

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Facultatea de Fizică



Cristian Leoștean

Rezumatul tezei de doctorat

Corelații între nanostructură și proprietățile
fizico-chimice ale nanoparticulelor magnetice

Conducător științific

Prof. Dr. Marin Coldea

Cuprinsul tezei

I. Introducere	1
II. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor	6
2.1. Efectul dimensiunii asupra proprietăților magnetice ale nanoparticulelor.....	6
2.2. Superparamagnetismul.....	8
2.3. Anizotropia magnetică a nanoparticulelor.....	13
2.4 Modelul Stoner-Wohlfart de inversare a magnetizării.....	16
2.5. Interacțiuni magnetice interparticule.....	21
2.6. Curbele de histerezis magnetic ale nanoparticulelor.....	23
2.7. Curbele de magnetizare în funcție de temperatură în condiții de răcire în câmp nul și câmp magnetic diferit de zero ZFC-FC.....	27
III. Sinteza nanocompozitelor	
Fe₃O₄@PPy, Fe@Au, La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@Au și La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@PPy	30
3.1. Metode de preparare a nanoparticulelor de tip core-shell.....	30
3.1.1. Metoda microemulsiei apă în ulei (micele inverse).....	30
3.1.2. Metoda sol-gel.....	31
3.1.3. Acoperirea nanoparticulelor magnetice cu polipirol (PPy).....	32
3.2. Sinteza nanocompozitelor de Fe ₃ O ₄ @PPy.....	33
3.3. Sinteza nanocompozitelor de Fe@Au.....	34
3.4. Sinteza nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @Au.....	35
3.5. Sinteza nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @PPy.....	37
IV. Caracterizarea morfologică și structurală a nanocompozitelor	
Fe₃O₄@PPy, Fe@Au, La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@Au și La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@PPy	38
4.1. Microscopia electronică.....	38
4.2. Difrakția de raze X.....	44
4.3. Rezultate experimentale.....	48
4.3.1. Morfologia nanocompozitelor de Fe ₃ O ₄ @PPy.....	48
4.3.2. Morfologia și structura nanocompozitelor de Fe@Au.....	53
4.3.3. Morfologia și structura nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @Au.....	58
4.3.4. Morfologia nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @PPy.....	65
V. Proprietăți magnetice și spectroscopice ale nanocompozitelor	
Fe₃O₄@PPy, Fe@Au, La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@Au și La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃@PPy	67
5.1. Magnetometrul cu probă vibrantă.....	67
5.2. Magnetometrul SQUID.....	68
5.3. Spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X.....	72
5.4. Rezultate experimentale.....	82
5.4.1. Magnetizarea nanocompozitelor de Fe ₃ O ₄ @PPy.....	82
5.4.2. Spectrele XPS și magnetizarea ale nanocompozitelor de Fe@Au.....	92
5.4.3. Magnetizarea nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @Au.....	101
5.4.4. Spectrele XPS, magnetizarea și spectrele XANES ale nanocompozitelor de La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ @PPy.....	106

VI. Concluzii	112
Bibliografie	117
Listă articole publicate	124
Listă comunicări științifice	125

Cuvinte cheie: Nanoparticle, Particule core–shell superparamagnetice, materiale hibride, polipirol

Cap. I Introducere

În prezent există un interes crescând în studierea materialelor la scala nanometrică atât din punctul de vedere al cercetărilor fundamentale cât și din cel al unor noi aplicații tehnologice [1,2].

Proprietățile interesante și uneori neașteptate ale nanoparticulelor sunt datorate în mare parte atomilor de la suprafață. În cazul nanoparticulelor magnetice o dată cu scăderea dimensiunii are loc trecerea de la sisteme poli-domeniu la sisteme mono-domeniu [3]. În cazul acestor nanoparticule, dacă energia termică este suficient de ridicată, poate fi observat comportamentul superparamagnetic [4].

Un sistem interesant de nanoparticule magnetice sunt nanoparticulele cu structura miez - coajă (core - shell). Esențial pentru realizarea aplicațiilor acestor sisteme este controlul proprietăților magnetice ale particulelor. O cale posibilă în acest scop o constituie acoperirea miezului magnetic cu un strat dintr-un alt material care să permită modificarea controlată a proprietăților sistemului. Miezul magnetic poate fi învelit cu un strat non-magnetic sau antiferomagnetic sau fero/feri-magnetic.

În teza de doctorat am studiat proprietățile structurale, magnetice și spectroscopice a următoarelor sisteme de nanoparticule: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$, $\text{Fe}@\text{Au}$, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@\text{Au}$ și $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@\text{PPy}$.

Scopul studiilor efectuate a fost de a sintetiza sisteme de nanoparticule magnetice cu structura miez-coajă, de a analiza proprietățile lor structurale, magnetice și spectroscopice în funcție de condițiile de preparare și de a explica fenomenele fizice care au loc la interfața nanoparticulă – strat de acoperire, dependența magnetizării de saturație de metoda de preparare.

Elementul de noutate este folosirea unor noi condiții de sinteză, care se reflectă în proprietăți noi, pentru a se apropia de cerințele impuse de diverse aplicații și pentru a îmbunătăți performanțele.

Structurile miez-coajă de nanoparticule magnetice cu înveliș de aur sunt recent raportate ca îmbunătățesc stabilitatea chimică prin protejarea miezului de oxidare și coroziune, și prezintă o bună biocompatibilitate și afinitate prin grupările terminale amino/tiol.

Sistemele hibride pe bază de nanoparticule magnetice și polimeri au atras un interes crescând în ultimii ani atât la nivel fundamental cât și aplicativ datorită proprietăților deosebite, dificil de obținut cu fiecare dintre materialele componente. Formarea structurilor hibride nanoparticule magnetice - polimer permite funcționalizarea și controlul proprietăților nanoparticulelor magnetice prin intermediul structurii și compoziției polimerului [15-18]. Mai mult, proprietățile atractive ale polimerilor ca de exemplu: stabilitatea structurală, elasticitatea, ușurința de a obține polimerul sub diferite forme, rezistența la coroziune, rezistența mecanică, pot fi folosite împreună cu proprietățile magnetice și optice ale nanoparticulelor pentru obținerea unor materiale multifuncționale.

Cap. II Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor

În Cap. II sunt analizate proprietățile magnetice ale nanoparticulelor magnetice, este prezentat efectul dimensiunii asupra proprietăților magnetice, este descris comportamentul superparamagnetic, sunt amintite principalele forme de anizotropie pentru nanoparticule, este prezentată inversarea magnetizării în modelul Stoner-Wohlfart, sunt descrise interacțiunile magnetice interparticule, este analizată curba de histerezis magnetic și dependența magnetizării în funcție de temperatură în regim de răcire în câmp nul și câmp magnetic diferit de zero ZFC-FC.

Pentru a cataloga o probă ca fiind superparamagnetică trebuie îndeplinite cel puțin două condiții:

- (i) În limita termodinamică și scala de timp finită, magnetizarea nu trebuie să prezinte histerezis (nu are câmp coercitiv).
- (ii) A doua condiție: cu excepția cazului de efecte de interacțiuni interparticule, curba de magnetizare pentru o probă izotropă trebuie să fie dependentă de temperatură în măsura în care curbele înregistrate la diferite temperaturi trebuie să se suprapună aproximativ în graficul după H/T , după corecția de dependență de temperatură a magnetizării spontane.

Cap. III Sinteza nanocompozitelor

$\text{Fe}_3\text{O}_4@PPy$, $\text{Fe}@Au$, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@Au$ și $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@PPy$

Cap. III cuprinde metodele de sinteză folosite și particularitățile condițiilor de sinteză ale celor patru sisteme de nanoparticule investigate: $\text{Fe}_3\text{O}_4@PPy$, $\text{Fe}@Au$, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@Au$ și $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@PPy$.

Nanoparticulele de magnetită au fost sintetizate prin coprecipitarea ionilor de Fe^{3+} , Fe^{2+} în soluție apoasă, împreună cu NH_4OH în exces. Au fost utilizate diferite combinații de surfactanți cu acidul miristic (MA), acidul lauric (LA) și acidul dodecil-benzen-sulfonic (DBS). Combinațiile studiate au fost MA+DBS, LA+DBS și DBS+DBS. Nanocompozitele bazate pe polipirol au fost obținute prin polimerizarea oxidativă a pirolului (Py) în soluție apoasă folosind persulfat de amoniu (APS) ca agent oxidant în prezența suspensiei stabilizate de ferrofluid. În Tabelul 3.1 sunt prezentate datele referitoare la sinteza celor patru tipuri de compozite pe bază de polipirol și ferrofluide magnetice împreună cu rezultatele analizelor elementale realizate prin spectroscopie atomică de emisie cu excitare în plasmă inductivă (ICP-AES).

Tabelul 3.1 Analiza elementală a nanocompozitelor de tip $Fe_3O_4 @ PPy$

Proba	Nanofluid magnetic	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Fe (%)	Fe_3O_4 (%)
PPy-F1	$Fe_3O_4 / MA+DBS$	22.63	3.07	1.79	1.07	44.50	61.45
PPy-F2	$Fe_3O_4 / LA+DBS$	21.32	3.08	1.11	0.88	46.20	63.79
PPy-F3	$Fe_3O_4 / DBS+DBS$	16.97	1.96	2.32	1.33	48.40	66.83
PPy-F4*	$Fe_3O_4 / DBS+DBS$	13	1.82	1.32	0.88	54.80	75.67

* polimerizarea pirolului s-a efectuat la temperatura de $0^\circ C$.

Nanoparticulele core-shell $Fe@Au$ au fost preparate prin metoda micelilor inverse folosind ca și surfactant bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB) iar ca și cosurfactant 1-butanol, Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Condițiile de sinteză ale nanoparticulelor core-shell $Fe@Au$

Proba	Rapoarte molare		
	surfactant : $HAuCl_4$	surfactant : $FeSO_4$	$FeSO_4$: $HAuCl_4$
FA1	10.4	14	1.5
FA2	2.1	14	1.8
FA3	8.2	14	7.2

Manganitul $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ a fost preparat prin metoda sol-gel, folosind acidul dietilentriaminpentaacetic ca și agent gelifiant [61-64]. Acoperirea cu un înveliș de Au a manganitilor s-a efectuat prin metoda "seeding", Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3 Condițiile de sinteză și compoziția (wt%) probelor LSA

Proba	Raport molar $Au(OOCCH_3)_3$: LSMO	Concentrația în soluția de sinteză (wt%)			Concentrația determinată prin ICP-AES (wt%)			
		Au	Sr	Mn	Au	Sr	Mn	LSMO
	LSA1	5	81.47	2.40	4.58	83.23	1.70	3.10
LSA2	2.5	68.59	4.08	7.72	67.08	2.96	5.62	23.0
LSA3	1	31.48	8.90	16.84	33.10	6.83	13.19	54.0

Acoperirea $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ cu polipirol (PPy) a fost făcută prin polimerizarea pirolului în soluția apoasă folosind persulfatul de amoniu (APS) ca și agent oxidant în prezența suspensiei stabilizate de manganit, Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Parametrii de sinteză ale nanocompozitelor LSMO@PPy

Proba	Py / LSMO raport molar	acid oleic surfactant
LSMO	-	da
#1	0.66	da
#1'	0.66	nu
#2	3.33	da
#2'	3.33	nu
#3	6.25	da
#4	10	da

Cap. IV Caracterizarea morfologică și structurală a nanocompozitelor

$\text{Fe}_3\text{O}_4@PPy$, $\text{Fe}@Au$, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@Au$ și $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@PPy$

In Cap. IV este descrisă metoda experimentală folosită pentru a analiza proprietățile morfologice și structurale ale nanocompozitelor investigate, sunt studiate distribuțiile de diametre a nanocompozitelor, iar structura cristalină este investigată prin difracție de raze X.

4.3. Rezultate experimentale

4.3.1 Morfologia nanocompozitelor $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ppy$ [67-69]

In funcție de natura surfactantului au fost obținute diferite distribuții ale diametrelor nanoparticulelor de Fe_3O_4 . Aceste diferențe pot fi evidențiate prin reprezentarea grafică a produsului $Nf(V)$ în funcție de V precum în Fig. 4.7 (a) și (b), unde V reprezintă volumul nanoparticulei și $f(V)$ prezintă distribuția lognormală exprimată în funcție de V . Funcția de distribuție *lognormală* este dată de relația[78]:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln^2 D/D_0}{\sigma^2}\right)\right] \quad (4.11)$$

unde D este diametrul, D_0 este diametrul mediu, iar σ este abaterea standard.

Se observă în Fig. 4.7(a) că nanoparticulele stabilizate cu MA+DBS sau LA+DBS prezintă o distribuție îngustă cu un singur pic, iar distribuția obținută pentru ferofluidul stabilizat cu DBS+DBS prezintă două maxime care rezultă din suprapunerea a două contribuții diferite. Diametrele medii ale nanoparticulelor calculate din fitarea curbelor din Fig. 4.7 sunt date în Tabelul 4.1.

