

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***ΡΥΘΜΙΣΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ
ΣΙΔΗΡΟΥ: ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
ΟΔΗΓΟΥΜΕΝΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑ***

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΝΤΩΝΑΡΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

DOCTORAL THESIS

***OPTIMIZATION OF IRON OXIDE NANOCRYSTALS' RESPONSE:
STRUCTURAL DISORDER CONTROL AND MAGNETICALLY-
MEDIATED FUNCTIONALITIES***

GEORGE ANTONAROPOULOS

HERAKLION 2021

Στους γονείς μου



FORTH

INSTITUTE OF ELECTRONIC STRUCTURE AND LASER

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΕΪΖΕΡ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αλέξανδρος Λάππας (Επιβλέπων)

Ερευνητής Α', Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

Παντελής Τρικαλίτης (Υπεύθυνος)

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεράσιμος Αρματάς

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεώργιος Φρουδάκης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης



FORTH

INSTITUTE OF ELECTRONIC STRUCTURE AND LASER

UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF SCIENCES & ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

FOUNDATION FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY – HELLAS
INSTITUTE OF ELECTRONIC STRUCTURE AND LASER

EXAMINATION COMMITTEE

Alexandros Lappas (Thesis Supervisor)

Research Director, Institute of Electronic Structure & Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas

Pantelis Trikalitis (Supervising Professor)

Professor, Department of Chemistry, University of Crete

Gerasimos Armatas

Associate Professor, Department of Materials Science and Technology, University of Crete

Georgios Vassilikogiannakis

Professor, Department of Chemistry, University of Crete

Konstantinos Demadis

Professor, Department of Chemistry, University of Crete

Konstantinos Milios

Associate Professor, Department of Chemistry, University of Crete

Georgios Frudakis

Professor, Department of Chemistry, University of Crete

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το μεγαλύτερο κομμάτι του πειραματικού μέρους της παρούσας ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μαγνητικών Υλικών & Μαγνητισμού του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) στο Ηράκλειο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Α' Δρ. Αλέξανδρου Λάππα, τον οποίο και θα ήθελα να ευχαριστήσω για το γεγονός ότι μου εμπιστεύτηκε το ερευνητικό αυτό έργο και δημιούργησε τις προϋποθέσεις για την παραγωγή αποτελεσμάτων υψηλής επιστημονικής αξίας. Ευχαριστώ επίσης το ΙΤΕ για την φιλοξενία, την οικονομική στήριξη και την παραχώρηση των εγκαταστάσεων και υποδομών του, καθώς φυσικά και το Πανεπιστήμιο Κρήτης και το Τμήμα Χημείας και ιδιαιτέρως τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής, Καθηγητές Παντελή Τρικαλίτη και Γεώργιο Φρουδάκη για την στήριξη και την εμπιστοσύνη που έδειξαν εξαρχής στην ερευνητική ιδέα που τους παρουσιάσαμε, αλλά και όλα τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τα σχόλιά τους και την θερμή στήριξη.

Η εκπόνηση μιας διδακτορικής διατριβής είναι ένα ταξίδι δύσκολο και απαιτητικό, με άγχη, λύπες, απογοητεύσεις, αλλά και χαρές, ενθουσιασμό και υπερηφάνεια όταν έρθουν οι επιτυχίες. Απαιτεί προσήλωση, υπομονή και προσωπικές θυσίες. Κατά τη διάρκεια λοιπόν της καθημερινής παρουσίας μου στο ΙΤΕ και στα πλαίσια της επίπονης αυτής ερευνητικής εργασίας, καθοριστικής σημασίας ήταν η στήριξη των συναδέλφων μου - και πλέον φίλων - μεταδιδακτορικών ερευνητών, υποψηφίων διδακτόρων και τεχνικών, στους οποίους έχω την ανάγκη να κάνω μια ιδιαίτερη αναφορά. Αρχικά στην Δρ. Αθανασία Κωστοπούλου, η οποία με εισήγαγε στις αρχές της κολλοειδούς σύνθεσης νανοκρυστάλλων και με καθοδήγησε στα πρώτα μου βήματα. Στον Δρ. Κωνσταντίνο Μπριντάκη για την βοήθειά του συνολικά και ιδιαιτέρως για το γεγονός ότι μου μετέδωσε τις πολύτιμες γνώσεις και την εμπειρία του στην

μικροσκοπία TEM και με στήριξε ώσπου τελικά να γίνω κι εγώ ανεξάρτητος χρήστης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM. Στην Δρ. Ελένη Αζά με την οποία περάσαμε ατελείωτες ώρες παράλληλης εργαστηριακής δουλειάς. Στον Κυριάκο Μουράτη και στον Δρ. Antonio Fernandez Martinez. Όλοι οι παραπάνω, δουλεύοντας ο καθένας ξεχωριστά στο αντικείμενό του και ανεξάρτητα από την όποια βοήθεια σε τεχνικά και επιστημονικά θέματα παρείχαν γενναιόδωρα, υπήρξαν συνοδοιπόροι σε αυτό το ταξίδι, καθώς και υποδειγματικοί συνάδελφοι και νομίζω πως η ηθική στήριξή τους ήταν αυτή που είχε τελικά την μεγαλύτερη αξία. Νιώθω ακόμα την ανάγκη να ευχαριστήσω για την καθημερινή τους βοήθεια όλους τους εργαζομένους του ΙΤΕ σε διάφορα πόστα, από τη γραμματεία μέχρι το μηχανουργείο, με ιδιαίτερη αναφορά στον Γιώργο Παπαδάκη, για την τεχνική υποστήριξη που μας παρείχε και τον Μανώλη Καργάκη, για την καθοριστικής σημασίας βοήθειά του στην καθημερινή λειτουργία του εργαστηρίου. Ευχαριστώ πολύ επίσης τον Δρ. Γεώργιο Κενανάκη, επιστημονικό υπεύθυνο, για την βοήθειά του με την φασματοσκοπία FT-IR, αλλά και τον Δρ. Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο.

Στα πλαίσια των συνεργειών που αναπτύχθηκαν για την επίτευξη των ερευνητικών στόχων, συνεργαστήκαμε με επιστήμονες εκτός ΙΤΕ, στην Ελλάδα και το εξωτερικό, χάρη στη συμβολή των οποίων παρήχθησαν άρτιες επιστημονικές δουλειές, όπως πιστοποιείται και από τις σχετικές δημοσιεύσεις. Ιδιαίτερως θα αναφερθώ στις Δρ. Καλλιόπη Τροχίδου και Δρ. Μαριάννα Βασιλακάκη από τον Δημόκριτο, που με την βοήθειά τους στο κομμάτι της θεωρητικής δουλειάς και τους υπολογισμούς με την μέθοδο Monte Carlo, υποστήριξαν τα πειραματικά μας αποτελέσματα και επιβεβαίωσαν τα εξαχθέντα συμπεράσματα. Επίσης στον Dr. Milinda Abeykoon, επικεφαλής επιστήμονα στο National Synchrotron Light Source του Brookhaven National Laboratory για την καθοριστική βοήθειά του στην εκτέλεση των πειραμάτων σκέδασης με ακτινοβολία σύγχροτρου. Οφείλω ακόμα μια ιδιαίτερη αναφορά στον Dr. Emil Bozin, επιστήμονα με καθοριστική συμβολή στην ανάπτυξη και διάδοση της μεθόδου Pair Distribution Function, με τον οποίο είχα την τύχη να συνεργαστώ στενά κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Η βαθιά του γνώση πάνω στο αντικείμενο, αλλά και η ειλικρινής του διάθεση να μεταδώσει αυτήν την γνώση, με βοήθησαν εξαιρετικά και αδυνατώ να

φανταστώ πώς θα είχα καταφέρει μία εις βάθος ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων της εργασίας μου χωρίς αυτόν.

Για το τέλος θα αφήσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, την μητέρα μου Βασιλική και τον πατέρα μου Λεωνίδα, ο οποίος δεν έζησε για να δει την ολοκλήρωση αυτής της πορείας, που μου έδωσαν τα εφόδια για να κατακτήσω τα ανώτερα επίπεδα της ακαδημαϊκής μόρφωσης.

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΑΝΤΩΝΑΡΟΠΟΥΛΟΣ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ | 2013-2021 | ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

- 2013-2017: Διδακτορικός ερευνητής, **Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (ΙΗΔΛ) - Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ)**
- 2016-2017: Επικουρικό Εκπαιδευτικό Έργο, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΗ ΘΗΤΕΙΑ | 2017-2018 | ΠΟΛΕΜΙΚΟ ΝΑΥΤΙΚΟ

- Εργαστήριο Τμήματος Ποιοτικού Ελέγχου, Διεύθυνση Καυσίμων, Ναύσταθμος Σαλαμίνας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ | 2013 | ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διεπιστημονικό - Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*», Επισπεύδουσα Σχολή: **Σχολή Χημικών Μηχανικών**

- Μεταπτυχιακή Εργασία: «Μελέτη διάχυσης οξυγόνου σε μονοκρυσταλλικό πυριτικό ύττριο»
- Σεπτέμβριος 2012 - Φεβρουάριος 2013: Μεταπτυχιακός ερευνητής - υπότροφος Erasmus: **Πολυτεχνείο Clausthal - Ινστιτούτο Μεταλλουργείας και Energy Research Center of Lower Saxony (EFZN)**,

ΠΤΥΧΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ | 2011 | ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

- Πτυχιακή Εργασία: «Προσδιορισμός Σταθεράς Σύνδεσης του συμπλόκου [ReO(Cl)₃dpprz] στο DNA με Φθορισμομετρία και Φασματοφωτομετρία ορατού / υπεριώδους»
- 2011: Πρακτική άσκηση, AIR LIQUIDE HELLAS, Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας, Ασπρόπυργος

ΑΠΟΛΥΤΗΡΙΟ ΛΥΚΕΙΟΥ & ABITUR | 2004 | ΓΕΡΜΑΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΑΘΗΝΩΝ

Δημοσιεύσεις

- Antonaropoulos, G.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K.; Iannotti, V.; Ausanio, G.; Abeykoon, M.; Božin, E. S.; Lappas, A. **Tailoring Defects and Nanocrystal Transformation for Optimal Heating Power in Bimagnetic Co_xFe_{1-y}O@Co_xFe_{3-x}O₄ Particles**, *Nanoscale* 2022, 14, 382.
- Mourdikoudis, S.; Antonaropoulos, G.; Antonatos, N.; Rosado, M.; Storozhuk, L.; Takahashi, M.; Maenosono, S.; Luxa, J.; Sofer, Z.; Ballesteros, B.; Thanh, N. T. K.; Lappas, A. **Heat-Up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-Se-S Nanostructures - Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction**, *Nanomaterials* 2021, 11 (12), 3369
- A. Lappas, G. Antonaropoulos, K. Brintakis, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, V. Iannotti, G. Ausanio, A. Kostopoulou, M. Abeykoon, I. K. Robinson and E. S. Bozin, **Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in Fe_xO-Fe_{3-δ}O₄ Nanocrystals**, *Phys. Rev. X* 9, 041044, 27 November 2019.
- Argirusis, C., Antonaropoulos G., Sourkouni G., Jomard Francois, **Oxygen tracer diffusion in single crystalline yttrium silicate**. *Solid State Ion.* 2014, 262, 548-550

Βραβεία και διακρίσεις

- 2015: Διάκριση στον 3^ο Πανελλήνιο Διαγωνισμό Εφαρμοσμένης Έρευνας και Καινοτομίας «Η Ελλάδα Καινοτομεί», ως μέλος του Εργαστηρίου Λειτουργικών Νανοκρυστάλλων και Κβαντικού Μαγνητισμού του ΙΗΔΛ. Συμμετοχή με την πρόταση «Έξυπνο σκιαγραφικό για διάγνωση και θεραπεία».

