

Titlu Faza: Controlul proprietatilor magnetice si de structura locala ale unor nanoparticule de tip miez-invelis cu miezul de fier sau oxid de fier prin tratamente termice in atmosfera de hidrogen

Obiective:

1. Prepararea nanoparticulelor de tip miez-înveliș prin piroliză laser.
2. Efectuarea de tratamente termice în atmosferă de hidrogen la diverse temperaturi.
3. Efectuarea de măsurători de structură locală și magnetice.

Rezultate estimate initial:

1. Determinarea compoziției de faze și legătura cu proprietățile magnetice.
2. Determinarea structurii locale și înconjurării specifice (prin spectroscopie Mössbauer).
3. Evidențierea influenței tratamentelor de hidrogenare asupra structurii locale și proprietăților magnetice.

Rezultate obtinute (scurta descriere a celor mai importante rezultate, cu 1-2 imagini/grafice de impact care sustin rezultatele):

Nanoparticulele pe bază de fier și de oxizi de fier de tip miez-înveliș sunt nanostructuri excepționale cu efecte importante induse de dimensiune precum coecitivitate ajustabilă față de structuri de dimensiuni mari și comportament superparamagnetic în cazul dimensiunilor reduse considerabil. Ca urmare, sunt de interes ridicat pentru aplicații avansate în biomedicină, cataliză, absorbție de microunde, separare magnetică a biomoleculilor, dispozitive magneto-optice, sisteme de înregistrare magnetică, senzori, stocare de hidrogen, creștere de nanotuburi de carbon și tratamentul apei. Învelișurile protectoare (dintre care carbonul prezintă numeroase avantaje) sunt o abordare viabilă pentru stabilizarea chimică a nanoparticulelor. Sunt prezentate proprietățile structurale, de structură locală și magnetice ale unor nanoparticule de tip miez-înveliș (Fe acoperit de C), precum și ale unor nanoparticule de oxizi de Fe preparate prin piroliză laser netratată (A) tratate termic în atmosferă de hidrogen la 200 (A200C) și 305°C (A305C).

Din rezultatele de difracție de raze X ale probelor de oxizi de fier, se observă că tratamentul termic în atmosferă de hidrogen la o temperatură mai ridicată, de 305 °C, induce cu succes formarea unei faze metalice unice de Fe. Din curbele ZFC-FC ale probelor de oxid de fier (fig.1a) au fost determinate temperaturile de blocare: proba netratată $T_B=106$ K ($M=1.46$ emu/g), proba A200C $T_B=110$ K ($M=1.49$ emu/g). În cazul probei A305C, T_B crește considerabil la 356 T ($M=3$ emu/g) datorită modificării stării de valență a fierului (faza α -Fe metalică). Valorile câmpului coercitiv variază considerabil, de la 900 Oe la temperaturi joase la câteva zeci de Oe la temperatura camerei (fig.1b,c). La temperaturi joase, procedeul de răcire în câmp induce valori puțin mai mari față de procesul de răcire fără câmp. De asemenea, magnetizarea de saturație crește după tratamentul termic. Constanta de anizotropie magnetocristalină (K_{exp}) poate fi aproximată ca produsul dintre câmpul coercitiv H_C la temperaturi joase și magnetizarea spontană (care poate fi considerată magnetizarea de saturație la temperaturi joase), deoarece nanoparticulele magnetice au în general comportament de monodomeniu, fără pereți de domenii și pot fi tratate în cadrul modelului Stoner-Wohlfarth. În general, constanta de anizotropie magnetocristalină este de aproximativ 2.2×10^4 J/m³ pentru probele A și A200C.

Au fost investigate compoziția, structura locală și fenomene de relaxare magnetică prin spectroscopie Mössbauer. Spectrele Mössbauer ale probelor C (miez de fier în inveliș de carbon), B și A (oxizi de fier), colectate la temperaturi între 4.5 K și temperatura camerei. Spectrele Mössbauer la temperaturi joase (<50K) ale probelor C (fig.2), B și A prezintă o caracteristică magnetică principală largă atribuită fazelor de oxizi de fier (maghemită sau magnetită sau amestec în configurații distorsionate). În cazul probei C, o fază secundară, mai puțin intensă, este atribuită carburilor de fier. Faza de carbură ar putea fi legată de un efect de amestec între miez și înveliș.