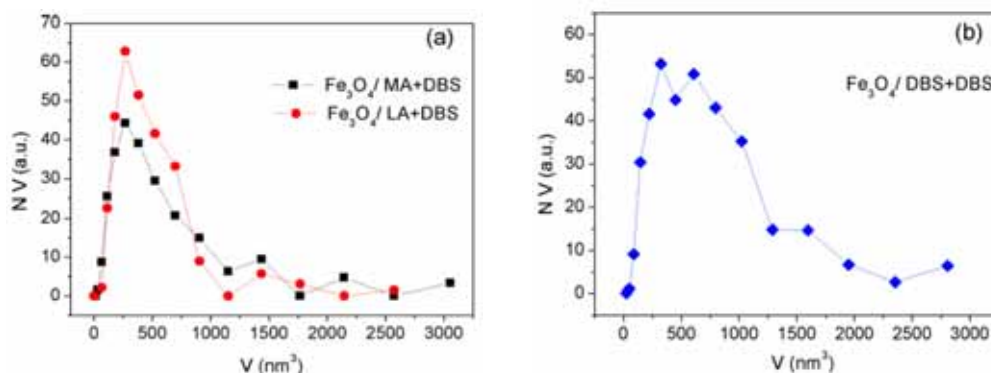


Fig. 4.7 Distribuția fracțiilor volumice a nanoparticulelor
(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/MA+DBS$ și $\text{Fe}_3\text{O}_4/LA+DBS$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/DBS+DBS$

Imaginile de HRTEM a nanocompozitelor magnetice sunt prezentate în Fig. 4.8 și 4.9. Stratul de PPy care le acoperă are o grosime de aproximativ 1.5 - 3.5 nm. Cel mai gros strat de PPy a fost obținut pentru compozitul PPy-F3 preparat la

temperatura camerei și realizat pe bază de ferrofluid de tip $Fe_3O_4/DBS+DBS$. Cel mai subțire strat s-a obținut utilizând același tip de ferrofluid, $Fe_3O_4/DBS+DBS$, dar polimerizat la temperatura de $0^{\circ}C$ (proba PPy-F4).

Tabelul 4.1. Dimensiunile nanoparticulelor de ferrofluid determinate prin TEM

	Ferrofluid		
	$Fe_3O_4/$ MA+DBS	$Fe_3O_4/$ LA+DBS	$Fe_3O_4/$ DBS+DBS
D_0^{TEM} (nm)	7.2	7.6	7.9
σ^{TEM}	0.217	0.193	0.179

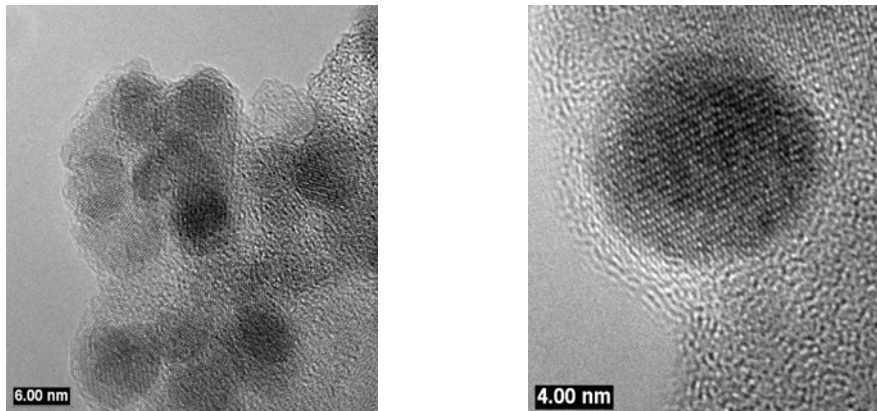


Fig. 4.9. Imaginile HRTEM a probei de nanocompozit PPy-F1 preparată cu fluid magnetic de tipul $Fe_3O_4/MA+DBS$

4.3.2. Morfologia și structura nanocompozitelor Fe@Au [72]

Distribuțiile diametrelor nanoparticulelor Fe@Au, determinate din imaginile TEM, corespunzătoare probelor FA1, FA2 și FA3 sunt prezentate în Fig. 4.11. Se observă că distribuția diametrelor corespunzătoare probei FA1 este mai largă. Aceasta poate fi fitată doar prin suprapunerea proporțională a două distribuții lognormale diferite (proporțiile rezultate sunt 0.498 și respectiv 0.502). Parametri de fitare obținuți sunt prezentați în Tabelul 4.2.

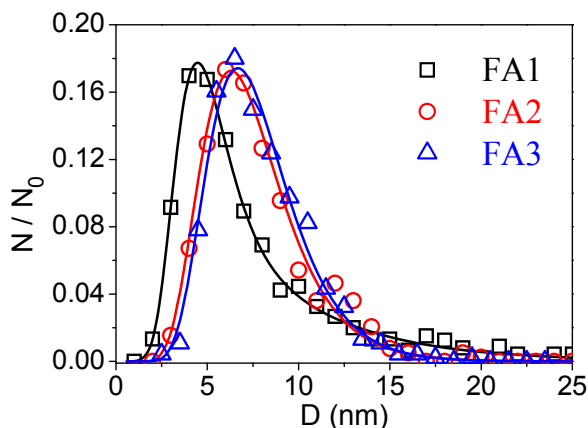


Fig. 4.11. Distribuția diametrelor nanoparticulelor de Fe@Au corespunzătoare probelor FA1, FA2 și FA3. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare folosind funcția lognormală

Tabelul 4.2 Parametri celei mai bune fitări ale diametrelor nanoparticulelor, D_0 și dispersia σ folosind funcția de distribuție lognormală

	FA1	FA2	FA3
D_0 (nm)	4.78	7.1	7.4
	8.57		
σ	0.32	0.35	0.33
	0.56		

Spectroscopia EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) a fost utilizată pentru a analiza un ansamblu de aproximativ 50 de nanoparticule și separat pentru o singură nanoparticulă. Spectrele sunt prezentate în Fig. 4.13 și corespund nanoparticulelor din proba FA1. Se observă că atât Au cât și Fe sunt prezente în spectrul înregistrat pentru o singură nanoparticulă, cât și în spectrul ansamblului de nanoparticule. Această remarcă împreună cu analiza XPS dovedește formarea structurii core-shell.

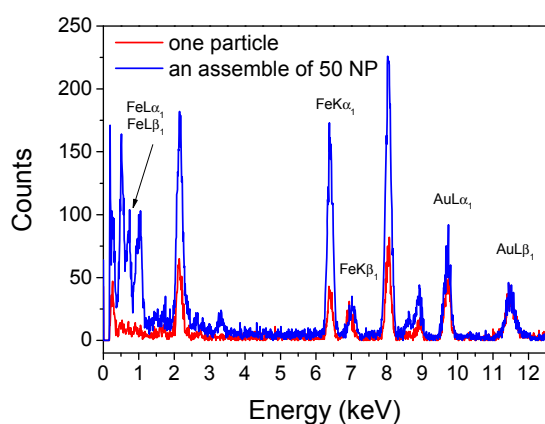


Fig. 4.13. Spectrul EDX al unui ansamblu de 50 de nanoparticule și separat spectrul EDX al unei singure nanoparticule

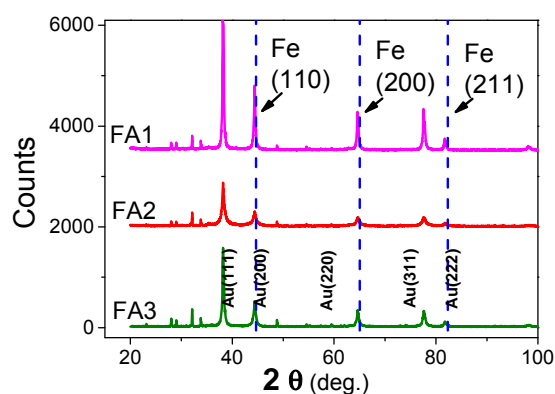


Fig. 4.14. Difractogramele corespunzătoare probelor FA1, FA2 și FA3

Difractogramele probelor Fe@Au sunt prezentate în Fig. 4.14. Dimensiunile medii ale nanocrystalitelor calculate sunt:

- pentru învelișul de Au $\langle D_{Au} \rangle_1 = 24.5$ nm, $\langle D_{Au} \rangle_2 = 22.1$ nm, $\langle D_{Au} \rangle_3 = 24.8$ nm
- pentru miezul de Fe $\langle D_{Fe} \rangle_1 = 14.6$ nm, $\langle D_{Fe} \rangle_2 = 12.0$ nm, $\langle D_{Fe} \rangle_3 = 15.1$ nm.

În concordanță cu structura core-shell valorile determinate pentru învelișul de Au sunt mai mari decât valorile găsite pentru miezul de Fe. Pe de altă parte, atât pentru învelișul de Au cât și pentru miezul de Fe, dimensiunile calculate din analiza profilului liniilor de difracție sunt mult mai mari decât valorile observate în imaginile de microscopie electronică TEM și HRTEM.

4.3.3. Morfologia și structura nanocompozitelor $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@Au$ [73]

În cazul probei LSA1, imaginea HRTEM din Fig. 4.15, prezentând nanoparticule globulare mari cu diferite forme, sugerează că în interiorul unei nanoparticule s-ar putea afla mai multe miezuri. În cazul probelor LSA2 și LSA3 din Fig. 4.16, datorită reducerii proporției de Au, se observă formarea de învelișuri mai subțiri, iar ca și rezultat numărul nanoparticulelor cu mai multe miezuri de LSMO este redus semnificativ. De asemenea se observă că tendința de formare de structuri autoasamblate este crescută în cazul probei LSA2.

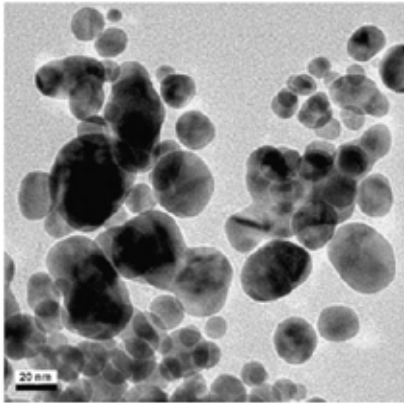


Fig. 4.15. Imaginea HRTEM a unui ansamblu de nanoparticule din proba LSA1

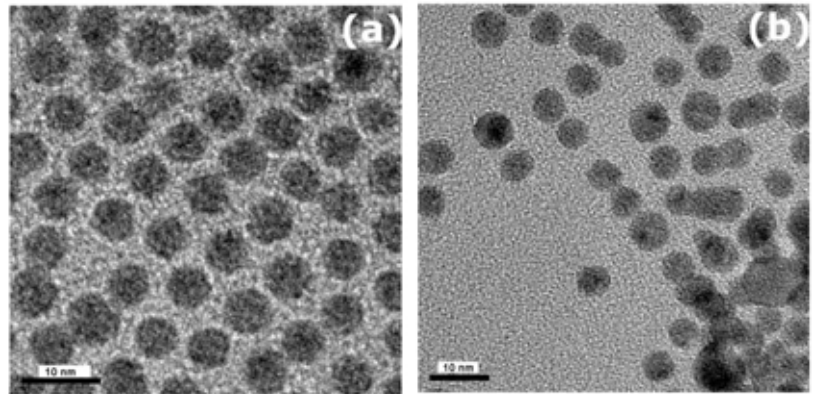


Fig. 4.16. Imaginea HRTEM a unui ansamblu de nanoparticule din proba LSA2 și LSA3

În Fig. 4.17 (a) și (b) sunt prezentate imaginile TEM și HRTEM a unui ansamblu de particule de LSMO. Se observă pe lângă nanoparticule bine dispersate și aglomerări de nanoparticule.

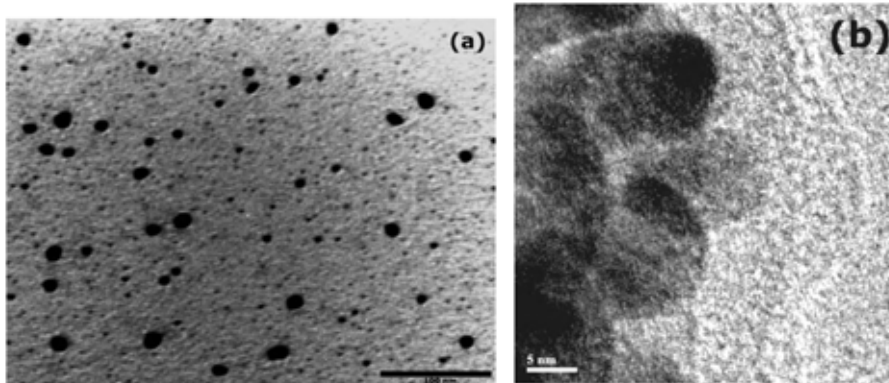


Fig. 4.17 (a) imaginea TEM a unui ansamblu de nanoparticule de LSMO
(b) imaginea HRTEM a unui cluster de nanoparticule de LSMO

Distribuțiile diametrelor pentru probele LSMO și LSA sunt prezentate în Fig. 4.18 (a) și (b). Linia continuă din Fig. 4.18 (a) reprezintă cea mai bună fitare obținută prin suprapunerea a două distribuții lognormale (proporțiile sunt 0.824 și respectiv 0.176). Distribuția situată la diametre mai mari poate fi cauzată de contribuția agregatelor de nanoparticule. Agregarea poate să apară datorită stabilizării insuficiente a nanoparticulelor. În Fig. 4.18 (b) se observă obținerea unei distribuții înguste pentru probele LSA2 și LSA3, preparate cu concentrații de Au mai mici de 67wt%. Aceasta reflectă tendința ce se observă în Fig. 4.16.