GEORGE ANTONAROPOULOS, CHEMIST**DOCTORAL STUDIES | 2013-2021 | DEPARTMENT OF CHEMISTRY – UNIVERSITY OF CRETE**

- 2013-2017: PhD researcher, **Institute of Electronic Structure and Laser (IESL) – Foundation for Research and Technology - Hellas (FORTH)**
- 2016-2017: Teaching assistant, General Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Crete

MILITARY SERVICE| 2017-2018 | HELLENIC NAVY

- Quality Control Laboratory, Fuel Supply Administration, Salmis Naval Base

MASTER'S DEGREE | 2013 | NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS

Interdisciplinary - interdepartmental postgraduate program «*Material Science and Engineering*», Coordinator: **School of Chemical Engineering**

- Master Thesis: «Study of oxygen diffusion in single-crystalline Yttrium Silicate»
- September 2012 – February 2013: MSc researcher – Erasmus scholarship: **TU Clausthal – Institute of Metallurgy and Energy Research Center of Lower Saxony (EFZN)**,

CHEMISTRY DEGREE | 2011 | DEPARTMENT OF CHEMISTRY – NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS

- Thesis: “Determination of the binding constant for DNA - [ReO(Cl)₃dppz] complex, by fluorescence and UV/Vis spectrophotometry”
- 2011: Internship, AIR LIQUIDE HELLAS, Quality Control Laboratory, Aspropyrgos

HIGH SCHOOL DIPLOMA & ABITUR | 2004 | GERMAN SCHOOL OF ATHENS**Publications**

- Antonaropoulos, G.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K.; Iannotti, V.; Ausanio, G.; Abeykoon, M.; Božin, E. S.; Lappas, A. **Tailoring Defects and Nanocrystal Transformation for Optimal Heating Power in Bimagnetic CoFe_{1-y}O@Co_xFe_{3-x}O₄ Particles**, *Nanoscale* 2022, 14, 382.
- Mourdikoudis, S.; Antonaropoulos, G.; Antonatos, N.; Rosado, M.; Storozhuk, L.; Takahashi, M.; Maenosono, S.; Luxa, J.; Sofer, Z.; Ballesteros, B.; Thanh, N. T. K.; Lappas, A. **Heat-Up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-Se-S Nanostructures - Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction**, *Nanomaterials* 2021, 11 (12), 3369
- A. Lappas, G. Antonaropoulos, K. Brintakis, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, V. Iannotti, G. Ausanio, A. Kostopoulou, M. Abeykoon, I. K. Robinson and E. S. Bozin, **Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in Fe_xO-Fe_{3-δ}O₄ Nanocrystals**, *Phys. Rev. X* 9, 041044, 27 November 2019.
- Argiris, C., Antonaropoulos G., Sourkouni G., Jomard Francois, **Oxygen tracer diffusion in single crystalline yttrium silicate**. *Solid State Ion.* 2014, 262, 548–550

Awards and distinctions

- 2015: Award in the 3rd Panhellenic Applied Research and Innovation Competition “Greece Innovates”, as a member of Functional Nanocrystals and Quantum Magnetism Laboratory of IESL. Participation entitled “Smart contrast agent for diagnosis and treatment”.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λέξεις κλειδιά:

Νανοκρύσταλλοι πυρήνα-κελύφους, κολλοειδή μαγνητικά νανοσωματίδια, οξειδία του σιδήρου, σπινέλια, φερρίτες κοβαλτίου, διαταραχές κρυσταλλικής δομής, ατέλειες, μαγνητική ανισοτροπία, πόλωση ανταλλαγής, μαγνητική υπερθερμία, ανάλυση Pair Distribution Function (PDF)

Η παρούσα διατριβή επιχειρεί μία διερεύνηση των δυνατοτήτων σύνθεσης, μορφοποίησης και χημικής τροποποίησης κολλοειδών νανοκρυσταλλικών σωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, μεγέθους μικρότερου των 20 nm, που υιοθετούν την χαρακτηριστική δομή πυρήνα κελύφους (core-shell), αλλά κυρίως μελετά σε βάθος τη δομή των παραγόμενων νανοκρυστάλλων και τη σύνδεση των μορφολογικών και δομικών χαρακτηριστικών τους με την μαγνητική συμπεριφορά αυτών. Τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από έναν αντισιδηρομαγνητικό (AFM) πυρήνα κρυσταλλικής δομής τύπου ορυκτού άλατος και ένα σιδηριμαγνητικό (FiM) κέλυφος δομής σπινελίου. Η συνύπαρξη αυτή σε μία μαγνητική ετεροδομή είναι σκόπιμη, καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών φάσεων AFM-FiM, μέσω φαινομένων σύζευξης-ανταλλαγής των σπιν στη διεπιφάνεια των δύο κρυσταλλογραφικών φάσεων οδηγεί σε ένα τεχνολογικά εκμεταλλεύσιμο φαινόμενο, γνωστό ως «πόλωση ανταλλαγής» ή «exchange bias». Μεταξύ άλλων, αξιολογείται η δυνατότητα χρήσης τέτοιων συστημάτων στα πλαίσια μίας σημαντικής βιοϊατρικής εφαρμογής, της μαγνητικής υπερθερμίας, που αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη θεραπευτική προσέγγιση για την αντιμετώπιση καρκινικών όγκων. Παρουσιάζεται η συστηματική προσπάθεια που έγινε να κατανοηθούν οι μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί να ελεγχθεί η μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση των νανοκρυστάλλων, ρυθμίζοντας το σχήμα, τη δομή και τη χημική σύστασή τους. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόκριση, απαιτείται να επιτευχθεί μία λεπτή ισορροπία μεταξύ μαγνήτισης και μαγνητικής ανισοτροπίας. Η ανισοτροπία μπορεί να εισαχθεί στο σύστημα ως ανισοτροπία σχήματος και επιφανείας,

ανισοτροπία ανταλλαγής (λόγω φαινομένων ανταλλαγής σε διεπιφάνειες) και ως μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία. Γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στον τρόπο με τον οποίο οι ατομικές κρυσταλλικές δομικές ατέλειες μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα ακινητοποίησης σπιν, λόγω δημιουργίας μη αντισταθμισμένων μαγνητικών στροφορμών. Οι δομικές ατέλειες σε αυτά τα συστήματα συναντώνται κυρίως με την μορφή κενών πλεγματοικών θέσεων μεταλλικών ιόντων, τόσο στον πυρήνα, όσο και στο κέλυφος (οκταεδρικά ή τετραεδρικά διατεταγμένες θέσεις ως προς τα γειτονικά άτομα οξυγόνου στο σπινέλιο) και ποικίλουν ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθος του σωματιδίου. Αυτά τα κέντρα μπορούν να συνεισφέρουν περαιτέρω στην ανισοτροπία ανταλλαγής που προκύπτει από την διεπιφάνεια και είναι εντυπωσιακό ότι ακόμα και σε νανοκρυστάλλους μίας μαγνητικής φάσης (FIM σπινελίου) μετρήθηκε πειραματικά αξιοσημείωτη πόλωση ανταλλαγής. Η ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ιόντος υποκατάστασης (ιόντα σιδήρου υποκαταστάθηκαν από ιόντα κοβαλτίου σε διάφορα ποσοστά) ανέδειξε, εκτός από την σχεδιαζόμενη ενίσχυση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, έναν δρόμο για την ρύθμιση της δομής του συστήματος, συγκεκριμένα του σχετικού λόγου πυρήνα-κελύφους, του πλήθους των κενών πλεγματοικών θέσεων και της διασποράς αυτών σε πυρήνα και κέλυφος. Για την μελέτη της δομής χρησιμοποιήθηκε ένα ισχυρό εργαλείο, η καινοτόμα τεχνική της ανάλυσης πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν από σκέδαση ακτίνων X με ακτινοβολία σύγχροτου με την συνάρτηση Pair Distribution Function (PDF). Ελήφθησαν υπόψη προσομοιώσεις με την μέθοδο Monte Carlo που βασίστηκαν σε θεωρητικά μοντέλα αντίστοιχων νανοκρυσταλλικών συστημάτων, ώστε σε συνδυασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα να κατανοηθεί πλήρως η επίδραση που έχει η δομή των σωματιδίων στον μαγνητισμό. Η επακριβής γνώση των μηχανισμών που εμπλέκονται στην ρύθμιση της μαγνητικής απόκρισης αυτών των νανοκρυστάλλων, ανοίγει το δρόμο για τη σχεδίαση παρόμοιων συστημάτων με ρυθμιζόμενη λειτουργικότητα. Για την περίπτωση της μαγνητικής υπερθερμίας συγκεκριμένα, προτείνεται ένα νανοκρυσταλλικό σύστημα που σε αυτό το εύρος μεγεθών αναμένεται να έχει την βέλτιστη μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόδοση.

