. 8: Curbele de magnetizare ZFC-FC (stanga) si curbele de histerzis dependente de temperatura (dreapta) pentru nanoparticule nesurfactate (sus) si surfactate cu dopamina (jos).

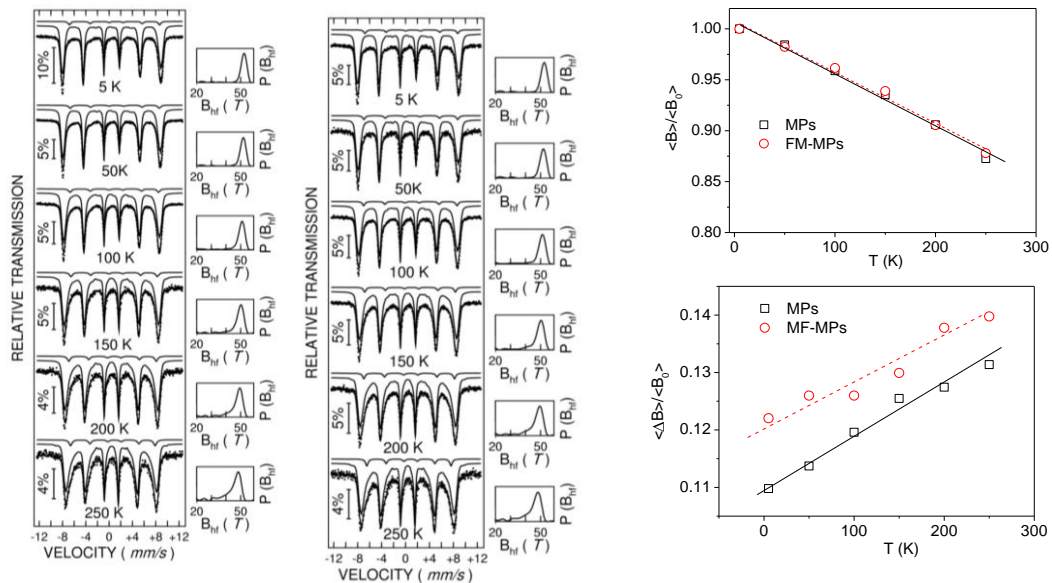


Fig.9: Spectre Mossbauer dependente de temperatura ale sistemelor nesurfactate si surfactate si dependentele liniare rezultate, B_{hf}/B_0 si $\Delta B/B_0$, furnizand pantele SL1 si SL2. Marimea dispersiei este data de: $\delta D/D = -SL2/3SL1$.

Problematica legata de stimarea interactiunilor dintre particule a fost abordata in cazul studiului fenomenelor de relaxare magnetic in 3 ferofluide cu fractii volumice crescatoare (tabel 3).

| Sample | ρ_{FF} (g/cm ³) | η |
|--------|-------------------------------------|--------|
| FF1 | 1.04 | 0.04 |
| FF2 | 1.53 | 0.15 |
| FF3 | 1.73 | 0.20 |

Tabel 3 Densitatile si fractiile volumice ale fluidelor analizate

S-a demonstrat, atat pe baza caracterizarilor magnetice cat si pe baza spectroscopiei Mossbauer ca o data cu cresterea interactiunilor dipolare dintre particule, creste pe de o parte temperatura de blocare a sistemului si pe de alta parte, valoarea energiei de anizotropie magnetica pe nanoparticula (se lucreaza in aproximatia unui camp mediu, in care interactiile se traduc prin modificarea potentialului uniparticula)- fig. 10.