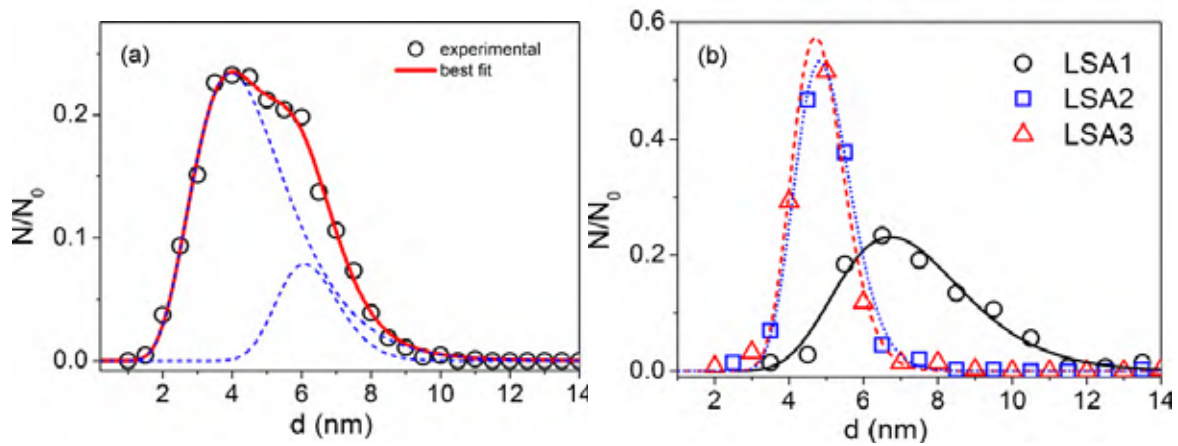


Fig. 4.18. Distribuțiile diametrelor nanoparticulelor determinate din imaginile TEM pentru: (a) nanoparticulele goale de LSMO și (b) probele LSA1-LSA3. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare folosind Ec. (4.11)

Creșterea concentrației de Au până la 83wt% în cazul probei LSA1, determină o distribuție mai largă cu vârful deplasat spre diametre mai mari. Acesta sugerează că prin creșterea proporției de Au(OOCCH₃) în soluție, se induce o destabilizare a învelișului de surfactanți a nanoparticulelor de manganit, crescând ponderea interacțiunilor interparticule. Acest mecanism poate explica acoperirea agregatelor cu Au, după cum se observă în imaginea HRTEM a probei LSA1 din Fig. 4.15.

Tabelul 4.3. Parametrii celei mai bune fitări a distribuției diametrelor nanoparticulelor de LSMO@Au, folosind Ec. (4.11). Ultimul rând prezintă valorile medii estimate ale grosimii învelișului de aur, folosind valorile D_0 și rapoartele Fe/Au wt% obținute din ICP-AES

	LSMO	LSA1	LSA2	LSA3
D_0 (nm)	4.44 6.21	7.15	4.94	0.48
σ	0.33 0.15	0.23	0.15	0.145
δ (nm)	-	1.14	0.5	0.15

Parametrii de fitare a datelor prezentate în Fig. 4.18 (a) și (b) sunt dați în Tabelul 4.3. Al treilea rând din Tabelul 4.3 prezintă valorile medii ale învelișului de Au calculate din rapoartele masice Au/LSMO, determinate prin ICP-AES (Tabel 3.3), folosind stoechiometria La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. În timpul sintezei învelișurile subțiri de Au ale nanoparticulelor previn formarea de agregate, prin reducerea interacțiunilor dipolare interparticule. Peste valoarea critică a grosimii învelișului de Au se formează clusteri de Au înglobați cu nanoparticule.

4.3.4. Morfologia nanocompozitelor $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@PPy$ [77]

În Fig. 4.21 și 4.22 sunt prezentate imaginile HRTEM ale nanocompozitelor magnetice. Se observă că nanoparticulele sunt grupate în clusteri. Nanoparticulele de LSMO, care sunt mai întunecate sunt înconjurate de un strat mai deschis. Acest strat este de aproximativ 2.0 – 3.5 nm grosime, iar contrastul sugerează că este stratul de polimer (PPy). De menționat faptul că diferitele plane atomice cristaline pot fi observate în cazul unor particule. Se observă că polimerul care înconjoară nanoparticulele magnetice apare puternic legat de suprafața nanoparticulelor, rezultând o conexiune intimă între cele două componente. Din acest fapt rezultă o importantă interacțiune între PPy și suprafața nanoparticulelor.

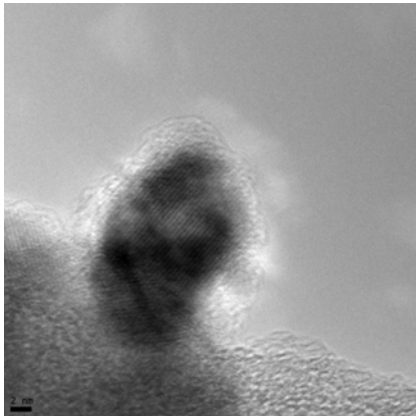


Fig. 4.21. Imaginea HRTEM corespunzătoare probei #3

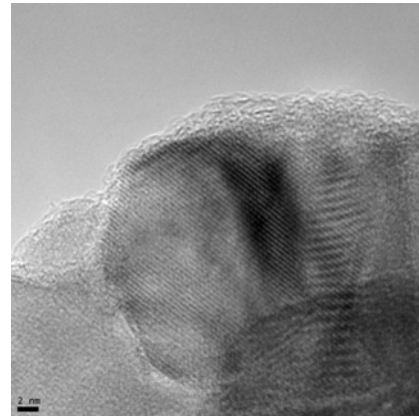


Fig. 4.22. Imaginea HRTEM corespunzătoare probei #4

În Fig. 4.23 este prezentată o imagine TEM corespunzătoare unui ansamblu de nanoparticule. Se observă că nanoparticulele au tendința de a forma aglomerări care sunt înglobate în polimer.

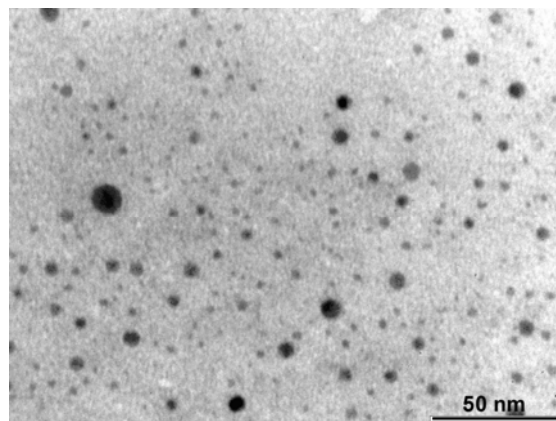


Fig. 4.23. Imaginea TEM a unui ansamblu de nanoparticule corespunzătoare probei #3

Cap. V Proprietăți magnetice și spectroscopice ale nanocompozitelor

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$, $\text{Fe}@\text{Au}$, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@\text{Au}$ și $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@\text{PPy}$

În Cap. V este descrisă metoda experimentală folosită pentru analiza proprietăților magnetice și spectroscopice ale nanocompozitelor studiate, curbele de histerezis și ZFC-FC sunt analizate ținând cont de analiza compozițională obținută din datele de spectroscopie fotoelectronică în domeniul razelor X și spectroscopie atomică de emisie cu excitare în plasmă inductivă ICP-AES.

5.4 Rezultate experimentale

5.4.1 Magnetizarea $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ [67-69]

Curbele de magnetizare pentru nanocompozitele cu PPy, măsurate la temperatura camerei, sunt prezentate în Fig. 5.14. Pentru a putea fi comparate între ele, valorile magnetizărilor sunt raportate la conținutul de magnetită specific fiecărei probe. Pentru toate cele trei combinații de nanoparticule de ferofluid, magnetizarea nu prezintă histerezis fiind în concordanță cu un comportament de tip superparamagnetic [82].

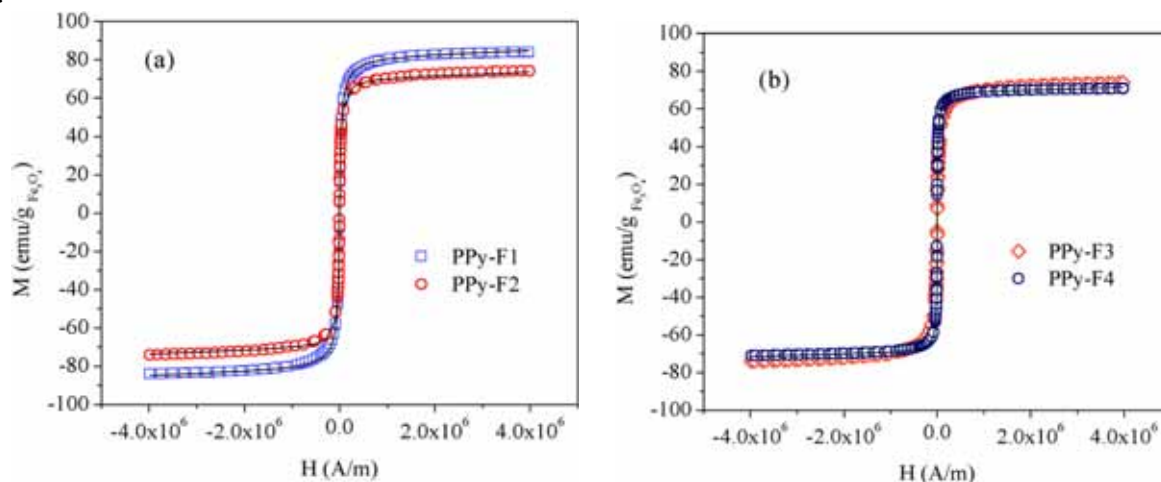


Fig. 5.14. Comportamentul magnetizării în funcție de câmpul magnetic aplicat, la temperatura camerei pentru nanoparticulele acoperite cu PPy. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare a magnetizărilor pentru fiecare probă

În baza modelului propus de Chantrell [92] magnetizarea unui sistem compus din nanoparticule superparamagnetice este dată de ecuația:

$$M(H, T) = M_s \frac{\int V(D_m) L\left[\frac{M_s V(D_m) H}{k_B T}\right] f(D_m) dD_m}{\int V(D_m) f(D_m) dD_m} \quad (5.12)$$

unde $V(D_m)$ reprezintă așa numitul volum magnetic asociat miezului magnetic ordonat al nanoparticulei în funcție de diametrul magnetic, H reprezintă câmpul magnetic aplicat iar $f(D_m)$ este funcția de distribuție după diametre a nanoparticulelor și care este considerată ca fiind de tip lognorm.

Curbele de magnetizare $M(H)$ au fost fitate folosind Ec. (5.12). Valorile parametrilor de fitare sunt prezentate în Tabelul 5.1. Se poate observa cum datorită efectelor combinate ale surfactanților și polimerului se realizează o creștere semnificativă a magnetizării de saturație comparativ cu valorile obținute pentru pulberile de nanofluid uscat. Este evident că diametrul magnetic al unei nanoparticule core-shell este mai mic decât diametrul său real, $D_m < D$. Mai mulți autori au indicat ca sursă a acestui fapt existența unui strat dezordonat magnetic sau nonmagnetic aflat la suprafața nanoparticulelor [85,92-94].

Tabelul 5.1. Diametrele caracteristice D_{0m} , dispersia σ_m și magnetizarea de saturație M_s calculate pentru miezurile magnetice ale nanoparticulelor pentru diferite probe compozite.

Proba	D_{0m} (nm)	σ_m	M_s (emu/g Fe_3O_4)	K_{eff} (J/cm^3)
$Fe_3O_4/MA+DBS$	6.4	0.43	50	3.1×10^4
$Fe_3O_4/LA+DBS$	6.4	0.37	49	3.9×10^4
$Fe_3O_4/DBS+DBS$	6.6	0.34	65	4.1×10^4
	9.46	0.31		4.3×10^4
PPy-F1	6.6	0.35	81	2.6×10^4
PPy-F2	7.5	0.346	75	2.6×10^4
PPy-F3	6.9	0.240	75.7	6×10^4
	9.8	0.260		4×10^4
PPy-F4	6.4	0.189	71	3.3×10^4
	9.2	0.175		3.5×10^4

Dependențele magnetizării în funcție de temperatură în regim ZFC-FC sunt prezentate în Fig. 5.15. Curbele sunt tipice unui comportament superparamagnetic.

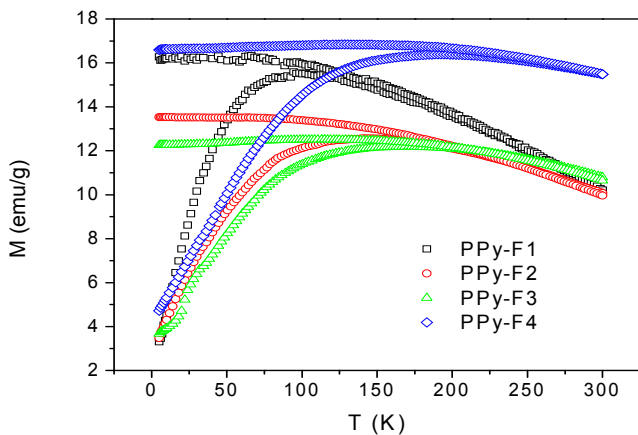


Fig. 5.15. Dependențele de temperatură ale magnetizărilor în regim de răcire în câmp nul, "zero-field cooling" (ZFC) și răcire în câmp diferit de zero, "field cooling" (FC) pentru probele de nanocompozite de Fe_3O_4 cu PPy. Câmpul magnetic aplicat a fost 100 Oe.