ABSTRACT

Keywords:

Core-shell nanocrystals, colloidal magnetic nanoparticles, iron oxides, spinels, cobalt ferrites, crystal structure distortions, defects, magnetic anisotropy, exchange bias, magnetic hyperthermia, Pair Distribution Function (PDF) analysis

The present thesis explores the possibilities for synthesis, shaping and chemical modification of colloidal, core-shell, iron oxide nanocrystals, in the sub-20 nm size range. It is mainly an in-depth study of the structure of the fabricated nanocrystals and the correlation between their morphological and structural characteristics and their magnetic behavior. The studied particles consist of an antiferromagnetic (AFM) core, adopting a rock-salt crystal structure and a ferrimagnetic (FiM) shell of spinel structure. This coexistence in a magnetic heterostructure is intentional, since the macroscopic interaction between the two magnetic phases (AFM-FiM) via exchange spin interactions at the interface of the two distinct crystallographic structures, leads to a technologically exploitable phenomenon, known as exchange bias. The potential use of such systems as heat mediators in an important biomedical application, magnetic hyperthermia, is being evaluated among others. Magnetic hyperthermia is a promising therapeutic approach for treatment of cancer tumors. A systematic effort was made to understand the mechanisms by which the magnetically induced thermal response can be controlled, mainly by adjusting the nanocrystal shape, structure and chemical composition. In order to optimize this response, careful and fine tuning of magnetization and magnetic anisotropy has to be achieved. Anisotropy could be introduced in the system, in the form of shape and surface anisotropy, exchange anisotropy, due to exchange interactions at interfaces and magnetocrystalline anisotropy. The way in which atomic, crystal structural defects act as spin pinning centers due to uncompensated spins, is being studied in detail. Structural defects in these systems are mainly related to vacant crystallographic metal sites in the core and the shell (octahedrally or tetrahedrally coordinated

metal ion sites in the spinel shell) and their populations vary depending on the particle size and shape. These pinning centers introduce additional exchange anisotropy in the system and surprisingly, even in nanocrystal particles of a single magnetic phase (FiM spinel), a considerable exchange bias field has been measured experimentally. The substitution of cobalt for iron (at different substitution rates), apart from the expected increase of the magnetocrystalline anisotropy, highlighted a possible pathway for controlling the nanocrystal structure, more specifically the core to shell volumetric ratio, the population of vacant crystallographic sites and their distribution in the core and shell crystallographic phases. A powerful tool has been used for this structural study, namely the novel Pair Distribution Function (PDF) analysis of experimental data acquired from synchrotron-based X-ray total scattering. Monte Carlo simulations based on theoretical models, combined with the experimentally observed trends, were also considered, to fully understand how the nanocrystalline structure affects the particles' magnetic behavior. Deep understanding of the mechanisms involved in the effort to tune the magnetic response of such nanocrystals, paves the way for designing similar nanocrystalline systems with controlled functionalities. Motivated especially by the potential use of these particles as magnetic hyperthermia agents, the desirable morphological and structural characteristics of such nanocrystalline core-shell systems, with optimized magnetically-mediated heat performance, are being reported as well.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Εισαγωγή.....	1
1.1. Νανοϋλικά.....	2
1.2. Γιατί «νανο-» ;.....	3
1.3. Από τον Feynman στις λειτουργικές νανοκρυσταλλικές ετεροδομές.....	5
1.3.1. Είδη Νανოსωματιδίων	6
1.3.2. Μέθοδοι παρασκευής.....	7
1.3.3. Κολλοειδής χημεία και νανοκρύσταλλοι	9
1.4. Μαγνητισμός και μαγνητικά νανοςωματίδια	15
1.4.1. Γενικά περί μαγνητισμού	15
1.4.2. Μαγνητική υστέρηση	19
1.4.3. Διεπιφάνειες, φαινόμενα σύζευξης – ανταλλαγής και εφαρμογές....	22
1.4.4. Μαγνητικοί Νανοκρύσταλλοι.....	24
1.5. Δουλεύοντας με νανοϋλικά: υγιεινή και ασφάλεια.....	27
1.5.1. Σωστές εργαστηριακές πρακτικές.....	29
1.6. Εφαρμογές και προοπτικές μαγνητικών νανοκρυστάλλων – κίνητρο διατριβής	32
1.6.1. Εφαρμογές μαγνητικών νανοκρυστάλλων	32
1.6.2. Προοπτικές και κίνητρο της παρούσας διατριβής	39
1.7. Βιβλιογραφία.....	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Εργαστηριακές και αναλυτικές τεχνικές.....	51
2.1. Σύνθεση νανοκρυστάλλων.....	52
2.1.1. Glovebox.....	52
2.1.2. Γραμμή Schlenk	54
2.2. Χημική/στοιχειακή ανάλυση και χαρακτηρισμός προϊόντων με συμβατικές τεχνικές	57
2.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM).....	57
2.2.2. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	62
2.2.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχησμό Fourier (FTIR).....	68
2.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	70
2.2.4.1. Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ με διαχωρισμό ενέργειας - EDS....	73
2.3. Μαγνητικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων	74
2.3.1. Μαγνητόμετρο SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)	74
2.3.2. Μαγνητόμετρο VSM (Vibrating Sample Magnetometer)	76
2.4. Τεχνικές θερμικής ανάλυσης.....	78
2.5. Σκέδαση ακτίνων Χ με ακτινοβολία Σύγχροτρου – Ανάλυση Pair Distribution Function.....	81
2.6. Βιβλιογραφία.....	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Σύστημα FeO-Fe ₃ O ₄ : Σύνθεση νανοκρυστάλλων.....	93
3.1. Οξειδία του σιδήρου.....	95
3.1.1. FeO – Βουσίτης	96
3.1.2. Fe ₃ O ₄ – Μαγνητίτης και γ-Fe ₂ O ₃ – Μαγκεμίτης.....	99
3.2. Εργαστηριακή σύνθεση νανοκρυστάλλων δομής τύπου πυρήνα-κελύφους FeO-Fe ₃ O ₄	103
3.2.1. Σύνθεση με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο Fe(acac) ₃	103
3.2.1.1. Διαδικασία καθαρισμού.....	108
3.2.2. Αποτελέσματα σύνθεσης με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο Fe(acac) ₃	111
3.2.3. Σύνθεση με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο ελαϊκού σιδήρου	114
3.2.3.1. Σύνθεση πρόδρομης ένωσης.....	115
3.2.3.2. Σύνθεση νανοκρυστάλλων.....	119
3.2.4. Συμπεράσματα και αξιολόγηση πρωτοκόλλου σύνθεσης με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο ελαϊκού σιδήρου.....	126
3.3. Βιβλιογραφία.....	128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Σύστημα FeO-Fe ₃ O ₄ : Δομή, ιδιότητες και προοπτικές.....	131
4.1. Μελέτη και συσχετισμός δομής – μαγνητικών ιδιοτήτων	133
4.1.1. Μέγεθος, μορφολογία, επιλογή δειγμάτων	133
4.1.2. Μαγνητικά φαινόμενα που υποδεικνύουν πιθανές διαταραχές κρυσταλλικής δομής.....	136
4.1.3. Δομικός χαρακτηρισμός νανοκρυστάλλων και αποκλίσεις από την ιδανική δομή.....	143
4.1.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Ανάλυσης (HRTEM): FFT και GPA	143
4.1.3.2. Σκέδαση Ακτίνων-Χ σε Σύγχροτρο και Ανάλυση Pair Distribution Function (x-PDF).....	148
4.2. Προοπτική και εφαρμογές.....	170
4.2.1. Προσομοιώσεις Monte Carlo	171
4.2.2. SAR και μαγνητική υπερθερμία	174
4.3. Συμπεράσματα	176
4.4. Βιβλιογραφία.....	179

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Σύστημα $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: Σύνθεση ναοκρυστάλλων....	181
5.1. Έλεγχος και χημική τροποποίηση σύστασης ναοκρυστάλλων – Ιοντική υποκατάσταση.....	183
5.1.1. Μέθοδοι χημικής τροποποίησης.....	186
5.1.1.1. Χημική τροποποίηση ναοκρυστάλλων με κατάλληλη επιλογή πρόδρομων ενώσεων	188
5.1.1.2. Χημική τροποποίηση ναοκρυστάλλων με διάχυση ιόντων....	191
5.1.2. Πλεονεκτήματα χημικής τροποποίηση – η περίπτωση των μαγνητικών ναοκρυστάλλων: Μαγνητική υπερθερμία	193
5.1.3. Μεικτοί Φερρίτες.....	194
5.1.3.1. Φερρίτες και μαγνητική τάξη	196
5.2. Εργαστηριακή σύνθεση χημικά τροποποιημένων ναοκρυστάλλων τύπου πυρήνα-κελύφους.....	203
5.3. Εργαστηριακή σύνθεση ναοκρυστάλλων δομής τύπου πυρήνα-κελύφους $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	204
5.3.1.1. Εξοπλισμός και αντιδρώντα	206
5.3.1.2. Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων	206
5.3.1.3. Πρωτόκολλο σύνθεσης ναοκρυστάλλων	208
5.3.2. Συμπεράσματα και αξιολόγηση πρωτοκόλλου σύνθεσης	210
5.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	212

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Σύστημα $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: Δομή, ιδιότητες και προοπτικές.....	219
6.1. Μελέτη και συσχέτισμός δομής – μαγνητικών ιδιοτήτων	221
6.1.1. Υποκατεστημένα με κοβάλτιο σπινέλια οξειδίων σιδήρου.....	221
6.1.2. Μέγεθος, μορφολογία και επιλογή δειγμάτων.....	223
6.1.3. Στοιχειακή ανάλυση μέσω SEM-EDS	224
6.1.4. Μαγνητικές μετρήσεις.....	227
6.1.5. Δομικός χαρακτηρισμός νανοκρυστάλλων: ο ρόλος της υποκατάστασης με Co	235
6.1.5.1. Σκέδαση Ακτίνων-Χ σε Σύγχροτρο και Ανάλυση Pair Distribution Function (x-PDF).....	236
6.2. Προοπτική και εφαρμογές.....	252
6.2.1. Προσομοιώσεις Monte Carlo	253
6.2.2. SAR και μαγνητική υπερθερμία	264
6.3. Συμπεράσματα	266
6.4. Βιβλιογραφία.....	269
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Συμπεράσματα - Προοπτικές.....	271
Παραρτήματα.....	285