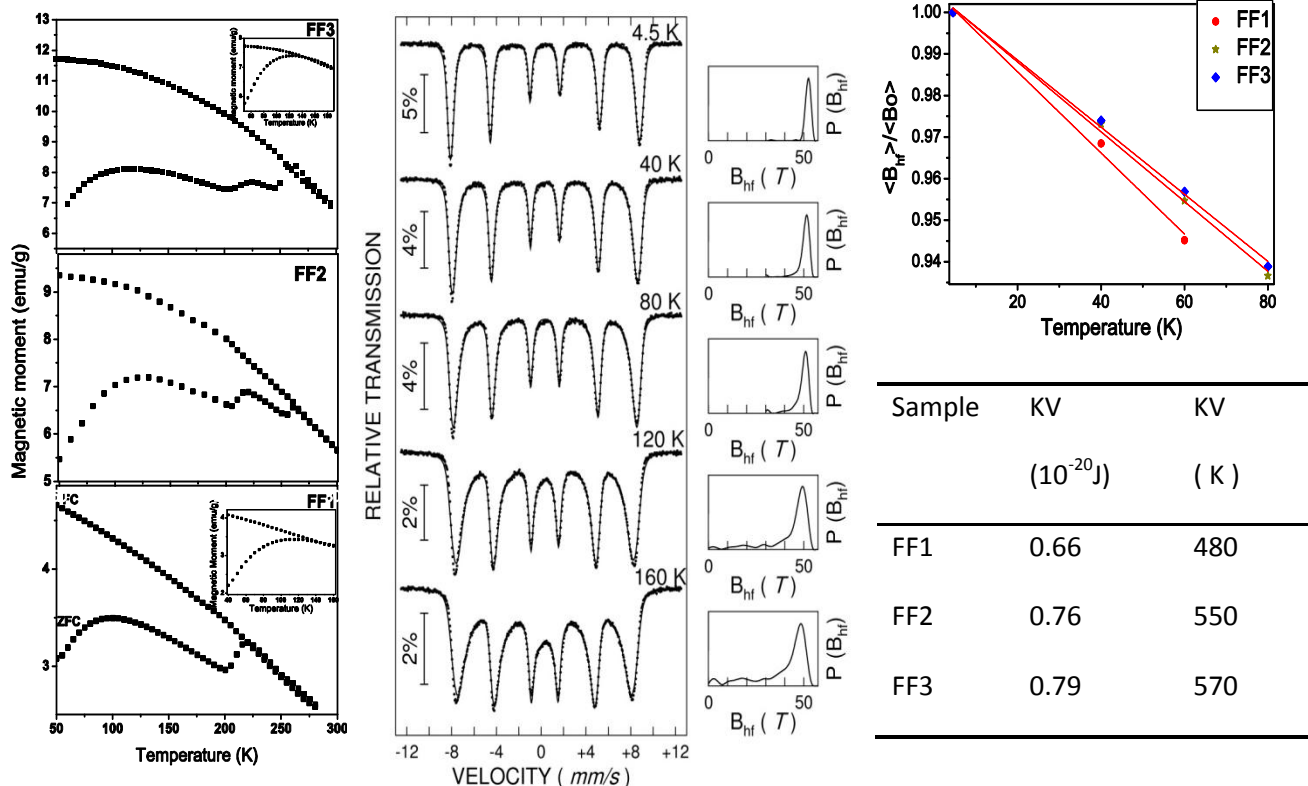


Fig. 10: Curbele de magnetizare ZFC-FC pentru trei probe diferite de ferofluide cu fractii volumice in intervalul 0.04 (F1) – 0.20 (F3). Ar putea fi observate diferite procese de dezghetare, ca functie de fractia volumica. Bariera de energie de anizotropie a fost determinata din evolutia specifica a campului hiperfin si cresterea corespunzatoare a barierei a fost explicata ca fiind legata de interactii magnetice dipolare mai puternice.

In sfarsit, referitor la obiectivul IV, a fost alaborata o noua metodologie de determinare experimentala corecta a ratei specifice de absorbtie in sisteme de nanoparticule cu diverse dispersii (figura 11) si a fost elaborate procedura de calcul a transferului de caldura in unitatea

de timp, care sa considere atat mecanismul de pierdere energetic datorat partii imaginare a susceptibilitatii, cat si pe cel datorat pierderilor prin ciclul de histerezis.

