

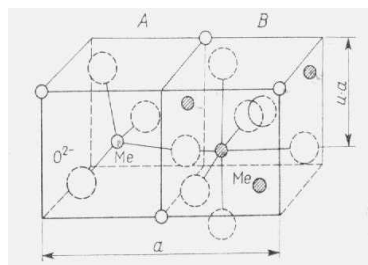
Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada octombrie – decembrie 2011

Proiect IDEI 75/2011: Fenomene de relaxare magnetica in abordare moderna (Advanced approach of magnetic relaxation). Faza I: Investigatii complexe, incluzand masuratori de Spectroscopie Mossbauer la temperatura scazuta si in camp aplicat, pe nanopulberi cu structura spinelica

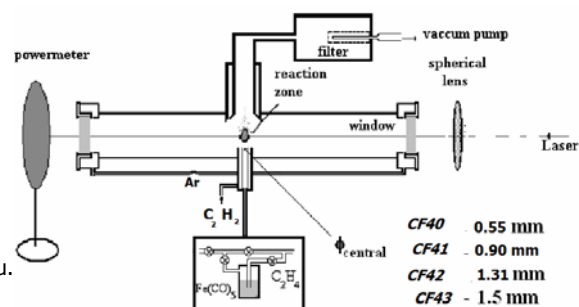
Sistemele de nanoparticule magnetice pe baza de fier au constituit de-a lungul ultimilor ani subiecte de cercetare de mare interes, atat stiintific (datorita noilor fenomene implicate), cat si aplicativ (datorita numeroaselor aplicatii in microelectronica, biomedicina si senzoristica). Progresul semnificativ 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 modul in care fie nanoparticulele interactioneaza intre ele, fie exista un cuplaj interfazic in interiorul nanoparticulelor. Este de mentionat aici ca 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 pozitiilor 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 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). Scopul acestei faze este de a raporta despre initierea unor 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 la masuratori de temperatura foarte scazuta (regim static). Sunt implicate sisteme de nanoparticule obtinute anterior 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, intre oxizii tipici ai fierului sunt de mentionat hematita (α -Fe₂O₃) si maghemita (γ -Fe₂O₃), ambele continand numai ioni de Fe³⁺. Magnetita (Fe₃O₄) este o structura mai mai stabila, aproximativ (depinzand de stoichiometrie) o treime din ionii de fier fiind ioni Fe²⁺. Din punct de vedere structural, magnetita prezinta o structura spinelica. Este de mentionat ca si maghemita cristalizeaza in structura cubica spinelica si in acest sens, poate fi privita ca o magnetita defecta (cu deficit de Fe²⁺). Ca urmare, daca din punct de vedere experimental se poate arata ca o nanoparticula de oxid de fier, cu structura spinelica contine magnetita si se asteapta si un gradient al gradului de reducere, combinatia cea mai probabila de oxizi constituinti este de trecere de la magnetita (in centrul nanoparticulei) spre maghemita (la margine). Rezultatele experimentale ce vor fi prezentate in continuare sustin aceasta concluzie, care pare sa fie generala pentru cazul sistemelor de nanoparticule cu structura spinelica si diametru sub 10 nm.



inverse spinel:
 1 Fe³⁺, 1 M²⁺ (16d octa-B):
 1 Fe³⁺ (8a tetra-A) :
 e.g.
 Magnetite: Fe³⁺(Fe²⁺+Fe³⁺)O₄ : 4 μ_B /f.u.
 Maghemite: Fe³⁺(Fe³⁺_{5/3}□_{1/3})O₄ : 3.33 μ_B /f.u.
 Co-ferrite: Fe³⁺(Co²⁺+Fe³⁺)O₄ : 3 μ_B /f.u.

Pozitiile tetraedrale (A) si octaedrale (B) in structura spinelica.