AFM: Antiferromagnetic	Oh: Octahedral
FM: Ferromagnetic	Td: Tetrahedral
FiM: Ferrimagnetic	FFT: Fast Fourier Transform
Ms: Saturation magnetization	IFFT: Inverse Fast Fourier Transform
Mr: remanent magnetization	GPA: Geometric Phase Analysis
T_C: Curie temperature	ADP: Atomic Displacement Parameters
T_N: Néel temperature	U_{ij}: Anisotropic Atomic Displacement Parameters
H_C: Coercive field	U_{ii}: Isotropic Atomic Displacement Parameters
H_{EB}: Exchange bias field	RS: Rock Salt
SAR: Specific Absorption Rate	Sp: Spinel
SLP: Specific Loss Power	MC: Monte Carlo
(HR)TEM: (High Resolution) Transmission Electron Microscopy	FC: Field Cooled
FTIR: Fourier Transform Infrared spectroscopy	ZFC: Zero-Field Cooled
SEM: Scanning Electron Microscopy	HS: High Spin
EDS (EDXS): Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	LS: Low Spin
SQUID: Superconducting Quantum Interference Device	
VSM: Vibrating Sample Magnetometer	
DSC: Differential Thermal Analysis	
TGA: Thermogravimetric Analysis	
PDF analysis: Pair Distribution Function analysis	
NP(s): Nanoparticle(s)	

1

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα επιχειρηθεί μία επισκόπηση της γενικής κατηγορίας υλικών που ονομάζουμε νανοϋλικά, των ιδιοτήτων αυτών των υλικών και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που εμφανίζουν σε σχέση με τα μεγαλύτερου όγκου, κλασικά συμπαγή υλικά (bulk). Θα γίνει μια σύντομη ιστορική αναδρομή, θα αναφερθούν χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοϋλικών και οι αντίστοιχες εφαρμογές, καθώς και μέθοδοι παρασκευής, ενώ θα παρουσιαστούν και οι σύγχρονες τάσεις, σε μια προσπάθεια να εισαχθεί ομαλά στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν ακόμα και ο αναγνώστης που δεν έχει τις γνώσεις ή την σχετική εμπειρία πάνω σε αυτή την κατηγορία υλικών. Ιδιαίτερη αναφορά θα γίνει στα μαγνητικά νανοσωματίδια, αλλά και σε υβριδικά νανοσωματίδια, όπου συνυπάρχουν δύο ή περισσότερες φάσεις, όπως λόγω χάρη τα νανοσωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους (core-shell), κατηγορίες στις οποίες ανήκουν τα νανοκρυσταλλικά σωματίδια που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Θα γίνει μάλιστα στο τέλος αναφορά σε θέματα επικινδυνότητας που προκύπτουν κατά το χειρισμό νανοϋλικών, τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο, καθώς και μία σύντομη παρουσίαση

γενικών κανόνων ασφαλείας που πρέπει να ακολουθούνται και εφαρμόστηκαν και στην παρούσα εργασία.

1.1. Νανοϋλικά

Όταν μιλάμε για νανοϋλικά, αναφερόμαστε σε υλικά τα οποία αποτελούνται από δομικές μονάδες (π.χ. νανοσωματίδια) που έχουν διαστάσεις τάξης μεγέθους νανομέτρου, δηλ. ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου (10^{-9} m). Είναι μια κατηγορία υλικών που έχει τύχει ιδιαίτερης προσοχής τα τελευταία χρόνια, χάρη στις μοναδικές ιδιότητες που αυτά επιδεικνύουν και στο ολοένα διευρυνόμενο πεδίο εφαρμογών. Υπάρχει πλέον πληθώρα εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων, από πολύ προηγμένα και ακριβά μέχρι σαφώς πιο οικονομικά προϊόντα ευρείας εφαρμογής, που περιέχουν ή βασίζονται σε κάποιο βαθμό σε νανοϋλικά. Το γεγονός ότι θεωρούνται κατά κανόνα προηγμένα υλικά, έχει δημιουργήσει μία εμπορική τάση, σύμφωνα με την οποία συχνά αναφέρονται ως προϊόντα νανοτεχνολογίας, προϊόντα που βασίζονται σε υλικά με δομικές μονάδες μερικών εκατοντάδων ή και χιλιάδων νανομέτρων, υλικά δηλαδή τα οποία ουσιαστικά βρίσκονται στην μικρο-κλίμακα. Αυτό γίνεται για διαφημιστικούς σκοπούς και για να προκαλέσει το ενδιαφέρον του αγοραστικού κοινού, αλλά ίσως ξεφεύγει από αυτό που η επιστημονική κοινότητα αποδέχεται ως νανοϋλικό. Είναι γεγονός ότι πολλές από τις ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά εμφανίζονται σε μεγέθη < 1000 nm (1 μ m). Αυτό, μιας και δεν υπάρχει ακόμα σαφώς καθορισμένος ορισμός για το τι είναι τελικά νανοϋλικό, έχει οδηγήσει διαφορετικούς επιστήμονες στο να επικαλούνται διαφορετικά εύρη διαστάσεων για να κατατάξουν ένα υλικό ως νανοϋλικό. Κάποιοι, σύμφωνα με τα παραπάνω, καλούν νανοσωματίδιο ένα σωματίδιο με μέγεθος 1 - 1000 nm, ενώ μιλάνε για μικροσωματίδια όταν αυτά ξεπερνούν τα 1000 nm.¹ Ένας γενικώς αποδεκτός ορισμός, που υιοθετείται και στην παρούσα διατριβή, υπαγορεύει ότι νανοϋλικό θεωρείται ένα υλικό που αποτελείται από σωματίδια με μία τουλάχιστον διάσταση μεταξύ 1 και 100 nm.² Αυτό είναι άλλωστε και το εύρος μεγέθους που αποδέχεται

επίσημως η Ευρωπαϊκή Ένωση ως «νανοκλίμακα». Πιο συγκεκριμένα, στις 18 Οκτωβρίου 2011, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε τον ακόλουθο ορισμό:

«Νανοϋλικό νοείται ένα φυσικό, τυχαίο ή κατασκευασμένο υλικό που περιέχει σωματίδια σε μη δεσμευμένη μορφή ή συσσωματώματα αυτών, όπου σύμφωνα με την κατανομή των μεγεθών τουλάχιστον το 50% του πληθυσμού τους έχουν μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις μεταξύ 1 nm και 100 nm». ³ Παρόλα αυτά, το δεύτερο κομμάτι του ορισμού, αυτό που αφορά δηλαδή το ποσοστό των σωματιδίων που πρέπει να βρίσκονται σε αυτή την κλίμακα μεγέθους είναι ακόμα ανοικτό και υπό διερεύνηση, διότι είναι άμεσα συνυφασμένο με θέματα βιολογικών - περιβαλλοντικών κινδύνων κλπ. Αυτό σημαίνει ότι ως νανοσωματίδιο μπορούμε να θεωρήσουμε λόγω χάρη ένα σφαιρικό σωματίδιο με διάμετρο μικρότερη των 100 nm, ένα κυβικό σωματίδιο με ακμή κύβου μικρότερη των 100 nm, αλλά και έναν μονοφλοιϊκό κύλινδρο γραφίτη με διάμετρο 3 nm και μήκος 50 μm (βλ. νανοσωλήνες άνθρακα – carbon nanotubes⁴). Σε κάθε περίπτωση, η δυναμική αυτής της τάξης υλικών φαίνεται από το γεγονός ότι η παγκόσμια βιβλιογραφία έχει κατακλυστεί από έννοιες με πρώτο συνθετικό την λέξη -nano: nanocrystal, nanoelectronics, nanofibers, nanomagnet, nanoporous, nanotechnology κ.ά.

1.2. Γιατί «νανο-» ;

Το ερώτημα που προκύπτει, είναι πού οφείλονται τελικά αυτές οι μοναδικές ιδιότητες των νανοδομών, οι οποίες έχουν δώσει αυτή την ώθηση τα τελευταία χρόνια στις σχετικές έρευνες. Ο καθοριστικός παράγοντας φυσικά είναι το μέγεθος. Ας πάρουμε την περίπτωση ενός νανοσωματιδίου. Λόγω του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους, το νανοσωματίδιο εμφανίζει αυξημένη ειδική επιφάνεια σε σχέση με ένα χημικά όμοιο υλικό μεγαλύτερου όγκου (τα υλικά αυτά αναφέρονται συνήθως ως «bulk» στη διεθνή βιβλιογραφία, για να ξεχωρίσουν από τα αντίστοιχα «nano»). Στην περίπτωση λοιπόν του νανοσωματιδίου ένα μεγάλο μέρος των ατόμων που το αποτελούν, συχνά ακόμα και το μεγαλύτερο, βρίσκεται πάνω ή πολύ κοντά στην επιφάνειά του. Αυτό έχει σαν επακόλουθο την δραματική αύξηση της χημικής δραστηριότητας, γεγονός πολύ χρήσιμο σε καταλυτικές εφαρμογές για παράδειγμα.

Ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο λοιπόν, αυξάνει σημαντικά και η αυξημένη δραστηριότητα σε συνδυασμό με μείωση του βάρους είναι που κάνει αυτά τα υλικά ιδιαίτερος ελκυστικά ως προς τις τεχνολογικές τους εφαρμογές δίνοντάς τους σαφές πλεονέκτημα στην εξοικονόμηση πόρων και ενέργειας. Το πιο πάνω χαρακτηριστικό οδήγησε σε έναν πιο γενικό και λιγότερο αυστηρό ορισμό περί νανοτεχνολογίας, που δόθηκε από μία ομάδα εργασίας της «EA European Academy of Technology and Innovation Assessment» σύμφωνα με τον οποίο:

«Nanotechnology is dealing with functional systems based on the use of sub-units with specific size dependent properties of the individual sub-units or of a system of those»⁵,

ήτοι

«Η νανοτεχνολογία ασχολείται με λειτουργικά συστήματα βασισμένα στη χρήση υπο-μονάδων με συγκεκριμένες εξαρτώμενες από το μέγεθος ιδιότητες των μεμονωμένων υπο-μονάδων ή ενός συστήματος αυτών»

Αυτός ο ορισμός δεν λαμβάνει καν υπόψη το μέγεθος, αλλά επικεντρώνεται στις ιδιότητες που προκύπτουν από την μείωση του μεγέθους.