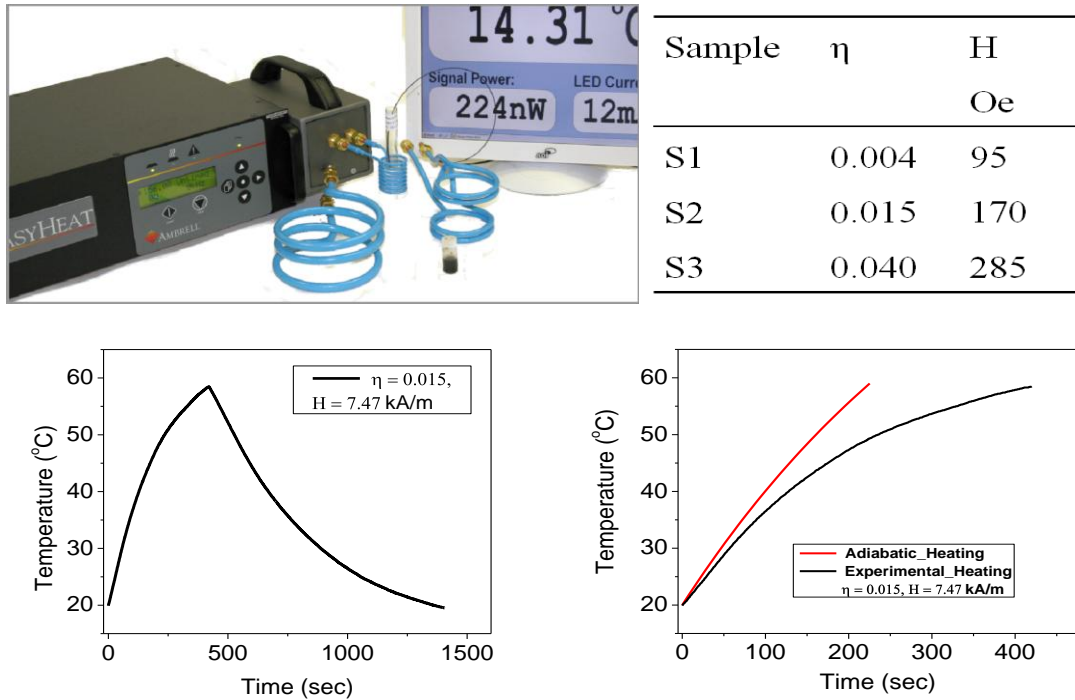


Figura 11: Aparatul (achizitionat prin dotarea aferenta acestui proiect), dilutiile considerate, curba primara de crestere a temperaturii sub influenta campului magnetic oscilant si de scadere a temperaturii la stoparea aplicarii campului, precum si curba adiabatica de crestere a temperaturii (in rosu), obtinuta pe baza metodologiei propuse.

In final sunt de mentionat si urmatoarele studii nedetaliat (pot fi analizate publicatiile aparute pe aceste teme), fiecare aducandu-si o contributie insemnata la elucidarea mecanismelor electronice si parametrilor magnetici cu influenta directa asupra fenomenelor de relaxare magnetica (spre exemplu energia de anizotropie sau marimea momentului magnetic in diverse materiale, etc.) si anume:

- Diferentierea intre magnetismul local datorat nanoclusterilor/nanoaglomeratelor magnetici si ordinea magnetica de distanta mare in oxizi magnetici diluati
- Studiarea proprietatilor magnetice intrinseci ale materialelor magnetice semimetalice prin calcule DFT
- Fenomene electronice locale si configuratii atomice in nanoparticule bazate pe perovskiti cu aplicatii catalitice
- Anizotropie magnetica si configuratie de spin in nanofire metalice crescute prin metoda sablonului
- Relaxare superparamagnetica in nanocompozite magnetita-polimer

Director proiect
Victor Kuncser