Folosind modelul superparamagnetic și prin calcularea diferenței dintre curbele FC și ZFC se obține dependența în funcție de temperatură a magnetizării termoremanente (TRM). Dependența TRM de temperatură este corelată direct cu procesul de deblocare care apare la sistemele de nanoparticule magnetice atunci când temperatura crește în câmp magnetic nul, în urma unui proces de FC. Prin urmare TRM este suma momentelor magnetice care sunt încă blocate și care în prealabil au fost răcite în câmp. Deblocarea apare atunci când energia termică depășește înălțimea barierei energiei de anizotropie ΔE_a . Barierea de energie poate fi exprimată, la modul

general [4],

$$\Delta E_a = KV_m(1 - H/H_C)^2 \quad (5.13)$$

unde K este densitatea de energie după anizotropia axială, V_m este volumul miezului magnetic al nanoparticulei (asociat cu D_m) și H_C este câmpul coercitiv.

Pentru magnetizarea TRM este valabilă următoarea ecuație [91]:

$$KV_m(T, H) = k_B T \ln \frac{t_m}{\tau_0} \quad (5.14)$$

unde τ_0 este timpul de relaxare microscopic (de obicei având valoarea de 10^{-9} sec), k_B este constanta lui Boltzmann și t este timpul de relaxare necesar trecerii barierei, de obicei este considerat ca și egal cu timpul de măsurătoare t_m . t_m are valori tipice care variază între 10 sec și 100 sec, iar valorile $\ln(t_m/\tau_0)$ variază între 23 – 27.

Derivata TRM în funcție de temperatura este proporțională cu distribuția barierelor de energie ale nanoparticulelor magnetice. Derivatele diferenței $M_{FC} - M_{ZFC}$ în funcție de temperatură pot fi exprimate printr-o funcție descrisă în Ec. (5.15) [95]:

$$\frac{\partial(M_{FC} - M_{ZFC})}{\partial T} = -\frac{M_S^2 k_B H}{3K^2} \frac{\ln^2 t_m / \tau_0}{(1 - H/H_C)^\alpha} V_m(T, 0) f(V_m(T, 0)) \quad (5.15)$$

În Fig. 5.16 (a) și (b) sunt prezentate distribuțiile barierelor de energie pentru probele *PPy-F1*, *PPy-F2* și respectiv *PPy-F3*, *PPy-F4*. Se observă o distribuție cu două maxime, la fel ca și cele calculate din imaginile TEM ale ferofluidului *DBS+DBS*. Distribuțiile barierelor de energie din Fig. 5.16 sunt corelate (Ec. 5.13) cu volumul miezului magnetic V_m (D_m). Dacă distribuția este considerată lognormală, în cazul TRM, produsul $V_m f(V_m)$ poate fi calculat din parametri rezultați din fitarea curbelor de magnetizare $M(H)$, prezentate în Tabelul 5.1. Comparând maximul produsului $V_m f(V_m)$ cu maximele curbei din Fig. 5.16(a) – (b) și folosind Ec. (5.14) se pot calcula valorile efective ale constantelor de anizotropie axială K_{eff} . Valorile calculate pentru constanta de anizotropie K_{eff} sunt prezentate în Tabelul 5.1. Calculele au putut fi efectuate deoarece temperaturile corespunzătoare pozițiilor maximelor distribuției barierelor de energie date de Ec. (5.15), nu depind de factorii de dispersie σ corespunzători fiecărei distribuții [96].

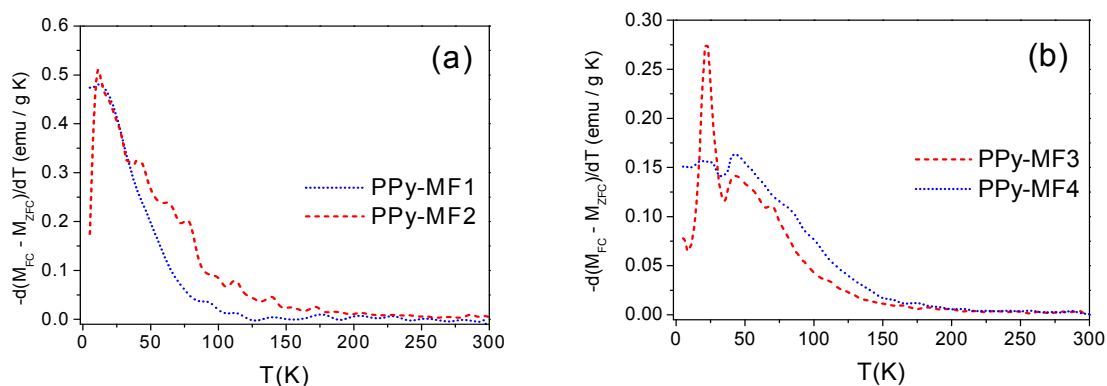


Fig. 5.16. Dependența în funcție de temperatură a derivatei $-M_{TRM}$ pentru probele de nanocompozite cu PPy:
 (a) preparate cu $Fe_3O_4/MA+DBS$ și $Fe_3O_4/LA+DBS$,
 (b) preparate cu $Fe_3O_4/DBS+DBS$.

Magnetizările la saturație M_S pentru compozitele realizate prin uscarea celor trei ferofluide se situează în jurul valorii de 65 emu/g de Fe_3O_4 în concordanță cu valorile magnetitei nanometrice raportate în literatură [83-90]. Magnetizarea de saturație la 300K pentru nanoparticule de magnetită cu diametrul mai mic de 100nm are valori cuprinse în intervalul $M_S = 30 - 65 \text{ emu/g}$, mai mici decât magnetizarea de saturație a magnetitei masive, $M_S^{\text{masiv}} = 92 \text{ emu/g}$. Acest fapt este în general atribuit contribuției semnificative la magnetizare a dezordinii momentelor magnetice de spin de la suprafața nanoparticulelor [85,91]. Valori mai mari pentru M_S au fost obținute pentru nanocompozitele *PPy-F1* și *PPy-F4* în comparație cu valorile obținute pentru ferofluide. Aceste rezultate arată că polimerizarea cu pirol în jurul nanoparticulelor magnetice poate induce o reducere a dezordinii spinilor de suprafață în magnetită printr-un proces de transfer de electroni.

Pentru a investiga originea creșterii semnificative a magnetizării de saturație comparativ cu valorile obținute pentru pulberile de nanofluid uscat, au fost înregistrate spectrele de absorbție în infraroșu pe intervalul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ cu ajutorul unui fotospectrometru JASCO FTIR-6100.

În Fig. 5.17 este prezentat spectrul FTIR corespunzător polimerului pur PPy dopat cu DBS și spectrele corespunzătoare probelor *PPy-F1* și *PPy-F3*. Spectrele FTIR ale nanocompozitelor conțin benzile de absorbție caracteristice atât Fe_3O_4 cât și PPy. Banda intensă de absorbție situată la aproximativ 580 cm^{-1} este caracteristică Fe_3O_4 [97,98]. Benzile caracteristice PPy apar în intervalul $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Este bine cunoscut faptul că benzile de absorbție ale PPy sunt influențate de gradul de oxidare și lungimea conjugării lanțului PPy [99]. Benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor lanțului pirolului, situate la $914, 1198$ și 1465 cm^{-1} în spectrul probei PPy, sunt deplasate semnificativ spre frecvențe mai joase în spectrele nanocompozitelor. Acest fapt indică un grad mai mare de oxidare a PPy în nanocompozite față de PPy convențional [100].

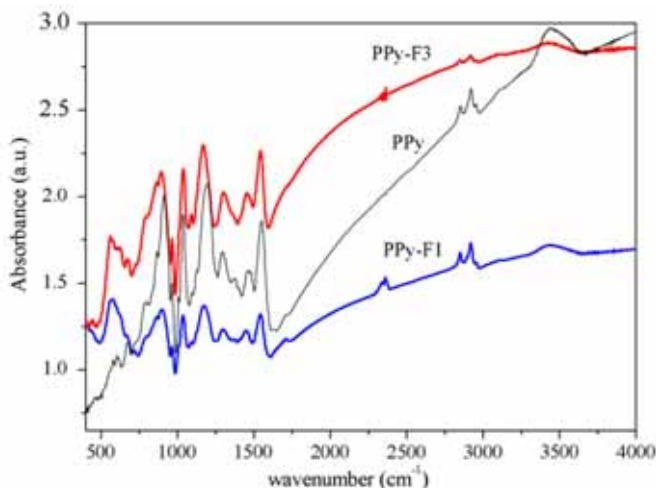


Fig. 5.17 Spectrele FTIR corespunzătoare PPy dopat cu DBS și a probelor *PPy-F1* și *PPy-F3*

O explicație calitativă a acestui nou efect al proprietăților magnetice prin acoperirea cu PPy a magnetitei poate fi dată considerând procesul de transfer de sarcină de la polimerul conductor la ionii de fier de la suprafața magnetitei. Aceasta implică electronii π delocalizați aparținând PPy conjugat care pot penetra sub suprafața nanoparticulelor de magnetită. Deoarece ne referim la ionii de fier situați în vecinătatea suprafeței va avea loc o creștere a contribuției suprafeței la momentul magnetic total al nanoparticulei acoperite cu PPy.

5.4.2. Spectrele XPS și magnetizarea ale nanocompozitelor de Fe@Au [72]

Studiile XPS ale nanoparticulelor Fe@Au arată că între miezul magnetic de Fe și coaja de Au se formează un strat intermediar amorf de oxid de Fe. Referitor la originea învelișului interior de oxizi de fier, acesta a rezultat în urma oxidării nanoparticulelor de fier înainte ca acestea să fie acoperite complet cu aur. Ținând cont de rezultatele obținute prin XPS, se poate reprezenta schematic o secțiune a unei nanoparticule, Fig. 5.19.

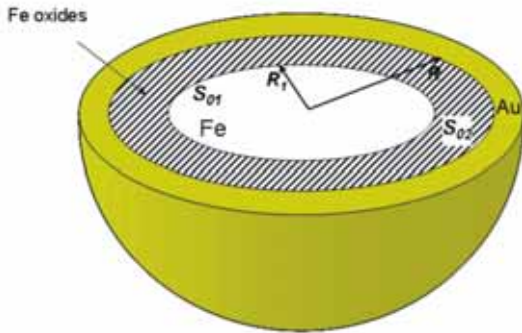


Fig. 5.19. Structura core-shell a unei nanoparticule Fe@Au secționată. Miezul de Fe⁽⁰⁾ este înconjurat de un strat de oxizi de Fe având o coajă de Au

Fierul oxidat poate fi considerat ca o fază dezordonată de amestec de FeO și Fe₂O₃ [102] deoarece prin XRD nu se observă oxizi ordonați.

Se poate considera că după un timp îndelungat de corodare cu ioni de argon, datorită poziționării spațiale aleatoare a nanoparticulelor, structura medie a unei nanoparticule secționată poate fi considerată ca și în Fig. 5.19.

Tabelul 5.3. Compoziția probelor în procente masice și molare, calculată din datele XPS

Proba	Fe ⁽⁰⁾		oxid de Fe		Au		CTAB	
	wt%	molar%	wt%	molar%	wt%	molar%	wt%	molar%
FA1	21.83	58.28	57.70	26.92	18.50	13.99	1.97	0.81
FA2	22.22	60.40	58.36	27.72	10.70	8.24	8.72	3.64
FA3	28.47	68.05	59.39	25.40	6.81	4.6	5.33	1.95

Valorile calculate a concentrației masice și molare a probelor investigate sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Curbele de magnetizare în funcție de câmpul magnetic aplicat $M = f(H)$ pentru probele Fe@Au sunt prezentate în Fig. 5.20. Valorile experimentale ale magnetizării au fost normalizate prin împărțire la conținutul de material magnetic, din Tabelul 5.3. În acest fel se pot compara proprietățile magnetice ale probelor studiate. Se observă că magnetizările nu prezintă histerezis, prezentând un comportament tipic superparamagnetic.

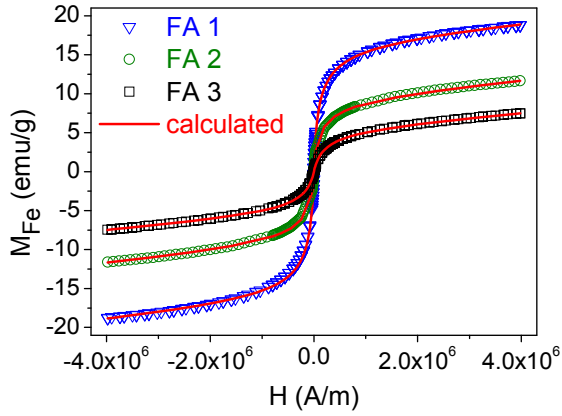


Fig. 5.20. Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat, la temperatura camerei, corespunzătoare probelor FA1, FA2 și respectiv FA3. Magnetizarea absolută este calculată în funcție de conținutul de Fe specific fiecărei probe. Linia continuă reprezintă cea mai bună fitare folosind Ec. (5.12)

Tabelul 5.4. Diametrul caracteristic $D_0^{(m)}$, dispersia σ_m și magnetizarea la saturație M_S calculate pentru miezul magnetic corespunzătoare fiecărei probe. Ultima coloană prezintă valorile constantei de anizotropie efectivă K_{eff} calculate combinând parametri de fitare a dependențelor $M(H)$ cu analiza $M(T)$ în regim ZFC-FC

Proba	$D_0^{(m)}$ (nm)	σ_m	M_S (emu/g _(proba))	K_{eff} (10^5 J/m ³)
FA1	2.7	0.26	17.2	9.05
FA2	4.84	0.46	9.7	2.23
FA3	4.5	0.49	5.5	2.25
	6.6	0.39		5.24

Diametrul magnetic mediu $D_0^{(m)}$ al miezului ordonat magnetic de Fe diferă de diametrul fizic al miezului din interiorul coajei de Au. Acest lucru este datorat, în cazul nostru, de o interfață de straturi dezordonate magnetic dintre miezul de Fe și coaja interioară de oxizi de fier [85,92-94].