Ένας άλλος παράγοντας που κάνει τα νανοϋλικά να συμπεριφέρονται σημαντικά διαφορετικά από τα αντίστοιχα «bulk» είναι τα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται λόγω του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement).⁶ Με λίγα λόγια, όταν το μέγεθος ενός σωματιδίου είναι τόσο μικρό ώστε να γίνει συγκρίσιμο με το μήκος κύματος του ηλεκτρονίου, η κίνηση του τελευταίου περιορίζεται σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα, τα οποία τελικά γίνονται διακριτά, με αποτέλεσμα να αυξάνει το ενεργειακό χάσμα και να εμφανίζονται διεγέρσεις ηλεκτρονίων που κανονικά δεν θα λάμβαναν χώρα στο ίδιο υλικό στον μακρόκοσμο. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει τεχνολογικό ενδιαφέρον και μελετάται σε υλικά γνωστά ως κβαντικές τελείες (quantum dots).⁷

1.3. Από τον Feynman στις λειτουργικές νανοκρυσταλλικές ετεροδομές

Όπως γίνεται φανερό από τους παραπάνω ορισμούς, οποιοδήποτε υλικό αποτελείται από σωματίδια με εξωτερικές διαστάσεις στην νανοκλίμακα, καλείται νανοϋλικό. Υπάρχουν διάφοροι τύποι νανοϋλικών, φυσικά ή τεχνητά. Πολλά βιολογικά συστήματα αποτελούν ή εμπεριέχουν φυσικά, λειτουργικά νανοϋλικά. Ενδεικτικά αναφέρονται το πρωτεϊνικό περίβλημα (καψίδιο) των ιών, η σπαθίδα στα πόδια της σαύρας γκέκο (gecko), φυσικά κολλοειδή όπως το γάλα και το αίμα. Υπάρχουν βέβαια και ανόργανα φυσικά νανοϋλικά, για παράδειγμα οι άργιλοι εμφανίζουν σύμπλοκες νανοδομές, ενώ είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον ότι οι άνθρωποι, εν αγνοία τους, χρησιμοποιούν αιώνες τώρα νανοϋλικά. Για παράδειγμα τα χρωματιστά γυαλιά που χρησιμοποιούνταν από διάφορους λαούς για διακοσμητικούς σκοπούς, συχνά οφείλουν το χρώμα τους σε προσμίξεις νανοσωματιδίων οξειδίων ή μετάλλων. Τα θεμέλια ως προς την συνειδητή χημική σύνθεση νανοσωματιδίων τέθηκαν μάλλον κατά το 19^ο αιώνα, με σημείο σταθμό το 1861, οπότε και ο Graham έκανε λόγο για «κολλοειδή». Το ακρωνύμιο «-νάνο» βέβαια έκανε την εμφάνισή του μόλις το 1960 σε συνέδριο στο Παρίσι.⁸ Απ' όταν βέβαια ο άνθρωπος κατανόησε τους μηχανισμούς και αντιλήφθηκε τις προοπτικές της νανοτεχνολογίας, έχει αναπτύξει μία ευρεία γκάμα σύνθετων νανοϋλικών στα οποία ρυθμίζει τις ιδιότητες κατά βούληση, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής. Αυτό έγινε πολύ πρόσφατα, κυρίως προς τα τέλη του 20^{ου} αιώνα. Πολλοί θεωρούν ότι ο φυσικός Richard Feynman με τη διάσημη ομιλία του «There's plenty of room at the Bottom» το 1959 στην ετήσια σύνοδο της «American Physical Society» στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια (Caltech) θεμελίωσε το εννοιολογικό πλαίσιο μέσα στο οποίο κινήθηκε ένας κλάδος της επιστήμης που έμελλε να γίνει γνωστός τα επόμενα χρόνια ως «Νανοτεχνολογία».^{9,10} Υπάρχουν ενστάσεις ως προς το κατά πόσον ο Feynman μπορεί να θεωρηθεί ο «πατέρας» της νανοτεχνολογίας, είναι πάντως γεγονός πως ήταν από τους πρώτους, αν όχι ο πρώτος, που οραματίστηκε τη δυνατότητα του χειρισμού της ύλης από τον άνθρωπο σε ατομικό επίπεδο, βλέποντας ως πιθανότερο πεδίο εφαρμογής τον τομέα της μικροηλεκτρονικής και της μικροσκοπίας.

1.3.1. Είδη Νανοσωματιδίων

Κατά το δεύτερο μισό λοιπόν του 20^{ου} αιώνα αναπτύχθηκε μία ευρεία γκάμα νανοσωματιδίων, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες και το εκάστοτε πεδίο εφαρμογής. Αυτά μπορεί να είναι άμορφα, αλλά και κρυσταλλικά. Τα δεύτερα μπορούν να αποτελούνται από περισσότερους του ενός κόκκους διαφορετικά προσανατολισμένους, σαν τυπικά πολυκρυσταλλικά υλικά, ή να είναι τόσο μικρά που ουσιαστικά να είναι νανοσκοπικοί μονοκρύσταλλοι. Υπάρχουν νανοσωματίδια ανόργανα, με βάση π.χ. το πυρίτιο, αλλά και οργανικά, όπως π.χ. τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Συναντούμε νανοσωματίδια μετάλλων, ημιαγωγών ή οξειδίων μετάλλων. Εκτός από τη χημική σύσταση και το μέγεθος, το σχήμα των νανοσωματιδίων διαφοροποιεί επίσης τις ιδιότητές τους, οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν μέσα από διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις. Έτσι έχουμε νανοσωματίδια ανομοιόμορφα, που δεν εντάσσονται σε κάποιο συγκεκριμένο γεωμετρικό σχήμα ή νανοσωματίδια σφαιρικά, κυβικά, πυραμιδικά, σωληνωτά, σε σχήμα αστεριού, πρισματικά ή και άλλα.¹¹ Με κατάλληλες τεχνικές μπορούν να προκύψουν πιο πολύπλοκες δομές, π.χ. κούφιες νανοσφαίρες ή να συνδυαστούν και να προκύψουν ετεροδομές, όπου δύο διαφορετικά σωματίδια έρχονται σε επαφή και προσκολλάται το ένα πάνω στο άλλο με ηλεκτροστατικές ή άλλες αλληλεπιδράσεις, ή ένα σωματίδιο αναπτύσσεται επιταξιακά πάνω σε κάποιο άλλο. Μπορούν λοιπόν να προκύψουν υβριδικά νανοσωματίδια όπου λόγω χάρη συνυπάρχει μία οργανική με μία ανόργανη φάση ή ανόργανοι νανοκρύσταλλοι αποτελούμενοι από διαφορετικές χημικές φάσεις. Τέτοιες ετεροδομές, ανάλογα με την συμμετρία τους μπορεί να είναι κεντροσυμμετρικές, στην περίπτωση που οι διαφορετικές φάσεις αναπτύσσονται συμμετρικά γύρω από κάποιο κέντρο συμμετρίας (π.χ. νανοσωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους ή core-shell όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία) ή μη κεντροσυμμετρικές όπως π.χ. ετεροδομές τύπου αλτήρα. Ανάλογα με τη σύστασή τους τα νανοσωματίδια μπορούν να παρουσιάσουν πολλές διαφορετικές ιδιότητες, μηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές, καταλυτικές, μαγνητικές ή και συνδυασμούς αυτών. Τα σωματίδια που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, ανήκουν στις ομάδες των μαγνητικών, τύπου πυρήνα-κελύφους σωματιδίων, οπότε σε αυτές τις δύο

υποκατηγορίες θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στα υποκεφάλαια που θα ακολουθήσουν.

1.3.2. Μέθοδοι παρασκευής

Τα περισσότερα μαγνητικά υλικά είναι είτε καθαρά μέταλλα, είτε οξειδία μετάλλων και η σύνθεσή τους όσον αφορά την παραδοσιακή (bulk) μορφή είναι πλέον μια σχετικά απλή υπόθεση. Η μείωση όμως του μεγέθους στην νανοκλίμακα κάνει το εγχείρημα πιο περίπλοκο και εισαγάγει νέες προκλήσεις. Η παρασκευή μαγνητικών ή και γενικότερα μεταλλικών νανοσωματιδίων βασίζεται σε μεθόδους τόσο της ανόργανης χημείας στερεάς κατάστασης, όσο και της «υγρής» και πιο συγκεκριμένα της κolloειδούς χημείας.

Σε μια απλή προσέγγιση, νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων μπορούν να παραχθούν έπειτα από μηχανική άλεση (ball milling) του αρχικού συμπαγούς οξειδίου. Σε μία από τις πρώτες σχετικές εφαρμογές οξειδία του σιδήρου αλέθονταν παρουσία κατάλληλου επιφανειδραστικού και ενός υδρογονανθρακικού διαλύτη για να δώσουν τα λεγόμενα «σιδηρορευστά» (ferrofluids).¹² Αυτή είναι μία χαρακτηριστική «top-down» προσέγγιση, δηλαδή μία προσέγγιση κατά την οποία ένα μεγαλύτερου όγκου υλικό κατεργάζεται σταδιακά (κόβεται, χαράσσεται ή αλέθεται), ώσπου να προκύψουν τμήματα του αρχικού υλικού με διαστάσεις στην νανοκλίμακα. Η μέθοδος αυτή είναι αρκετά απλή και σχετικά εύκολο να ελεγχθεί, αλλά η χρήση της περιορίζεται κυρίως στα οξειδία των μετάλλων και σε εφαρμογές όπου η μορφολογία των σωματιδίων και η καθαρότητα της φάσης είναι δευτερεύουσας σημασίας. Μία διαφορετική προσέγγιση είναι η λεγόμενη «bottom up», κατά την οποία οι δομικές μονάδες του υλικού, άτομα, μόρια ή πρόδρομες ενώσεις που αποτελούν τους πυρήνες για τη συνέχιση της διαδικασίας, συγκεντρώνονται με ελεγχόμενο τρόπο σε νανοδομημένες διατάξεις, όπως στην περίπτωση των τεχνικών «επιταξίας». Σε αυτή την περίπτωση ο έλεγχος των συνθηκών είναι δυσκολότερος, όταν όμως επιτευχθεί, δίνει τελικά προϊόντα υψηλής καθαρότητας με μορφολογικά χαρακτηριστικά που μπορούν να