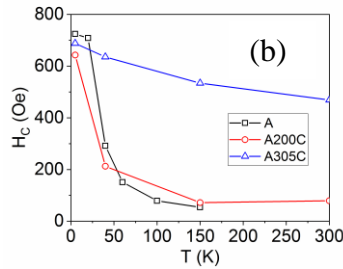
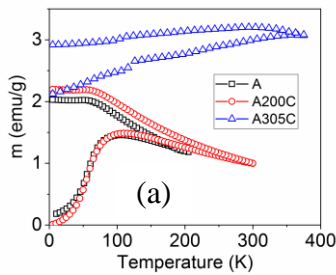


Fig.1 Curbele ZFC-FC ($H=50$ Oe) ale probelor A, A200C și A305C (a). Dependența de temperatură a câmpului de cuplaj de schimb în absența (b) și în prezența unui câmp magnetic extern la răcirea probei.

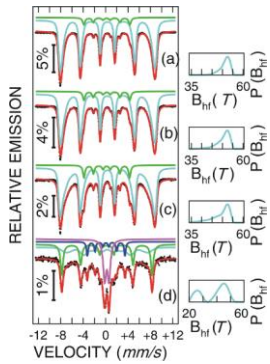


Fig.2 Spectrele Mössbauer ale probei C la 4.5 K (a), 25 K (b), 50 K (c), și temperatura camerei (d).

La temperatura camerei, faza maghemită/martensită este încă predominantă, corespunzând unui sextet cristalin bine format. De asemenea, o distribuție largă de câmpuri magnetice hiperfine cu două maxime la 45 T și la 26 T este atribuită unor faze de magnetită/maghemită în configurații defecte, precum și unei faze Fe-C cauzate de difuzia atomilor de C din înveliș spre miezul de Fe. Oxizii de Fe sunt parțial colapsați într-un dublet paramagnetic datorită relaxării superparamagnetice a nanoparticulelor foarte mici. La temperatura camerei, faza de carbură de fier este identificată precis ca fiind cementita, Fe_3C . Deși particulele au diametre de câțiva nanometri, la temperaturile cele mai mici se găsesc în stare blocată, cu temperaturi de blocare mai ridicate. După tratamentul termic în atmosferă de hidrogen la 200°C asupra probei A, spectrele colectate la temperaturi până la 180°C prezintă o caracteristică magnetică relativ îngustă și au fost fitate cu trei componente magnetice principale atribuite oxizilor de fier maghemită și magnetită. O fracție redusă din spectre este legată de prezența fazei metalice α -Fe. Însă la temperatura camerei sunt prezente fenomene de relaxare, în strânsă

legătură cu dimensiunea nanometrică a particulelor. Tratamentul termic la 305°C determină cu succes cristalizarea nanoparticulelor într-o fază unică α -Fe, în concordanță cu rezultatele difracției. **Concluzii și perspective:** În această raportare sunt prezentate studii complexe asupra unor nanoparticule de Fe înglobate în matrice de C și nanoparticule de oxizi de Fe. Acestea au fost preparate prin piroliză laser. Din măsurători de spectroscopie Mössbauer asupra compozitului Fe-C s-a evidențiat prezența carburilor (datorită penetrării învelișului de C în miezul de Fe) și a oxizilor (datorită oxidării nanoparticulelor de Fe rămase neacoperite de C). Nanoparticulele de oxizi de Fe au fost tratate termic în atmosferă de hidrogen la 305°C pentru a evidenția efectul asupra proprietăților de structură locală și magnetism. Probele netratate au constat din oxizi de fier. Însă tratamentul termic în atmosferă de hidrogen a reușit să inducă formarea unei faze de α -Fe pură, fără prezența oxizilor. Această raportare arată că se poate obține cu succes înlăturarea oxizilor din nanoparticule de Fe prin tratamente ulterioare în atmosferă de hidrogen. Nanoparticulele rezultante sunt stabile cu oxidarea. Rezultatele discutate au fost incluse în cartea „Proceedings of the International Workshop on Advances in Nanomaterials (Măgurele - Bucharest, September 17-19, 2018)”, ed. V. Barsan, editura Horia Hulubei, cap. „An overview on local structure and magnetism of Fe-C nanocomposites”, autori S.G. Greculeasa, F. Dumitrache, I.I. Lungu, N. Iacob, V. Kuncser, pg. 27, aparuta în mai 2019. În plus, rezultatele urmează să fie diseminate prin trimiterea în luna decembrie a.c. a unui articol științific la un jurnal cotate ISI.