Schema principala a unei instalatii de piroliza laser

Feritele cu structura spinelica (formula generala AB₂O₄) prezinta o celula elementara tip cub cu fata centrata (avand anioni de oxigen in varfuri si pe fete), care este formata din 8 celule unitate, fiecare continand o pozitie tetraedra, A, si doua pozitii octaedrale, B (in total, celula elementara contine 8 pozitii A, 16 pozitii B si 32 pozitii destinate ionilor de oxigen). Structura spinelica prezinta doua limite structurale (structura spinelica directa si respectiv inversa), care impun si modul de ocupare cu cationi, pe aceste pozitii. Magnetita ideala are o structura spinelica inversa, cu ionii de Fe²⁺ ocupand pozitiile B si ionii de Fe³⁺, egal distribuiti pe pozitiile A si B (maghemita posedea numai ioni de Fe³⁺, inegal distribuiti pe pozitiile A si B). Momentul magnetic pe celula unitate este dat de cuplajul antiparalel intre ionii de metal de tranzitie pe pozitiile A si respectiv B si respectiv de cuplajul paralel intre ionii distribuiti pe acelasi tip de pozitie. O estimare sumara (figura de mai sus) arata ca celula unitate a magnetitei poarta un moment magnetic de 4 μ_B in timp ce cea a maghemitei este purtatoarea a numai 3.33 μ_B (celula elementara a fierului metalic este purtatoare a 2 μ_B , in conditiile in care are un volum, de aprox 3 ori mai mic). Rationamentele de mai sus sunt valabile pentru structuri ideale, nedistorsionate si nedefectate, ceea ce nu este valid in cazul

nanoparticulelor, unde prezenta pozitiilor de suprafata poate induce un grad inalt de dezordine structurala si implicit magnetica, cu afectarea majora a momentului magnetic asociat nanoparticulei. Se observa astfel ca pentru caracterizarea raspunsului magnetic al sistemului devine esentiala caracterizarea locala detaliata a nanoparticulei reale si pe cat posibil evaluarea fractiunii de moment magnetic net corespunzatoare acesteia. O metoda extrem de puternica, cu aplicabilitate in materiale ce contin Fe, care permite in principiu realizarea majoritatii acestor deziderate este spectroscopia Mossbauer implicand izotopul stabil de ^{57}Fe . Prin parametrii hiperfini (deplasare izomera, despicare quadropolara si camp magnetic hiperfin la nucleu) ea poate oferi informatii 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 fiecărei 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 spectrale (de la forma de sextet magnetic la cea de dublet/singlet paramagnetic/superparamagnetic).

In aceasta faza sunt 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 CO_2) 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, pentru protectie (setul 1),

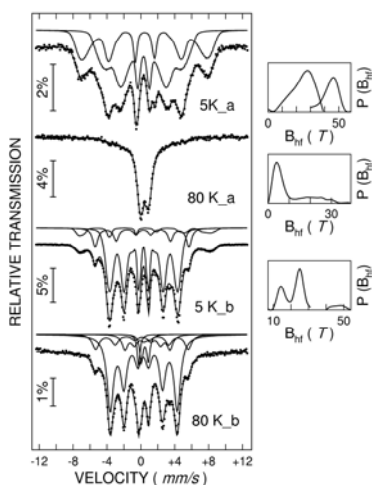


Fig.1. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K si 80 K, pe probele a si respectiv b (set 1).

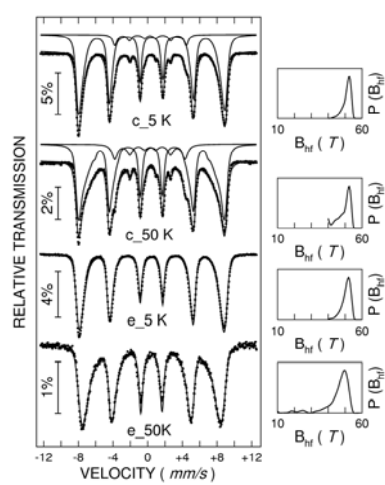


Fig.2. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K si 50 K, pe probele c si respectiv e (set 2).

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. Sinteza nanoparticulelor de Au s-a facut in aer, prin folosirea unei solutii aq. de FeCl_3 ca precursor de Fe si HAuCl_4 ca precursor de Au (+surfactanti/cosurfactanti). S-a obtinut astfel o proba initiala de clusteri oxidati de Fe(Au) (proba f). Aceasta a fost ulterior tratata in atmosfera de hidrogen, in vederea reducerii (proba g).