ελεγχθούν. Έχουμε για παράδειγμα τις μεθόδους της χημικής (CVD) ή φυσικής (PVD) εναπόθεσης ατμών, με τις οποίες επιτυγχάνουμε καθαρότερες φάσεις, με το επιπλέον πλεονέκτημα της εύκολης και ομοιόμορφης ανάπτυξης πολυστρωματικών επιφανειών, υστερούν όμως και αυτές στην απόδοση σωματιδίων με συγκεκριμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ομοιομορφία. Τα διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται στην νανοτεχνολογία, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος, αλλά και οι εκάστοτε παράγοντες, όπως το κόστος παραγωγής, ο χρόνος, η διαθεσιμότητα υλικών, μέσων και υποδομών έχουν συμβάλλει στην ανάπτυξη πληθώρας άλλων συνθετικών τεχνικών, όπως η χημική συγκαταβύθιση (chemical coprecipitation), η μέθοδος λύματος – πηκτής (sol – gel technique), η υδροθερμική σύνθεση και η πυρόλυση. Επειδή όμως πολύ συχνά πλέον απαιτούνται νανοϋλικά με ομοιομορφία ως προς το σχήμα και στενές κατανομές μεγεθών και δεδομένου ότι αυτά μπορούν να επιτευχθούν μόνο σε διαλύματα, οι προσεγγίσεις που βασίζονται σε μεθόδους υγρής χημείας είναι αυτές που έχουν επικρατήσει. Αυτό που έχουν κοινό όλες οι συνθετικές τεχνικές, είναι η ανάγκη σταθεροποίησης των παραγόμενων νανοσωματιδίων απέναντι στην τάση της συσσωμάτωσης, κάτι που αποτελεί αντικείμενο της κολλοειδούς χημείας. Γι' αυτό τελευταία το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει εστιαστεί στην παρασκευή νανοσωματιδίων σε κολλοειδή διαλύματα.^{13,14} Γενικά υπάρχει πληθώρα άρθρων στην διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με τις συνθετικές τεχνικές νανοσωματιδίων γενικά και μαγνητικών νανοσωματιδίων ειδικότερα ^{15,16}, αλλά και τους τρόπους με τους οποίους μπορούμε να προστατεύσουμε τα παραγόμενα σωματίδια ή να τους προσδώσουμε συγκεκριμένες λειτουργίες (functionalization) ανάλογα με τις επιθυμητές εφαρμογές. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας θα γίνει μία συνοπτική αναφορά στις γενικές τεχνικές της κολλοειδούς χημείας και των παραγόντων που επηρεάζουν εν γένει την μορφολογία του παραγόμενου προϊόντος. Το δεύτερο αυτό κομμάτι θα αναπτυχθεί περαιτέρω στα υποκεφάλαια που αφορούν συγκεκριμένα στη σύνθεση των σωματιδίων που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

1.3.3. Κολλοειδής χημεία και νανοκρύσταλλοι

1.3.3.1. Τι είναι «κολλοειδές»;

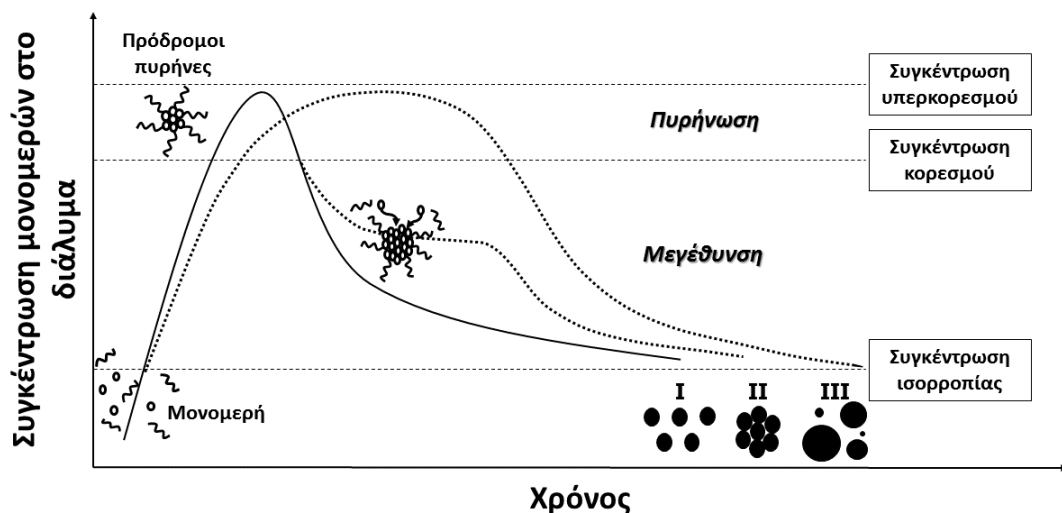
Το κολλοειδές είναι μια μορφή μείγματος, αποτελούμενου από ένα μέσο διασποράς και την διασπειρόμενη ουσία, με μέγεθος σωματιδίων (ονομάζονται και μικύλλια) συνήθως μεταξύ 1 nm και 1000 nm. Αν και δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ μοριακών διαλυμάτων και κολλοειδών με βάση το μέγεθος των σωματιδίων, η διαφορά εντοπίζεται στο εξής: Ενώ στα διαλύματα, διαλύτης και διαλυμένη ουσία αποτελούν μία φάση, στα κολλοειδή υπάρχουν δύο διακριτές φάσεις, οι οποίες υπό συνθήκες μπορούν να διαχωριστούν. Κολλοειδή μπορούν να σχηματίσουν όλες οι καταστάσεις της ύλης (στερεά, υγρά, αέρια) και όλοι οι συνδυασμοί αυτών, εκτός από τον συνδυασμό αέριο-αέριο. Έτσι, όταν αέριο διασπείρεται σε υγρό ή στερεό, μιλάμε για αφρό, όταν υγρό ή στερεό διασπείρεται σε αέριο, μιλάμε για αερόλυμα (aerosol), όταν υγρό διασπείρεται σε υγρό, για γαλάκτωμα (emulsion), ενώ όταν στερεό διασπείρεται σε υγρό, για λύμα (sol). Τέλος, έπειτα από διασπορά υγρού σε στερεό παίρνουμε πηκτή (gel) και στην περίπτωση στερεού σε στερεό, έχουμε το λεγόμενο στερεό λύμα (solid sol). Τα κολλοειδή διακρίνονται σε λυόφοβα (υδρόφοβα όταν μέσο διασποράς είναι το νερό) αν δεν υπάρχει συγγένεια διεσπαρμένης φάσης και μέσου διασποράς και σε λυόφιλα (υδρόφιλα όταν το μέσο διασποράς είναι το νερό) στην περίπτωση που υπάρχει συγγένεια μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση περιέρχονται εύκολα στην κολλοειδή κατάσταση και την εγκαταλείπουν δύσκολα. Τα κολλοειδή συστήματα διασποράς βρίσκονται κατά κάποιον τρόπο μεταξύ αιωρημάτων και διαλυμάτων. Έτσι, έχουν μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από αυτό των αιωρημάτων (ιζημάτων) και δεν μπορούν να κατακρατηθούν από τα κοινά φίλτρα (δεν διέρχονται όμως από υπερηθμούς), αλλά συνήθως το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι σημαντικά μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των διαλυμένων σωματιδίων στα διαλύματα. Τα κολλοειδή βρίσκονται σε συνεχή, άτακτη κίνηση (κίνηση Brown), ενώ συνήθως εμφανίζονται θολά, λόγω σκέδασης του φωτός (φαινόμενο Tyndall).

Τα κολλοειδή είναι εν γένει σταθερά και παραμένουν διασκορπισμένα και αιωρούμενα, δεν καθιζάνουν παρασυρόμενα από τη βαρύτητα. Η καταβύθιση των μικυλλίων, που λέγεται κροκίδωση, συνήθως αποφεύγεται χάρη στα εγγενή τους χαρακτηριστικά, συγκεκριμένα το ομώνυμο φορτίο που συνήθως αυτά διατηρούν, συνεπεία του οποίου δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις και η κίνηση Brown σε συνδυασμό με το μικρό τους μέγεθος.¹⁷ Σε κάποιες περιπτώσεις, ειδικά κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων, απαιτείται η λήψη επιπλέον μέτρων για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Ας πάρουμε για παράδειγμα την περίπτωση μαγνητικών νανοκρυστάλλων οξειδίων του σιδήρου, που αφορά την παρούσα διατριβή. Αυτοί οι κρύσταλλοι, λόγω και του μαγνητισμού τους, καταφέρνουν να υπερκεράσουν τις όποιες απωστικές δυνάμεις και να συσσωματωθούν. Ένας τρόπος για να διατηρηθούν σταθερά κολλοειδή εναιωρήματα νανοσωματιδίων, είναι η τροποποίηση της επιφάνειάς τους με επιφανειοδραστικές ουσίες,¹⁸ όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 1.3.3.2. Η επιφανειακή αυτή τροποποίηση (functionalization) μπορεί να γίνει απλώς για λόγους σύνθεσης και σταθερότητας των παραγόμενων νανοσωματιδίων, αλλά μπορεί να στοχεύει και στο να προσδώσει κάποια λειτουργικότητα στο νανοσωματίδιο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα μόρια που συνήθως χρησιμοποιούνται αποτελούνται από υδρογανανθρακικές αλυσίδες σχετικά μεγάλου μήκους που στο ένα άκρο τους έχουν μια ομάδα που παρουσιάζει κάποια συγγένεια προς την επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ η υπόλοιπη αλυσίδα και το άλλο άκρο της παρουσιάζουν χημική συγγένεια με τον διαλύτη (μέσο διασποράς). Το άκρο που ενώνεται με τα νανοσωματίδια μετάλλων ή σχετικών οξειδίων, έχουν συνήθως ομάδες που εμφανίζουν κάποιο φορτίο (αρνητικό σε αυτή την περίπτωση) λόγω διαφοράς $-+$, συζυγίας, φαινομένων συντονισμού κλπ. Η επιφανειακή τροποποίηση είναι εργαλείο που διευρύνει σημαντικά τις δυνατότητες χρήσης και το πεδίο εφαρμογών των νανοσωματιδίων.¹⁹