Curbele de magnetizare $M(H)$ au fost fitate cu Ec. (5.12). Calculele au fost efectuate după metoda descrisă în referințele [1,67]. În cazul specific al probei FA1, din Tabelul 5.4, două distribuții suprapuse au fost folosite pentru calcule [67]. Rezultatele celei mai bune fitări pentru fiecare probă sunt prezentate în Fig. 5.20 prin liniile continue. Parametrii de fitare pentru probele Fe@Au sunt dați în Tabelul 5.4. După cum se observă, mergând de la proba FA1 la FA3, diametrul mediu magnetic crește pe când magnetizarea de saturație scade. Acest fapt se datorează creșterii volumului mediu al nanoparticulei, prin dispersia distribuției un număr mare de particule sunt blocate chiar și la temperatura camerei.

Dependența magnetizării în funcție de temperatură în regim ZFC-FC pentru probele Fe@Au este prezentată în Fig. 5.21. Forma curbelor este tipică particulelor superparamagnetice.

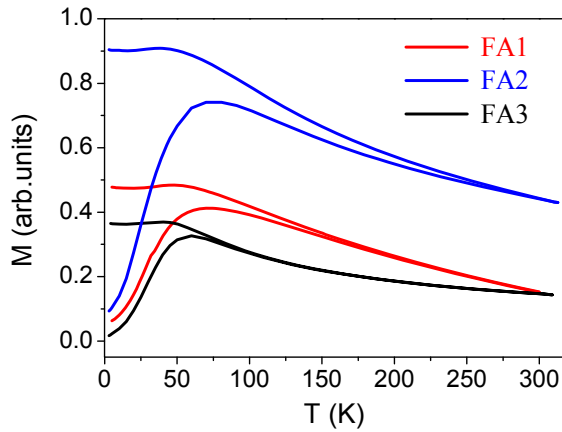


Fig. 5.21. Magnetizarea în funcție de temperatură în condiții de răcire în câmp nul (ZFC) și răcire în câmp diferit de zero (FC) corespunzătoare probelor FA1, FA2 și FA3. Câmpul magnetic aplicat a fost 100 Oe.

În Fig. 5.22 sunt prezentate distribuțiile barierelor de energie, deduse din derivata cu temperatura a magnetizării termoremanente TRM pentru nanoparticulele Fe@Au investigate.

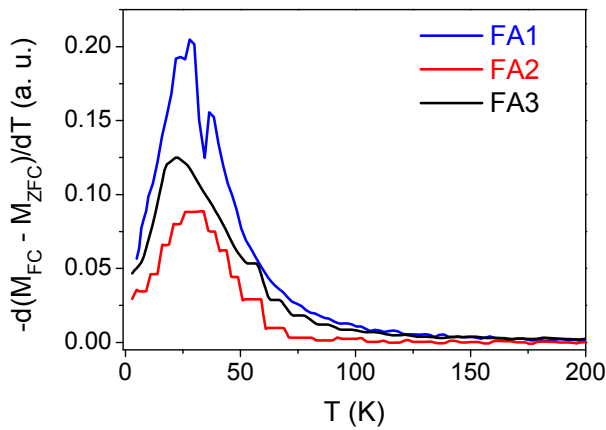


Fig. 5.22. Derivata după T a magnetizării termoremanente în funcție de temperatură corespunzătoare probelor Fe@Au. Proba FA1 prezintă două maxime situate la $T=26\text{K}$ și $T=37\text{K}$. În cazul probelor FA2 și FA3 maximele sunt situate la 30K și respectiv 22K.

De menționat faptul că pentru particule nanometrice nu există o corespondență liniară între temperaturile de deblocare și volumele miezurilor ordonate magnetic. În Ec. (5.14) densitatea de anizotropie K nu este o constantă și trebuie tratată ca o valoare efectivă $K_{eff}=K_0+CK_S$, unde K_0 reprezintă contribuția volumică axială, K_S reprezintă contribuția densității de suprafață și C este o constantă specifică unei anumite nanoparticule [104]. La scala nanometrică anizotropia de suprafață K_S reprezintă o contribuție importantă, fiind dependentă de dimensiunile nanoparticulei. Valorile calculate ale K_{eff} , urmând referința [67], pentru care s-a folosit $\ln(t_m/\tau_0)=26$ sunt date în Tabelul 5.4. De obicei ecuația $K_{eff}=K_0+CK_S$ poate fi exprimată:

$$K_{eff} = K_0 + \frac{6}{D_0^{(m)}} K_S \quad (5.16)$$

În Fig. 5.23 este prezentată dependența K_{eff} de $6/D_0^{(m)}$ folosind datele din Tabelul 5.4. Dependența de diametru este în concordanță cu Ec. (5.16) iar panta dreptei reprezintă contribuția de suprafață $K_S=0.66 \times 10^{-3} \text{ J/m}^3$. Pentru proba FA1 au fost considerate două seturi de valori corespunzătoare celor două distribuții suprapuse. Se observă că intersecția dreptei cu axa K_{eff} este negativă, iar valoarea absolută este $|K_0|=5.96 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. De remarcat faptul că valoarea găsită este cu un ordin de mărime mai mare decât valoarea obișnuită magnetocristalină.

Valoarea extrapolată $|K_0|$ pare să nu prezinte o semnificație fizică decât semnul invers relativ la K_S . Anizotropia de formă și stres la interfețele fier-oxizi de fier-aur par să fie opuse anizotropiei de câmp cristalin, indicând o posibilă rotire a axei de ușoară magnetizare.

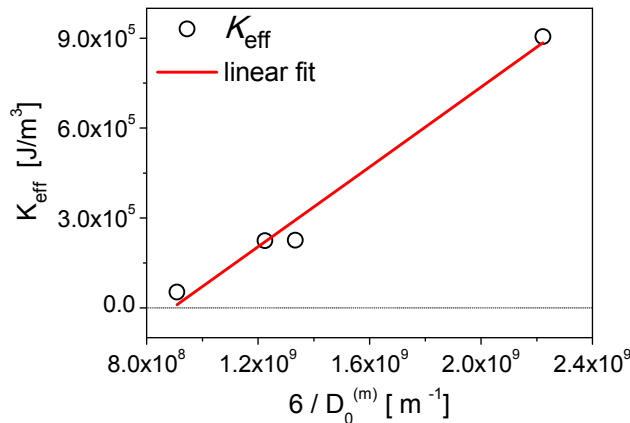


Fig. 5.23. Constanta de anizotropie efectivă K_{eff} în funcție de $6/D_0^{(m)}$. Din Ec. (5.16) panta fitării liniare reprezintă contribuția suprafeței la K_{eff}

5.4.3. Magnetizarea $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3@Au$ [73]

În Fig. 5.24 este prezentată o comparație între curbele de magnetizare în funcție de câmpul magnetic aplicat $M=f(H)$ corespunzătoare nanoparticulelor LSMO precum și probelor LSMO@Au. Valorile experimentale ale magnetizării, pentru toate probele, au fost normalizate prin împărțirea la cantitatea de material magnetic, din Tabelul 3.3. Valorile tipice ale magnetizării de saturație ale manganitului dopat cu Sr, la temperatura camerei, sunt de ordinul 40-65 emu/g [105,106]. Curbele $M=f(H)$ prezintă histerezis, indicând un comportament superparamagnetic. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare după Ec. (5.12)

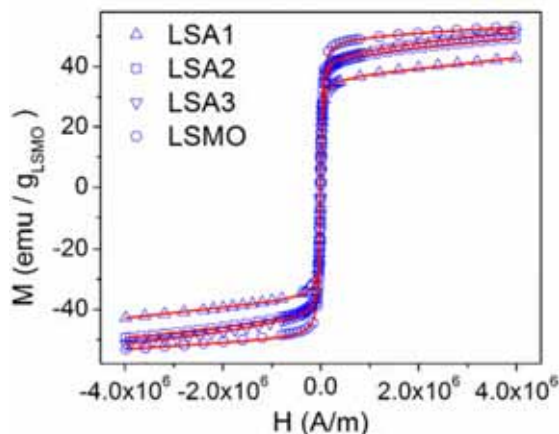


Fig. 5.24. Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat, la temperatura camerei, pentru probele LSMO și LSA1-LSA3. Liniile continue reprezintă cea mai bună fitare a magnetizării folosind Ec. (5.12)

Calcululele au fost efectuate urmând metoda prezentată în referința [67]. Valorile calculate sunt prezentate în Tabelul 5.5. Comparând parametri distribuției diametrelor magnetice D_{0m} și σ_m cu D_0 și σ , determinate din analiza imaginilor TEM, se observă că diametrele calculate sunt de două ori mai mari decât cele reale, observate din TEM. Acest fapt reprezintă o indicație că nanoparticulele sunt aglomerate în

clusteri datorită interacțiunilor magnetice dipol-dipol. Fiecare nanoparticulă aparent are un dimetru magnetic mult mai mare ca și cel real.

Tabelul 5.5. Diametrele magnetice caracteristice D_{0m} , dispersia σ_m și magnetizarea la saturație M_S calculate pentru măsurile magnetice ale nanoparticulelor de LSMO și respectiv pentru cele trei sisteme core-shell LSA

Proba	D_{0m}	σ_m	M_S (emu/g de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$)
LSMO	9.9	0.175	49.4
LSA1	9.7	0.31	36.2
LSA2	10.4	0.20	42.5
LSA3	10.1	0.18	44.0

Magnetizarea în funcție de temperatură în regim ZFC-FC pentru nanoparticulele goale de LSMO și pentru nanoparticulele acoperite cu aur din probele LSA1-LSA3 sunt prezentate Fig. 5.25. Se observă de asemenea un comportament superparamagnetic.

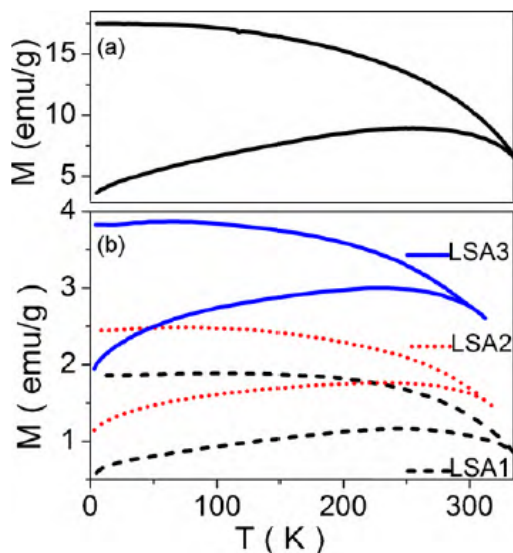


Fig. 5.25. Magnetizarea în funcție de temperatură în regim de răcire în câmp nul (ZFC) și răcire în câmp diferit de zero (FC) pentru nanoparticulele goale de LSMO (a) și pentru nanoparticulele acoperite cu aur din probele LSA1-LSA3 (b). Câmpul magnetic aplicat a fost 100 Oe.

În Fig. 5.26 sunt prezentate distribuțiile barierelor de energie, calculate din derivata cu temperatura a magnetizării TRM pentru nanoparticulele LSMO împreună cu probele LSA. Se observă două sau mai multe picuri ale distribuției în funcție de proporția de Au folosită. În cazul probei LSA1, cu cea mai mare cantitate de Au, picurile sunt mai puțin evidente.

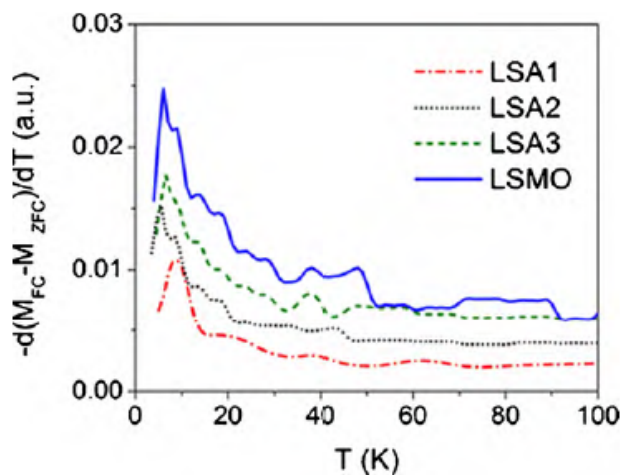


Fig. 5.26. Distribuțiile barierelor de energie, deduse din derivata cu temperatura a TRM pentru probele LSMO și LSA1-LSA3

După cum am mai menționat, diferența dintre diametrele magnetice calculate și cele reale observate din TEM reprezintă formarea de clusteri de diferite dimensiuni, cel mai probabil datorită interacțiunilor dipol-dipol între nanoparticulele învecinate. A fost arătat că interacțiunile interparticule influențează înălțimea barierei energiei de potențial și afectează temperatura de blocare a nanoparticulelor [108-110]. Așadar, înălțimea totală medie a barierei de energie este dată de contribuția anizotropiei și interacțiunile dipolare, Ec. (5.17) [108-110]:

$$\langle \Delta E_{tot} \rangle = KV_0 + \langle n_1 \rangle Y_1 L \left(\frac{Y_1}{k_B T} \right) \quad (5.17)$$

unde $Y_1 = (M_S V_0)^2 \langle (3 \cos^2 \Psi_1 - 1) \rangle / \langle d_1^3 \rangle$, L este funcția Langevin, M_S este magnetizarea de saturație, V_0 este volumul mediu al nanoparticulelor, d_1 și Ψ_1 reprezintă poziția primilor vecini, $\langle d_1 \rangle$ este distanța medie interparticule, $\langle n_1 \rangle$ este numărul mediu al celor mai apropiați vecini care interacționează.