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 parametri 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 prelucrata 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). Masuratori la temperaturi scazute (5 K si 50 K) pe probele c

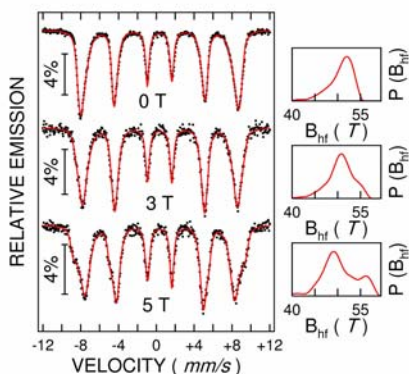


Fig.3. Spectre Mossbauer obtinute la 3 K, in functie de campul aplicat (proba d, set 2).

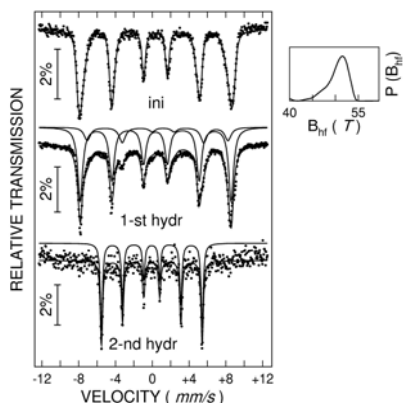


Fig.4. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K, in urma hidrogenarii (proba d, set 2).

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, insa 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 nesplittata 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, 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).

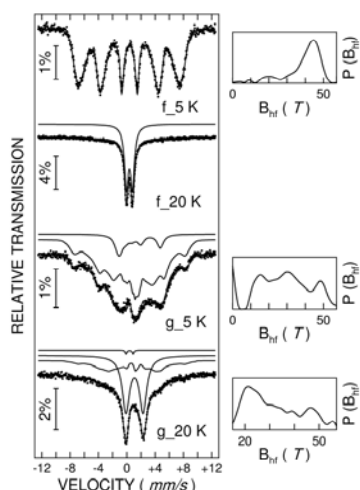


Fig.5. Spectre Mossbauer obtinute la 5 K si 20 K, pe brobele f si g.

In figura 5 sunt prezentate spectrele Mossbauer obtinute la 5 K si 20 K pentru probele obtinute prin cea de a doua metoda de preparare (proba f-initiala si proba g, dupa hidrogenare). Distributia de probabilitate de camp hiperfin evidentiaza clar existenta unui oxid de fier cu structura spinelica, perturbata de incluziuni ale atomilor de Au. Dimensiunea nanoclusterilor este de sub 2 nm, estimata din trecerea la starea superparamagnetica, la temperatura de 20 K. Distributia de probabilitate de camp hiperfin, corespunzatoare spectrului de la 5 K, obtinut pe proba hidrogenata, contine, cu exceptia unui maxim local la 50 T, alte 2 maxime, localizate la 31 T si respectiv 19 T. Acestea indica clar prezenta fazelor metalice, picul de 31 T putand fi atribuit structurii cub cu volum centrat a fierului metalic, cu incluziuni de Au (si care au o pondere de peste 30% din proba). Dimensiunea clusterilor nu creste semnificativ comparativ cu cea a clusterilor oxidati din proba

initiala (ramanand sub 3 nm), fapt evidentiat direct prin colapsarea inaintata (aproape terminata), a spectrului de la 20 K. In concluzie se poate mentiona ca pe parcursul fazei au fost dezvoltate tehnici si metodologii specifice, capabile sa ofere informatii privind structura locala si configuratiile magnetice in sisteme de nanoparticule, cu dimensiuni de sub 10 nm. Metodologiile sunt capabile sa ofere astfel de informatii detaliate, pe fiecare componenta de faza magnetica a sistemului, depasind posibilitatile oferite de majoritatea tehnicilor consacrate, care insa nu trebuie negijate, in vederea asigurarii complementaritatii informatiilor obtinute.

Director proiect,
Dr. Kuncser Victor