1.3.3.2. Κολλοειδής σύνθεση νανοκρυστάλλων

Τα θεμέλια της χημικής σύνθεσης μεταλλικών κολλοειδών σωματιδίων και της μελέτης βασικών ιδιοτήτων, τέθηκαν το 1857 από τον Faraday²⁰, αν και ο όρος «κολλοειδές» όπως είδαμε, αναφέρθηκε λίγα χρόνια αργότερα. Ο Faraday περιγράφει τη σύνθεση και μελέτη μεταλλικών (νανο-)σωματιδίων χρυσού και άλλων μετάλλων από την αναγωγή αντίστοιχων αλάτων.²¹ Όπως προαναφέρθηκε, ο βασικός στόχος, που επιτυγχάνεται ευκολότερα αν προσεγγίσουμε το θέμα με τις τεχνικές της κολλοειδούς χημείας, είναι η χημική καθαρότητα και ο έλεγχος της μορφολογίας. Ειδικά το δεύτερο επιτυγχάνεται μέσω του ελέγχου της κινητικής των δύο βασικών σταδίων της ανάπτυξης των κρυστάλλων, δηλαδή της πυρηνοποίησης ή πυρήνωσης (nucleation) και της μεγέθυνσης (growth), παρεμποδίζοντας ή ευνοώντας με κάποιον τρόπο την μεγέθυνση του κρυστάλλου προς συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Η πυρήνωση είναι μία θερμοδυναμική διαδικασία κατά την οποία έχουμε την εμφάνιση μιας μετασταθούς πρόδρομης φάσης, του πυρήνα (nucleus). Η κλασική θεωρία της δημιουργίας πυρήνων ως προϋπόθεση για την ανάπτυξη ενός κρυστάλλου περιγράφηκε από τους Becker και Döring τη δεκαετία του 1930.²² Σύμφωνα με αυτή, ένα θερμοδυναμικό σύστημα τείνει να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs και να αυξήσει τη συνολική εντροπία του συστήματος. Όσον αφορά πιο συγκεκριμένα στα νανοσωματίδια, το πλέον αποδεκτό μοντέλο για την παρασκευή νανοκρυστάλλων προτάθηκε από τους LaMer και Dinegar^{23,24} και σύμφωνα με αυτό, για την ανάπτυξη νανοκρυστάλλων απαιτείται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ένα βασικό στάδιο ανάπτυξης μικρών δομικών μονάδων, δηλαδή μικρών τμημάτων που διαθέτουν σε κάποιο βαθμό την κρυσταλλική δομή του τελικού προϊόντος και έχουν ήδη αρχίσει να καλύπτονται από επιφανειοδραστικές ουσίες (βλ. παρακάτω), τα οποία καλούνται πυρήνες. Σύμφωνα με το μοντέλο La Mer, σε αυτό το στάδιο ξεσπάει αυθόρμητα μία ραγδαία αυτό-πυρηνοποίηση. Είναι ουσιαστικά το στάδιο κατά το οποίο από μία ομογενή κατάσταση μίας φάσης, περνάμε σε κατάσταση δύο διακριτών φάσεων, δηλαδή περνάμε από την κατάσταση διαλύματος σε κατάσταση κολλοειδούς. Οι δομικές μονάδες που απαιτούνται για το σχηματισμό πυρήνων, τα λεγόμενα μονομερή, είναι δραστικές

σύμπλοκες ενώσεις μετάλλου-επιφανειοδραστικών, που προκύπτουν από τη διάλυση κάποιας πρόδρομης ένωσης (συνήθως σύμπλοκο μεταλλικού κέντρου με οργανικούς υποκαταστάτες), παρουσία του κατάλληλου διαλύτη και επιφανειοδραστικών. Για να ξεκινήσει ο σχηματισμός πυρήνων πρέπει να ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης, που αντιστοιχεί στο σημείο στο οποίο το διάλυμα γίνεται κορεσμένο σε μονομερή (Εικόνα 1. 1). Οι σχηματιζόμενες αυτές πρόδρομες ενώσεις δρουν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης, που στο επόμενο στάδιο, το στάδιο της μεγέθυνσης, θα ενωθούν με διαθέσιμα μονομερή από το διάλυμα για να αυξήσουν το μέγεθός τους ώσπου να σχηματίσουν τον τελικό νανοκρύσταλλο. Η όλη αυτή διαδικασία αποτυπώνεται στο σχετικό διάγραμμα (Εικόνα 1. 1) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των μονομερών και του χρόνου. Υπάρχουν και άλλες δύο υποπεριπτώσεις που φαίνονται στο διάγραμμα ως δύο ξεχωριστές



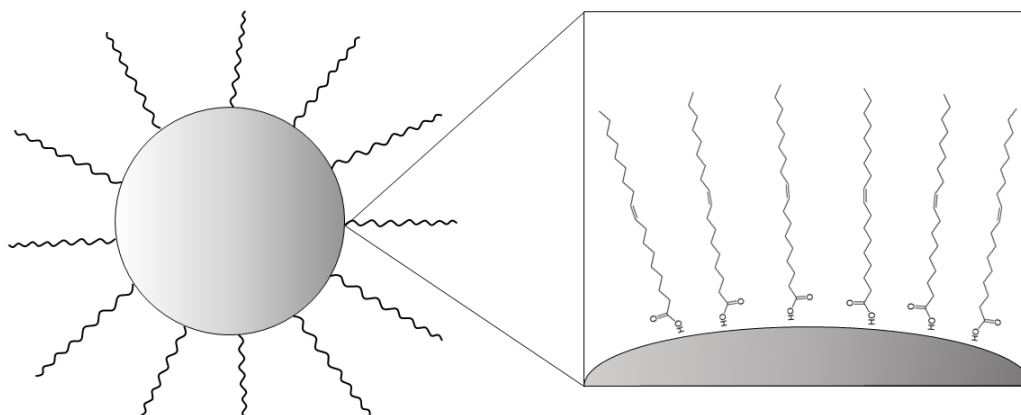
Εικόνα 1. 1 Μηχανισμός σχηματισμού νανοκρυστάλλων σε διαλύματα. Στο διάγραμμα φαίνονται 3 διαφορετικές καμπύλες που αφορούν σε 3 διαφορετικές συνθετικές πορείες. Καμπύλη I: απλή πυρήνωση βάση μοντέλου LaMer. Καμπύλη II: Πυρήνωση, ανάπτυξη και συσσωμάτωση μικρότερων υπομονάδων. Καμπύλη III: Πολλαπλή πυρήνωση και μεγέθυνση μέσω μηχανισμού «Ostwald ripening».

καμπύλες. Στην πρώτη, μία επιμήκυνση του σταδίου της μεγέθυνσης μπορεί να οδηγήσει σε συνένωση μεμονωμένων νανοκρυστάλλων που παρήχθησαν με τον μηχανισμό La Mer και να οδηγήσει σε μεγαλύτερα συσσωματώματα. Στην δεύτερη, ένα εκτενέστερο στάδιο πυρήνωσης μπορεί να οδηγήσει σε πολλαπλά περιστατικά πυρήνωσης (και όχι ένα ραγδαίο όπως προβλέπει ο La Mer) και με έναν μηχανισμό που περιγράφηκε από τον Ostwald^{25,26} να οδηγήσει τελικώς σε νανοσωματίδια με ανομοιομορφία και ποικιλία μεγεθών, με ένα μεγάλο δηλαδή εύρος κατανομής μεγεθών. Αυτό το μοντέλο ονομάζεται ωρίμανση κατά Ostwald (Ostwald ripening) και βασίζεται στο θερμοδυναμικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο τα μεγαλύτερα σωματίδια, ως πιο σταθερά ενεργειακά λόγω μικρότερου λόγου επιφάνειας/όγκου, έχουν την τάση να απορροφήσουν-ενσωματώσουν τα μικρότερα και ασταθέστερα (με μεγάλη ενέργεια) σωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάποια σωματίδια να μεγεθύνονται ανεξέλεγκτα σε βάρος κάποιων άλλων, με αποτέλεσμα την ανομοιομορφία του τελικού προϊόντος.

Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε κάποιον οργανικό διαλύτη υψηλού σημείου ζέσεως, παρουσία κάποιου επιφανειοδραστικού, όπως προαναφέρθηκε. Ο ρόλος των επιφανειοδραστικών που στην βιβλιογραφία αναφέρονται ως «surfactants» ή «ligands» ή «capping agents», είναι τόσο ουσιαστικός και περίπλοκος ταυτόχρονα, που συχνά από μόνα τους αποτελούν αντικείμενο μελέτης.^{27,28} Συχνά μάλιστα ο μηχανισμός δράσης τους δεν είναι απόλυτα κατανοητός. Η επιλογή του κατάλληλου επιφανειοδραστικού είναι καθοριστικής σημασίας για τον έλεγχο του σχήματος του νανοκρυστάλλου, αλλά και της ίδιας της αντίδρασης αφού μπορεί ταυτόχρονα να παίζει τον ρόλο του διαλύτη ή και οξειδοαναγωγικού παράγοντα. Εξίσου σημαντική είναι και η επιλογή του διαλύτη (στην περίπτωση που αυτός διαφοροποιείται από το επιφανειοδραστικό), καθώς μπορεί και αυτός να επηρεάσει την χημεία της αντίδρασης και την μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί (καθορίζεται από το σημείο ζέσεώς του).

Δεν είναι σπάνια η περίπτωση όπου δεν είναι εφικτός τεχνικά ο έλεγχος της θερμοκρασίας της αντίδρασης και έτσι αυτός γίνεται με επιλογή κατάλληλου διαλύτη ή μείγματος διαλυτών. Πάντως η δυνατότητα ακριβούς ελέγχου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης επιτρέπει τον σαφή διαχωρισμό

των σταδίων πυρήνωσης και μεγέθυνσης των κρυστάλλων, με αποτέλεσμα την παραγωγή νανοκρυστάλλων με στενή κατανομή μεγεθών. Αυτό συμβαίνει γιατί οι δύο αυτές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 1. 2 Σχηματική απλοποιημένη αναπαράσταση σφαιρικού νανοσωματιδίου επικαλυμμένου με ελαϊκό οξύ ως επιφανειοδραστικό

Η ολοκλήρωση της αντίδρασης σηματοδοτείται με την ψύξη του μείγματος της αντίδρασης και ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού. Κατά τη διαδικασία αυτή όλα τα πιθανά παραπροϊόντα, κατάλοιπα, αντιδρώντα που πιθανώς δεν έχουν αντιδράσει, καθώς και ο διαλύτης απομακρύνονται και παραλαμβάνονται τα νανοσωματίδια.