În cazul interacțiunilor slabe funcția $L(x)$ poate fi aproximată cu $L(x) = x/3$ ($x < 1$), iar înălțimea medie a barierei de energie devine [108]:

$$\langle \Delta E_{tot} \rangle = KV_m + \langle n_1 \rangle \frac{Y_1^2}{3k_B T} \quad (5.18)$$

În cazul interacțiunilor puternice funcția Langevin este $L(x) = 1 - 1/x$ cu $x \geq 2$, iar Ec. (5.17) devine:

$$\langle \Delta E_{tot} \rangle = KV_m + \langle n_1 \rangle Y_1 - \langle n_1 \rangle k_B T \quad (5.19)$$

Dependența de temperatură a $\langle \Delta E_{tot} \rangle$ a fost făcută prin integrarea distribuțiilor barierei de energie peste stările blocate, într-un mod similar ca și Ec. 2.31 unde temperatura apare în limita de jos a integralei.

$$M_{TRM}(T) = \frac{M_S^2 H}{3k_B} \int_{V_b(T,0)}^{\infty} \frac{f(V)V^2}{T_b(V,H)} dV \quad (2.31)$$

Interacțiunea dipolară acționează în sensul creșterii barierei de energie, crescând temperatura de deblocare. Prin comparație cu cazul în care nu există interacțiuni, pe măsură ce temperatura crește, ca și o consecință a interacțiunilor dipol-dipol, apariția procesului de deblocare a nanoparticulelor este încetinită [108]. Interacțiunile dipol-dipol devin mai puțin importante pentru nanoparticulele deja deblocate, unde magnetizarea este influențată puternic de fluctuațiile termice. În Fig. 5.27 sunt prezentate valorile calculate ale $\langle \Delta E_{tot} \rangle$ în funcție de temperatură pentru nanoparticulele LSMO împreună cu nanoparticulele LSMO acoperite cu Au. Dependența liniară cu panta negativă, dată de Ec. (5.19), indică faptul că sunt prezente interacțiuni puternice dipol-dipol între nanoparticulele blocate. În Ec. 5.19 valoarea absolută a pantei este proporțională cu numărul mediu al vecinilor apropiați care interacționează $\langle n_1 \rangle$. Așadar, interacțiuni slabe (valori mai mici ale $\langle n_1 \rangle$) sunt prezente în cazul probei LSA1, care are o coajă mai groasă în comparație cu nanoparticulele LSMO neacoperite.

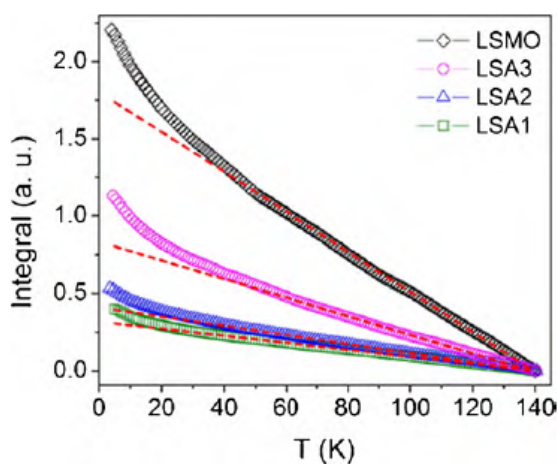


Fig. 5.27. Dependențele de temperatură ale înălțimilor medii ale barierelor de energie corespunzătoare probelor LSMO și LSA1-LSA3. Se observă că o dată cu creșterea cantității de Au (mergând de la LSMO la LSA1) panta părții liniare scade cu numărul de particule agregate cu interacțiuni dipol-dipol

5.4.4. Spectrele XPS, magnetizarea și spectrele XANES ale nanocompozitelor de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@\text{PPy}$ [77]

Concentrațiile masice de LSMO, PPy și acid oleic determinate din datele XPS sunt prezentate în Tabelul 5.6.

Magnetizările de saturație sunt prezentate în ultima coloană a Tabelului 5.6, acestea au fost raportate la conținutul de LSMO din probă.

Tabelul 5.6. Concentrațiile masice de manganit, polimer și acid oleic determinate din XPS. Ultima coloană prezintă magnetizarea de saturație normată la cantitatea de manganit din probă

Proba	LSMO wt%	PPy wt%	acid oleic wt%	M_s (emu/g _{LSMO})
LSMO	-	-	-	55.67
#1	82.8	14.3	2.9	68.21
#1'	84.0	16.0	-	65.53
#2	69.5	27.5	3	66.41
#2'	43.7	56.3	-	86.13
#3	47.7	39.8	12.5	68.10
#4	22.2	68.3	9.5	132.08

Curbele de magnetizare înregistrate la temperatura camerei corespunzătoare nanoparticulelor de LSMO împreună cu nanocompozitele LSMO@PPy sunt prezentate în Fig. 5.29. Cum era de așteptat, magnetizarea diferitelor combinații de LSMO cu PPy împreună cu nanoparticulele de LSMO acoperite sau nu cu acid oleic (cu rol de surfactant) nu prezintă histerezis magnetic, acest comportament fiind tipic superparamagnetic [82]. Dependențele magnetizării în regim ZFC-FC pentru nanoparticulele de LSMO și pentru nanocompozite sunt prezentate în Fig. 5.30. De asemenea forma curbelor este tipică comportamentului superparamagnetic.

După cum se observă în Fig. 5.29 valorile magnetizărilor de saturație corespunzătoare nanocompozitelor LSMO@PPy sunt mai mari decât în cazul nanoparticulelor goale de LSMO. Efectul acoperirii nanoparticulelor cu PPy sau efectul

combinat de surfactant și PPy produce o creștere a magnetizării de saturație pentru toate probele în comparație cu nanoparticulele de LSMO. Această creștere a magnetizării a fost raportată în cazul acoperirii cu acid oleic și PPy a nanoparticulelor de magnetită [67-69]. Se pare că atașarea de molecule organice la suprafața nanoparticulelor magnetice poate induce o reducere a dezordinii spinilor de suprafață, rezultând o creștere a magnetizării, ca și în cazul magnetitei acoperite cu polipirol.

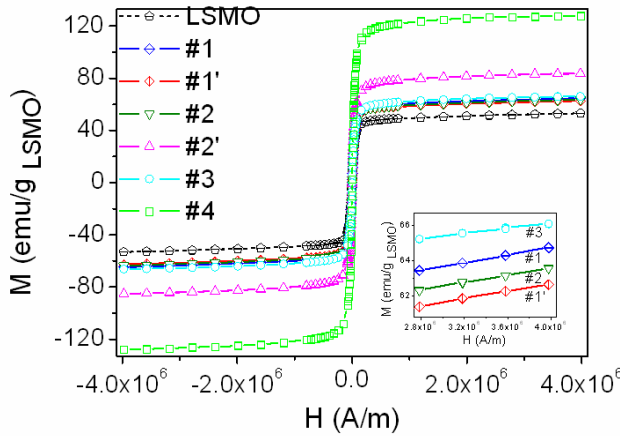


Fig. 5.29 Curbele de magnetizare ale nanocompozitelor de LSMO@PPy în funcție de câmpul magnetic aplicat, la temperatura camerei. Magnetizările au fost raportate la conținutul de manganit din probă. În figura inserată este prezentat graficul mărit în zona de saturație pentru a putea compara probele #1, #1', #2 și #3

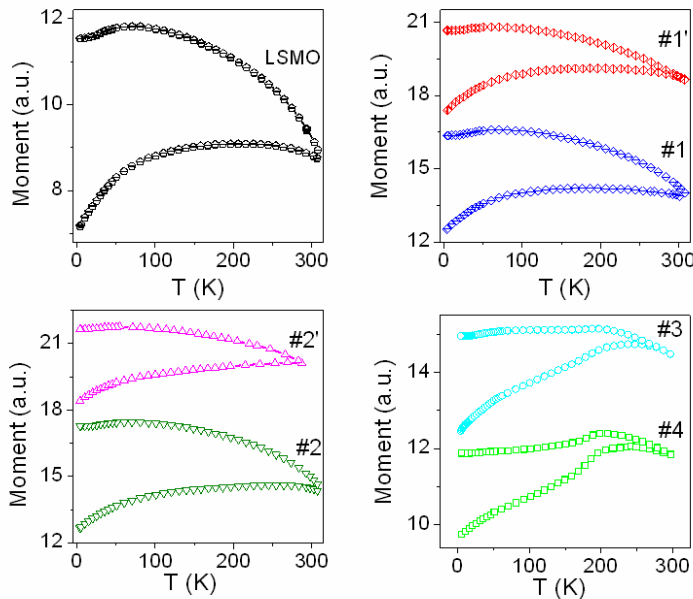


Fig. 5.30. Magnetizarea în funcție de temperatură în condiții ZFC-FC corespunzătoare nanoparticulelor goale de LSMO și nanocompozitelor LSMO@PPy. Câmpul magnetic aplicat a fost 100 Oe.

Pentru a verifica transferul de sarcină de la polimer la nanoparticula de LSMO s-au efectuat măsurători XANES. Muchiile Mn-K și La-L_{III} au fost investigate pentru proba LSMO@PPy #2 în comparație cu nanoparticulele LSMO goale. În Fig. 5.31 sunt prezentate rezultatele XANES pentru muchia Mn-K. Nu se observă nici o deplasare chimică corespunzătoare tranziției de la 1s la stările finale ale simetriei *p* dintre LSMO și LSMO@PPy. Aceasta înseamnă că densitatea de stări a simetriei *p* nu este afectată de absorbția polimerului. Contrar, prin absorbția polimerului se observă o deplasare spre roșu de aproximativ 1eV pentru punctul de inflexiune al picului pre-edge. Această deplasare este de obicei atribuită tranziției cvadripolare de la stările 1s la 3*d* și tranzițiile de dipol de la 1s la stările finale 3*d* hibridizate cu 4*p* [113-115].

De remarcat faptul că picul pre-edge crește cu absorbția polimerului. Raportul dintre picurile pre-edge este 1.32 ± 0.05 prin compararea intensităților absolute, sau

1.28 ± 0.03 prin compararea ariilor. Dacă pentru stările LSMO este considerat un amestec inițial de $(0.67) \text{Mn}^{3+} + (0.33) \text{Mn}^{4+}$, se obține un număr mediu de goluri $3d$ de 6.33 electroni per atom de Mn. Creșterea cu factorii specificați mai sus implică o depopulare a stărilor Mn $3d$ astfel că numărul de goluri $3d$ devine aproximativ 8. Configurația $4s_0 3d_2$ corespunzătoare Mn^{5+} poate fi exclusă. Așadar, se pot propune două posibilități:

(i) formarea de Mn^{4+} suplimentar cu configurația $3d^3$ (se poate explica o creștere a picului pre-edge cu un factor de 7/6), împreună cu o modificare importantă a elementului matricii de tranziție care este indusă de micșorarea orbitală pe lângă ioni de Mn absorbânți. Acest efect conduce la o creștere a suprapunerii dintre starea $1s$ și starea finală $3d4p$;

(ii) formarea de Mn^{4+} suplimentar, dar cu configurația electronică $4s^1 3d^2$, adică transferul unui electron de la Mn $3d$ la Mn $4s$ prin absorbția de polimer.

Prima ipoteză este mult mai plauzibilă deoarece poate fi corelată cu creșterea magnetizării prin creșterea interacțiunilor de dublu-schimb între pozițiile manganului de la suprafața nanoparticulelor acoperite cu PPy. Electronii π delocalizați ai lanțului PPy pot ocupa vacanțele de oxigen de la suprafața nanoparticulei de LSMO. De fapt vacanțele de oxigen de la suprafața nanoparticulei suprimă dublu-schimbul dintre ionii de Mn, fapt ce determină producerea de stări cu spini dezordonați necorelați magnetic și ca rezultat magnetizarea este redusă. Transferul densităților de stări la vacanțele de oxigen restabilește interacțiunea de dublu-schimb în banda ocupată e_g , și în consecință crește magnetizarea totală cu câteva contribuții ale straturilor dezordonate de la suprafață. Acest efect este susținut și de creșterea a intensității "white peak" în spectrele XANES La-L_{III} observată în cazul nanocompozitelor de LSMO@PPy în comparație cu nanoparticulele de LSMO. Efectul este atribuit creșterii gradului de oxidare a ionilor de La determinată de densitatea de stări a electronilor π , existenți la vacanțele de oxigen.

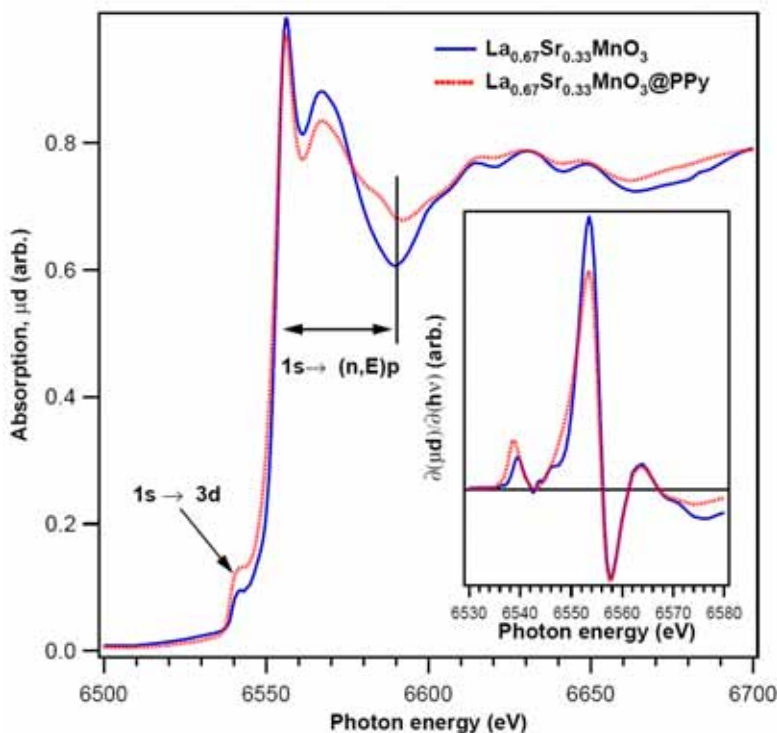


Fig. 5.31. Spectrele XANES Mn K-edge. In figura inserată este prezentată derivata spectrului, efectuată pentru a putea observa eventualele deplasări chimice ale muchiei de absorbție.

Cap. VI Concluzii

6.1. Sistemul $Fe_3O_4@PPy$

Nanocompozitele $Fe_3O_4@PPy$ au fost obținute prin polimerizarea pirolului în prezența nanofluidului magnetic pe bază de apă. Natura surfactantului (LA+DBS, MA+DBS, DBS+DBS) influențează distribuția după dimensiuni a nanoparticulelor magnetice în nanofluid și grosimea stratului de PPy care acoperă aceste nanoparticule în nanocompozit. Din punct de vedere al sintezei, raportul fluidul magnetic/pirol și temperatura de polimerizare sunt parametri relevanți de sinteză care permit ajustarea proprietăților magnetice ale nanocompozitelor.

Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru nanocompozitele studiate prezintă valori foarte mici ale câmpului coercitiv, ceea ce indică un comportament superparamagnetic. Dependențele ZFC și FC ale magnetizării în funcție de temperatură evidențiază de asemenea comportamentul superparamagnetic al nanocompozitelor.

Acoperirea cu PPy a produs o creștere semnificativă a magnetizării de saturație comparativ cu valorile obținute pentru pulberile de nanofluid uscat. O explicație calitativă a acestui nou efect poate fi dată considerând procesul de transfer de sarcină de la polimerul conductor la ionii de fier de la suprafața magnetitei. Aceasta implică electronii π delocalizați aparținând PPy conjugat care pot penetra sub suprafața nanoparticulelor de magnetită.

Polimerizarea ușoară a PPy în dispersii stabile de nanoparticule magnetice reprezintă o strategie promițătoare pentru obținerea nanocompozitelor cu proprietăți magnetice controlabile. Nanoparticulele magnetice core-shell cu polipirol pot fi funcționalizate sau biofuncționalizate prin atașarea unor grupări moleculare specifice la lanțurile polimerice, oferind aplicații promițătoare.

6.2. Sistemul $Fe@Au$

Nanoparticulele core-shell $Fe@Au$ au fost obținute prin metoda micelilor inverse în diferite condiții de sinteză.

Studiile XPS ale nanoparticulelor $Fe@Au$ arată că între miezul magnetic de Fe și coaja de Au se formează un strat intermediar amorf de oxid de Fe.

Printre parametrii de sinteză, raportul molar surfactant/ $HAuCl_4$ influențează puternic distribuția diametrelor nanoparticulelor și proprietățile magnetice. Cea mai îngustă distribuție a fost obținută pentru proba având cea mai mică valoare a raportului molar surfactant/ $HAuCl_4$ în timp ce cea mai mare magnetizare la saturație a fost obținută pentru proba cu cea mai mare cantitate de Au pusă în sinteză.

Distribuția dimensiunii nanoparticulelor influențează puternic valorile magnetizării. Pentru nanoparticulele cu un miez magnetic mai mare (probele FA2 și FA3), datorită procesului de blocare superparamagnetică, valorile magnetizării de

saturație sunt mai scăzute decât în cazul nanoparticulelor având un miez magnetic mai mic și înveliș de Au mai gros (proba FA1). Această remarcă este valabilă și în cazul în care distribuția diametrelor și distribuția barierelor de energie corespunzătoare prezintă mai multe picuri.

Absența în ciclului de histerezis a câmpului coercitiv cu valori semnificative este specifică comportamentului superparamagnetic pentru nanoparticulele core-shell Fe@Au. Comportamentul superparamagnetic este de asemenea observat în dependențele $M(T)$ în regim ZFC-FC. Constanta de anizotropie efectivă a nanoparticulelor Fe@Au a fost obținută folosind dependența de temperatură a magnetizării termoremanente în combinație cu datele $M(H)$. K_{eff} a nanoparticulelor core-shell de Fe@Au crește liniar cu scăderea diametrului miezului de fier $D_0^{(m)}$. Valoarea mare a contribuției de suprafață, K_S rezultând din dependența liniară a K_{eff} vs. $1/(D_0^{(m)})$ este atribuită anizotropiei de formă și stres de la interfețele fier-oxizi de fier-aur.

6.3. Sistemul $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3@Au$

Prin metoda sol-gel au fost obținute nanoparticule de manganit $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ cu diametrul mediu de 4.4nm. Prin folosirea așa numitei metode de seeding, nanoparticulele de LSMO au fost acoperite cu Au, formând nanostructuri de tip miez-coajă.

Printre nanoparticulele de LSMO se află câteva particule mari (până la 50nm), așa cum se observă din imaginile TEM. Stratul de surfactant de pe suprafața nanoparticulelor de manganit nu poate preveni aglomerarea datorită interacțiunilor dipolare.

Curbele de magnetizare în funcție de câmpul magnetic aplicat sunt tipice comportamentului superparamagnetic al nanoparticulelor LSMO@Au. Datorită interacțiunilor dipol-dipol, diametrele magnetice ale nanoparticulelor sunt aparent cel puțin de două ori mai mari decât diametrele reale observate din TEM (aici incluzând atât miezul magnetic, cât și învelișul). Această observație este susținută și prin analiza distribuțiilor barierelor de energie, calculate din dependențele ZFC și FC ale magnetizării în funcție de temperatură. Mergând de la proba LSA1 la nanoparticulele LSMO, numărul mediu al vecinilor care interacționează crește pe măsură ce grosimea învelișului de Au scade. Cum era de așteptat, prin acoperirea nanoparticulelor de LSMO cu Au se pot îmbunătăți proprietățile magnetice prin reducerea interacțiunilor magnetice de tip dipol-dipol. Prin alegerea unui grad de acoperire optim a miezului LSMO cu Au se reduce tendința de aglomerare a nanoparticulelor și se ajustează proprietățile magnetice ale sistemului.

Posibilitatea de a atașa la suprafața de Au a nanoparticulelor a unor molecule care conțin gruparea tiol, reprezintă o bună strategie de a obține heterocompozite cu proprietăți magnetice controlabile. Alte grupări funcționale pot fi adăugate ulterior în vederea unor aplicații cum ar fi: extracția magnetică, separare magnetică, biotehnologie, etc.

6.4. Sistemul $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3@PPy$

Nanocompozitele LSMO@PPy au fost obținute prin polimerizarea oxidativă a pirolului în prezența nanoparticulelor de LSMO dispersate în apă. Polimerizarea a produs niște straturi de PPy adezive în jurul nanoparticulelor magnetice, formând astfel structura core-shell evidențiată prin HRTEM.

Absența în ciclului de histerezis a câmpului coercitiv cu valori semnificative este specifică comportamentului superparamagnetic pentru nanoparticulele core-shell Fe@Au. Comportamentul superparamagnetic este de asemenea observat în dependențele $M(T)$ în regim ZFC-FC. O creștere semnificativă a magnetizării de saturație este observată la toate probele compozite în comparație cu nanoparticulele goale de LSMO. Modificarea suprafeței nanoparticulelor magnetice prin acoperirea cu PPy produce o reducere a gradului de dezordine a momentelor magnetice din straturile superficiale ale nanoparticulelor. Așadar din punctul de vedere al sintezei polimerizarea pirolului este o metodă de sinteză relevantă ce permite ajustarea proprietăților magnetice ale nanocompozitelor de LSMO.

Rezultatele noastre evidențiază faptul că pentru prima dată că o creștere a magnetizării poate fi obținută în cazul nanoparticulelor de manganit prin acoperire cu PPy. Acest fapt se datorează unui transfer de sarcină de la stările π ale polimerului la vacanțele de oxigen de la suprafața nanoparticulelor.

Bibliografie selectată

- [1] O. Pana, C. M. Teodorescu O. Chauvet, C. Payen, D. Macovei, R. Turcu, M.L. Soran, N. Aldea, Surf. Sci., 601, 4352(2007)
- [2] J. Chatterjee, Y. Haik, C. J. Chen, J. Magn. Magn. Mater. 246, 382(2002)
- [3] F. M. Mulder, R. C. Thiel, K. H. J. Buschow, J. Alloys Compd. 223, 127(1995)
- [4] L. Néel, Ann. Geophys. 99, 5(1949)
- [15] Jeffrey Pyun, Polymer Reviews, 47 (2007), 231
- [61] R.D. Sanchez, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela, M.T. Causa, M. Tovar, S.B. Oseroff, Appl. Phys. Lett. 68 (1) (1996)
- [62] J. Mahia, C. Vazquez-Vazquez, J. Mira, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, T.E. Jones, S.B. Oseroff, J. Appl. Phys. 75 (10) (1994)
- [63] Y.H. Huang, Z.G. Xu, C.H. Yan, Z.M. Wang, T. Zhu, C.S. Liao, S. Gao, G.X. Xu, Solid State Commun. 114, 43-47 (2000)
- [64] Y.H. Huang, C.H. Yan, Z.M. Wang, C.S. Liao, G.H. Xu, Solid State Commun. 118, 541-546 (2001)
- [67] Turcu R, Pana O, Nan A, Craciunescu I, Chauvet O, Payen C (2008) J Phys D Appl Phys 41:245002.1– 245002.9
- [68] R. Turcu, A. Nan, O. Pana, I. Craciunescu, **C. Leostean**, I. Bratu, S. Macavei
“Comparative study of smart composites based on magnetic nanoparticles and stimuli responsive polymers“ ECNP-2009-Paris
- [69] R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, O. Pana, C. Falub, **C. Leostean**, S. Macavei, L. Vekas,
”Functionalized polymer based magnetic nanostructures”, NANOTECH INSIGHT 2009, Barcelona
- [72] **C. Leostean**, O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran, S. Macavei, O. Chauvet, C. Payen,
“Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions”
J. Nanopart. Res., published 2011, on line first, DOI 10.1007/s11051-011-0313-3
- [73] Pana O, Turcu R, Soran ML, **Leostean C**, Gautron E, Payen C, Chauvet O (2010) Synth Met 160:1692–1698.
- [77] O Pana, N Gheorghe, ML Soran, **C Leostean**, S Macavei, E Gautron, CM Teodorescu, O Chauvet, “Interface charge transfer in polypyrrole coated perovskite manganite magnetic nanoparticles” NANO2010-Rome
- [82] Jacobs I S and Bean C P 1963 *Magnetism* vol 3, ed G T Rado and H Suhl (New York: Academic) p 271
- [83] Batle X and Labarta A 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 R15
- [84] Tronc E *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* 200 552
- [85] Blanco-Mantecón M and O’Grady K 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* 296 124
- [86] Guardia P, Batlle-Brugal B, Roca A G, Iglesias O, Morales M P, Serna C J, Labarta A and Batlle X 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* 316 e756

- [87] Del Bianco L, Fiorani D, Testa A M, Bonetti E, Savini L and Signoretti S 2008 *Phys. Rev. B* 66 174418
- [88] Dormann J L, D’Orazio F, Lucari F, Tronc E, Prene P, Jolivet J P, Fiorani D, Cherkaoui R and Nogues M 1996 *Phys. Rev. B* 53 14291
- [89] Martinez B, Obradors X, Balcells L, Rouanet A and Monty C 1998 *Phys. Rev. Lett.* 80 181
- [90] Vargas J M, Socolovsky L M, Knobel M and Zanchet D 2005 *Nanotechnology* 16 S285–90
- [91] Goya G F, Berquo T S, Fonseca F C and Morales M P 2003 *J. Appl. Phys.* 94 3520
- [92] Chantrell R W, Popplewell J and Charles S W 1978 *IEEE Trans. Magn.* 14 975
- [93] Leslie-Pelecky D L and Rieke R D 1996 *Chem. Mater.* 8 1770
- [94] Rasa M 2000 *Eur. Phys. J. E* 2 265
- [95] Sappey R, Vincent E, Hadacek N, Chaput F, Boilot JP, Zins D (1997) *Phys Rev B* 56:14551–14559.
- [96] Néel L 1949 *C.R. Acad. Sci., Paris* 228 664
- [97] Street G B 1986 *Handbook of Conducting Polymers* vol 1, ed T A Skotheim (New York: Dekker) pp 279
- [98] Bentley F F, Smithson L D and Rozek A L 1968 *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm⁻¹* (New York: Interscience/Wiley) p 1528
- [99] Zerbi G, Gussoni M and Castiglioni C 1991 *Conjugated Polymers* ed J L Bredas and R Silbey (Dordrecht: Kluwer) pp 435–507
- [100] Davidson R G and Turner T G 1995 *Synth. Met.* 72 121
- [101] Mills P, Sullivan JL (1983) *J Phys D Appl Phys* 16:723–732
- [102] Wang C, Baer DR, Amonette JE, Engelhard MH, Antony J, Qiang Y (2009) *J Am Chem Soc* 131:8824–8832
- [104] Gangopadhyay S, Hadjipanayis GC, Dale B, Sorensen CM, Klabunde KJ, Papaefthymiou V, Kostikas A (1992) *Phys Rev B* 45:9778–9787.
- [105] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, *Phys. Rev. B*60(1999)2998.
- [106] M.P. Gutiérrez, J.H. Olivares, I. Betancourt, F. Morales, *J.Mater.Res.*24(2009) 1585.
- [108] M. El-Hilo, K. O’Grady, R.W. Chantrell, *J. Magn. Mater.*114(1992)295.
- [109] S. Shtrikman, E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* 85(1981)467.
- [110] J.L. Dormann, L. Bessasis, D. Fiorani, *J. Phys. C* 21(1988)2015.
- [113] Ghigna P, Carollo A, Flor G, Malavasi L, G Subias (2005) *J Phys Chem B* 109 4365-4372
- [114] Bridges F, Booth CH, Anderson M, Kwei GH, Neumeier JJ, Snyder J, Mitchell J, Gardner JS, Brosha E (2001) *Phys Rev B* 63 214405.
- [115] Subías G, García J, Proietti MG, Blasco J (1997) *Phys Rev B* 56 8183.

Notă: numerotarea referințelor bibliografice s-a făcut ținând cont de numerotarea din teza de doctorat

Listă articole publicate:

- C. Leostean**, O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran, S. Macavei, O. Chauvet, C. Payen,
“*Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions*”
J. Nanopart. Res., published 2011, on line first, DOI 10.1007/s11051-011-0313-3
- O. Pana, R. Turcu, M.L. Soran, **C. Leostean**, E. Gautron, C. Payen, O. Chauvet,
“*Synthesis and characterization of the core-shell Au covered LSMO manganite magnetic nanoparticles*”
2010 Synthetic Metals 160 (15-16), pp. 1692-1698
- A. Nan, R. Turcu, I. Bratu, **C. Leostean**, O. Chauvet, E. Gautron, J. Liebscher,
“*Novel magnetic core-shell Fe₃O₄ polypyrrole nanoparticles functionalized by peptides or albumin*”
2010 Arkivoc 2010 (10), pp. 185-198
- R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, **C. Leostean**, S. Macavei, A. Taculescu, O. Marinica, C. Daia, L. Vekas,
“*Synthesis and characterization of magnetically controllable nanostructures using different polymers*”
2010 AIP Conference Proceedings 1311, pp. 20-27
- O. Pana, R. Turcu, M.L. Soran, S. Macavei, **C. Leostean**,
“*Synthesis and characterization of LSMO nanoparticles covered with Au having a core-shell structure*”
2009 Journal of Physics: Conference Series 182 (1), art. no. 012071
- R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, O. Pana, **C. Leostean**, S. Macavei,
“*Smart composites based on magnetic nanoparticles and responsive polymers*”
2009 Journal of Physics: Conference Series 182 (1), art. no. 012081
- A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, **C. Leostean**, I. Bratu, J. Liebscher,
“*Surface initiated ring-opening polymerization of lactones on iron oxide nanoparticles*”
2009 Journal of Physics: Conference Series 182 (1), art. no. 012070
- I. Craciunescu, A. Nan, R. Turcu, I. Kacso, I. Bratu, **C. Leostean**, L. Vekas,
“*Synthesis, characterization and drug delivery application of the temperature responsive pNIPA hydrogel*”
2009 Journal of Physics: Conference Series 182 (1), art. no. 012060
- C. Leostean**, O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran
“*Preperities of novel Fe@Au core-shell nanoparticles*”
Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica, LIII,2 2008

Listă comunicări științifice

O.Pana, O.Chauvet, C.Payen, E.Gautron, R.Turcu, C.M.Teodorescu, M.L.Soran, N.Aldea, **C.Leostean** "Synthesis and characterization of the core-shell magnetic nanostructures with noble metals", E-MRS 2007 Spring Meeting Strasbourg, France, 28 May-1 June, 2007

O.Pana, C.M.Teodorescu, O.Chauvet, C.Payen, R.Turcu, N.Aldea, M.L.Soran, **C.Leostean**, "Structure, morphology and magnetic properties of core-shell nanoparticles", Magnetic nanoparticles, composite materials and optical applications, St. Etienne, France, 3-9 Sept 2007

O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran, **C. Leostean**, O. Chauvet, C. Payen, E. Gautron, "Functionalized core-shell magnetic nanostructures", E-MRS 2008 Spring Meeting Strasbourg (France), May 26- 30, 2008

M.L. Soran, O. Pana, A. Nan, **C. Leostean**, I. Bratu, "Synthesis and spectroscopic characterization of hybrid magnetic nanoparticles, based on Fe@Au and N-succinimide", Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, 7-10 SEPT 2008, Cluj-Napoca, Romania

O. Pana, J. Martin, M. L. Soran, R. Turcu, **C. Leostean**, C. Mijangos, "Hybrid magnetic nanocomposites based on core – shell magnetic nanoparticles with polymers", 5th International Conference on NANOSTRUCTURED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES, Paris – France, April 15-17, 2009

R. Turcu, A. Nan, O. Pana, I. Craciunescu, **C. Leostean**, I. Bratu, S. Macavei, "Comparative study of smart composites based on magnetic nanoparticles and stimuli responsive polymers", 5th International Conference on NANOSTRUCTURED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES, Paris – France, April 15-17, 2009

O. Pana, R. Turcu, M.L. Soran, **C. Leostean**, O. Chauvet, C. Payen, "Hybrid nanocomposites based on gold covered core –shell functionalized magnetic nanoparticles", NANOTECH INSIGHT 29 March – 2 April 2009, Barcelona

R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, O. Pana, C. Falub, **C. Leostean**, S. Macavei, L.Vekas, "Functionalized polymer based magnetic nanostructures", NANOTECH INSIGHT 29 March – 2 April 2009, Barcelona

A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, **C. Leostean**, S. Macavei, H. Scharf, J. Liebscher, „New synthetic methods of magnetic core-shell nanoparticles by surface-initiated ring-opening polymerization of caprolactone”, XXth International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, Sibiu, Romania, May 10-14, 2009.

A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, **C. Leostean**, I. Bratu, J. Liebscher, "Surface initiated ring-opening polymerization of lactones on iron oxide nanoparticles", Processes in Isotopes and Molecules, 2009, september 24 – 26, Cluj-Napoca, Romania.

I. Craciunescu, A. Nan, R. Turcu, I. Kacso, I. Bratu, **C. Leostean**, L. Vekas, "Synthesis, characterization and drug delivery application of the temperature responsive pNIPA hydrogel", Processes in Isotopes and Molecules"2009, september 24 – 26, Cluj-Napoca, Romania

R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, O. Pana, **C. Leostean**, S. Macavei, "Smart composites based on magnetic nanoparticles and responsive polymers", Processes in Isotopes and Molecules 2009, september 24 – 26, Cluj-Napoca, Romania.

R. Turcu, I. Craciunescu, A. Nan, O. Pana, **C. Leostean**, L. Vekas, A. Taculescu, "Encapsulation of functionalized magnetic nanoparticles in polymeric gels", 8th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Dresden, Germany, October 4-7, 2009.

R. Turcu, I. Craciunescu, A. Nan, O. Pana, **C. Leostean**, S. Macavei, D. Bica †, E. Gautron, O. Chauvet, "Biocompatible polymer coated magnetic nanoparticles systems", Workshop: Structural aspects of biocompatibleferrofluids: stabilization, properties control and application, GKSS Research Centre Geesthacht, Germany, 28-29 January 2010.

O. Pana, N.G. Gheorghe, **C. Leostean**, M.L. Soran, S. Macavei, R. Turcu, C.M. Teodorescu, "Polypyrrole coated magnetite and perovskite magnetic nanoparticles", Polymer-Nano-Particles Interaction: Concepts, Observations and Applications, 28-31 martie 2010, Physikzentrum Bad Honnef, Germania

A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, **C. Leostean**, J. Liebscher, "Advanced method for Surface Ring-Opening Polymerization of Lactones on Magnetic Nanoparticles", "6th Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites", Madrid, Spain, April 28-30, 2010

R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, O. Pana, **C. Leostean**, S. Macavei, L. Barbu, "Design of magnetic nanostructures using different polymers or block copolymers for magnetic nanoparticles encapsulation", Nanotheranostics: Fabrication and Safety Concerns, Ayia Napa, Cyprus April 27th - April 30th, 2010

R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, **C. Leostean**, S. Macavei, A. Taculescu, O. Marinica, L. Vekas, "Synthesis And Characterization Of Biocompatible Magnetically Controllable Nanostructures Using Different Polymers", 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers - Rostock, Germany, May 25-29, 2010

A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, I. Bratu, **C. Leostean**, S. Karsten, S. Källäne, L. Vekas, J. Liebscher, "Application of click chemistry for functionalization of polypyrrole coating the magnetic nanoparticles", 8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers - Rostock, Germany, May 25-29, 2010

O. Pana, N.G. Gheorghe, **C. Leostean**, M.L. Soran, R. Turcu, C.M. Teodorescu, "Magnetization enhancement by polypyrrole coating of magnetic nanoparticles", 11th International Balkan Workshop on Applied Physics, 2010, Iulie, Constanta

I. Craciunescu, A. Nan, R. Turcu, I. Bratu, **C. Leostean**, L. Vekas, "Synthesis And Characterisation Of Dual Sensitive Magnetic Microgels", 11th International Balkan Workshop on Applied Physics, 2010, 7-9 iulie, Constanta

O. Pana, N.G. Gheorghe, M. L. Soran, **C. Leostean**, S. Macavei, E. Gautron, C.M. Teodorescu, O. Chauvet, "Interface charge transfer polypyrrole coated perovskite manganite magnetic nanoparticles", International conference on nanostructured materials - NANO 2010, Rome, sept. 13 – 17, 2010

C. Leostean, O. Pana, R. Turcu, M. L. Soran, S. Macavei, O. Chauvet, C. Payen, "Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions", International conference on nanostructured materials - NANO 2010, Rome, sept. 13 – 17, 2010

R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, **C. Leostean**, C. Podaru, L. Vekas, E. Gautron, O. Chauvet, "Biofunctionalization of Magnetic Nanoparticles by Polymer and Copolymer Coating", 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nano-Structured Materials, NANOSMAT-5, Reims, France, 19-21 October 2010

O. Pana, N.G. Gheorghe, **C. Leostean**, M.L. Soran, S. Macavei, C.M. Teodorescu, "Polypyrrole coated core-shell magnetic nanoparticles: magnetization enhancement and interface charge transfer studied by XANES", Second Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 6-10 martie Strasbourg, Franta

O. Pana, N.G. Gheorghe, **C. Leostean**, M.L. Soran, S. Macavei, N. Aldea, C.M. Teodorescu, "Interface charge transfer of polypyrrole coated manganite nanoparticles and magnetization enhancement studied by XANES and EXAFS", E-MRS 2011 SPRING MEETING - IUMRS ICAM 2011 & E-MRS / MRS BILATERAL CONFERENCE on ENERGY, 9-13 mai, Nice, Franta

A. Nan, R. Turcu, I. Craciunescu, I. Bratu, **C. Leostean**, S. Karsten, L. Vekas, J. Liebscher, "Functionalized core-shell nanostructures based on conducting polypyrrole coating magnetic nanoparticles", Workshop „Multifunctional nanoparticles, magnetically controllable fluids, complex flows and applications”, 2-3 June, 2011 Timisoara, Romania

M.L. Soran, O. Pana, **C. Leostean**, M. Stefan, C. Bele, C. Matea, "Single -Walled Carbon Nanotubes Functionalized by Fe@Au Nanoparticles", 5th INTERNATIONAL MEETING ON DEVELOPMENTS IN MATERIALS, PROCESSES AND APPLICATIONS OF EMERGING, 27-29 iunie 2011, Portugalia

O. Pana, M.L. Soran, **C. Leostean**, M. Stefan, S. Macavei, "Platinum Based Magnetic Nanoparticles and Functionalized Composites", 5th INTERNATIONAL MEETING ON DEVELOPMENTS IN MATERIALS, PROCESSES AND APPLICATIONS OF EMERGING, 27-29 iunie 2011, Portugalia