Αν και ο έλεγχος του μεγέθους επιχειρείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το πιθανότερο είναι να συνυπάρχουν και κάποια σωματίδια μη επιθυμητού μεγέθους, που είναι πιθανό να απομακρυνθούν κατά τη διάρκεια του καθαρισμού. Ο καθαρισμός εκτελείται με μία σειρά από διαδοχικές καταβυθίσεις, εκπλύσεις, φυγοκεντρήσεις και επαναδιασπορές των σωματιδίων σε κατάλληλα μέσα (διαλύτες), ενώ η επιτυχής ρύθμιση της ταχύτητας των φυγοκεντρήσεων μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο του μεγέθους των παραλαμβανόμενων σωματιδίων. Όταν πλέον παραληφθεί το καθαρό προϊόν, δηλαδή η σκόνη των νανοσωματιδίων, αυτό διασπείρεται στο επιθυμητό μέσο διασποράς και φυλάσσεται ως κolloειδές διάλυμα σε συνθήκες φύλαξης που καθορίζονται από τη φύση του υλικού. Αν η

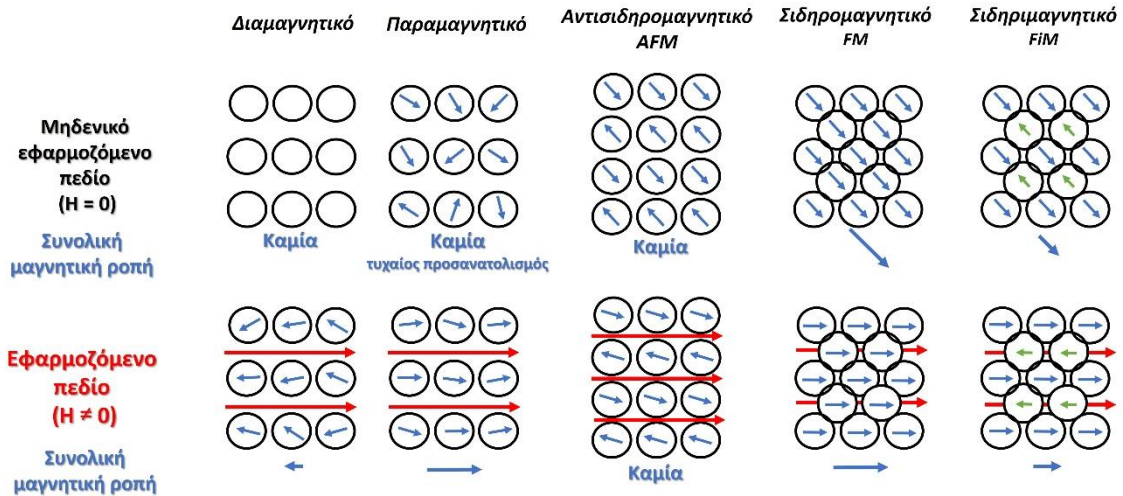
προαναφερόμενη διαδικασία γίνει αποτελεσματικά, τα κολλοειδή αυτά διαλύματα είναι σχετικά σταθερά σε βάθος χρόνου, δηλαδή τα επιφανειοδραστικά αποτρέπουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων, πράγμα που πιστοποιείται από την μη καταβύθιση αυτών που είναι ορατή με το μάτι και τα νανοσωματίδια διατηρούν τις ιδιότητές τους.

1.4. Μαγνητισμός και μαγνητικά νανοσωματίδια

1.4.1. Γενικά περί μαγνητισμού

Ο μαγνητισμός είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο υλικά ασκούν επίδραση πάνω σε άλλα υλικά μέσω απωστικών ή ελκτικών δυνάμεων και είναι γνωστός ήδη από την αρχαιότητα. Σχεδόν όλοι οι σπουδαίοι πολιτισμοί των αρχαίων χρόνων είχαν επίγνωση των μαγνητικών φαινομένων και είχαν καταφέρει σε κάποιο βαθμό να τα εκμεταλλευτούν προς όφελός τους (π.χ. μαγνητική πυξίδα). Φυσικοί μαγνήτες απαντώνται στην φύση ως ορυκτά, με πιο σημαντικό τον μαγνητίτη (Fe_3O_4). Η μόνιμη μαγνήτιση που εμφανίζουν κάποια υλικά ή γενικά η συμπεριφορά των υλικών εντός μαγνητικών πεδίων οφείλονται σε εγγενή χαρακτηριστικά των υλικών, πιο συγκεκριμένα κυρίως στην ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και στην κρυσταλλική δομή του υλικού ή γενικά την διάταξη και αλληλεπίδραση ατόμων και μορίων. Τα ηλεκτρόνια, ως κινούμενα φορτία, εμφανίζουν μαγνητική ροπή που οφείλεται τόσο στην ιδιοπεριστροφή τους (spin), όσο και στην τροχιακή στροφορμή. Σε κάθε άτομο οι περισσότερες στροφορμές σπιν αλλά και οι τροχιακές στροφορμές των ηλεκτρονίων αλληλοεξουδετερώνονται ανά ζεύγη. Οι μαγνητικές ροπές του σπιν μπορούν να καταλάβουν δύο καταστάσεις, είτε μία «προς τα πάνω» είτε μία αντιπαράλληλη «προς τα κάτω» κατεύθυνση, που έχουν να κάνουν με το αν το ηλεκτρόνιο περιστρέφεται αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα. Αν τώρα ένα ηλεκτρόνιο είναι σε κατάσταση με σπιν «πάνω», τότε η μαγνητική του ροπή θα εξουδετερώσει αυτή ενός κοντινού του ηλεκτρονίου που είναι με σπιν «κάτω». Το ίδιο συμβαίνει και για τις τροχιακές στροφορμές των ηλεκτρονίων. Η συνολική μαγνητική ροπή που εμφανίζει λοιπόν

ένα άτομο, προκύπτει από το άθροισμα των μαγνητικών ροπών των ηλεκτρονίων του, που προκύπτουν τόσο από ροπές λόγω ιδιοπεριστροφής όσο και λόγω τροχιακής στροφορμής, λαμβάνοντας υπόψη και την εξουδετέρωση όπως προαναφέρθηκε. Υλικά των οποίων τα άτομα διαθέτουν πλήρως συμπληρωμένες ηλεκτρονιακές στοιβάδες (όπως τα αδρανή αέρια), εμφανίζουν μια συνολική ακύρωση των μαγνητικών ροπών και είναι αδύνατο να μαγνητιστούν μόνιμα. Έτσι λοιπόν τα άτομα του εκάστοτε υλικού μπορούν να αντιμετωπιστούν ως μαγνητικά δίπολα, τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αλλά και με το πιθανό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι λεπτομέρειες και οι σχετικοί μηχανισμοί βασίζονται μεταξύ άλλων και σε κάπως πιο πολύπλοκες κβαντομηχανικές έννοιες και μάλλον ξεφεύγουν από τους σκοπούς της παρούσας διατριβής. Αυτό που χρειάζεται πάντως να σημειωθεί, είναι ότι όταν άτομα που παρουσιάζουν μαγνητικές ροπές πλησιάσουν το ένα με το άλλο και όταν αυτά βρεθούν εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τότε τείνουν να προσανατολίσουν ανάλογα τις μαγνητικές τους ροπές, με γνώμονα πάντα την ελαχιστοποίηση της συνολικής εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Έτσι τα υλικά, ανάλογα με την μαγνητική συμπεριφορά τους, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως διαμαγνητικά, παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά, με ιδιαίτερες υποκατηγορίες τα αντισιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά.²⁹



Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων ειδών μαγνητικής τάξης και της συμπεριφοράς τους εντός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου

Στην περίπτωση του **διαμαγνητισμού (diamagnetism)**, τα άτομα δεν έχουν μαγνητική ροπή. Όταν βρεθούν εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τότε επάγεται σε αυτά μία μαγνητική ροπή με εξαιρετικά μικρό μέτρο και κατεύθυνση αντίθετη εκείνης του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αυτό οφείλεται στην μεταβολή της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων εξαιτίας του εφαρμοζόμενου πεδίου. Διαμαγνητική συμπεριφορά επιδεικνύουν όλα τα υλικά, αυτή η μορφή μαγνητισμού είναι όμως τόσο ασθενής που επικαλύπτεται από τους άλλους τύπους μαγνητισμού, όταν αυτοί υπάρχουν και δεν έχει πρακτική σημασία. Τα **παραμαγνητικά (paramagnetic)** υλικά αποτελούνται από άτομα που διαθέτουν μία μόνιμη διπολική ροπή εξαιτίας ημιτελούς εξουδετέρωσης των επιμέρους ηλεκτρονιακών μαγνητικών ροπών. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές τους είναι τυχαία προσανατολισμένες, ώστε το υλικό να μην εμφανίζει μακροσκοπικά μαγνήτιση. Επειδή όμως οι επιμέρους μαγνητικές ροπές είναι ελεύθερες να στρέφονται, όταν εφαρμοστεί πεδίο, αυτές προσανατολίζονται σύμφωνα με το πεδίο και δρουν ενισχύοντάς το.

Τόσο τα διαμαγνητικά, όσο και τα παραμαγνητικά υλικά, θεωρούνται μη μαγνητικά, επειδή μαγνητίζονται μόνο παρουσία εξωτερικού πεδίου. Υπάρχουν όμως κάποια μεταλλικά υλικά που εμφανίζουν μόνιμη μαγνητική ροπή ακόμα και

απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Αυτά είναι τα λεγόμενα **σιδηρομαγνητικά (FM - ferromagnetic)** υλικά και οφείλουν την ροπή τους στην παρουσία μη εξουδετερωμένων επιμέρους ροπών (ασύζευκτα ηλεκτρόνια) κυρίως λόγω στροφορμής σπιν και λιγότερο λόγω τροχιακής στροφορμής. Λόγω αλληλεπιδράσεων σύζευξης μεταξύ των επιμέρους ατόμων, οι μαγνητικές ροπές τελικά προσανατολίζονται όλες προς την ίδια κατεύθυνση ακόμα και απουσία πεδίου. Σε ορισμένα υλικά, το φαινόμενο της σύζευξης των μαγνητικών ροπών εμφανίζεται με την αντιπαράλληλη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι μαγνητικές ροπές είναι δηλαδή εναλλάξ προσανατολισμένες προς την μία ή την ακριβώς αντίθετη κατεύθυνση, ώστε τελικά στο σύνολο να εξουδετερώνονται. Τα υλικά αυτά αν και έχουν επιμέρους μαγνητικές ροπές, δεν εμφανίζουν μαγνήτιση και ονομάζονται **αντισιδηρομαγνητικά (AFM - antiferromagnetic)**. Τέλος υπάρχει και η περίπτωση των **σιδηριμαγνητικών (FiM - ferrimagnetic)** υλικών, όπου και σε αυτά υπάρχει αντιπαράλληλη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών, κάποιες όμως υπερτερούν αριθμητικά έναντι των άλλων, λόγω της κρυσταλλικής δομής του υλικού (χαρακτηριστικό παράδειγμα οι φερριτές, η δομή των οποίων θα αναλυθεί αργότερα) έτσι το υλικό εμφανίζει συνολικά ροπή προς την μία ή την άλλη κατεύθυνση.

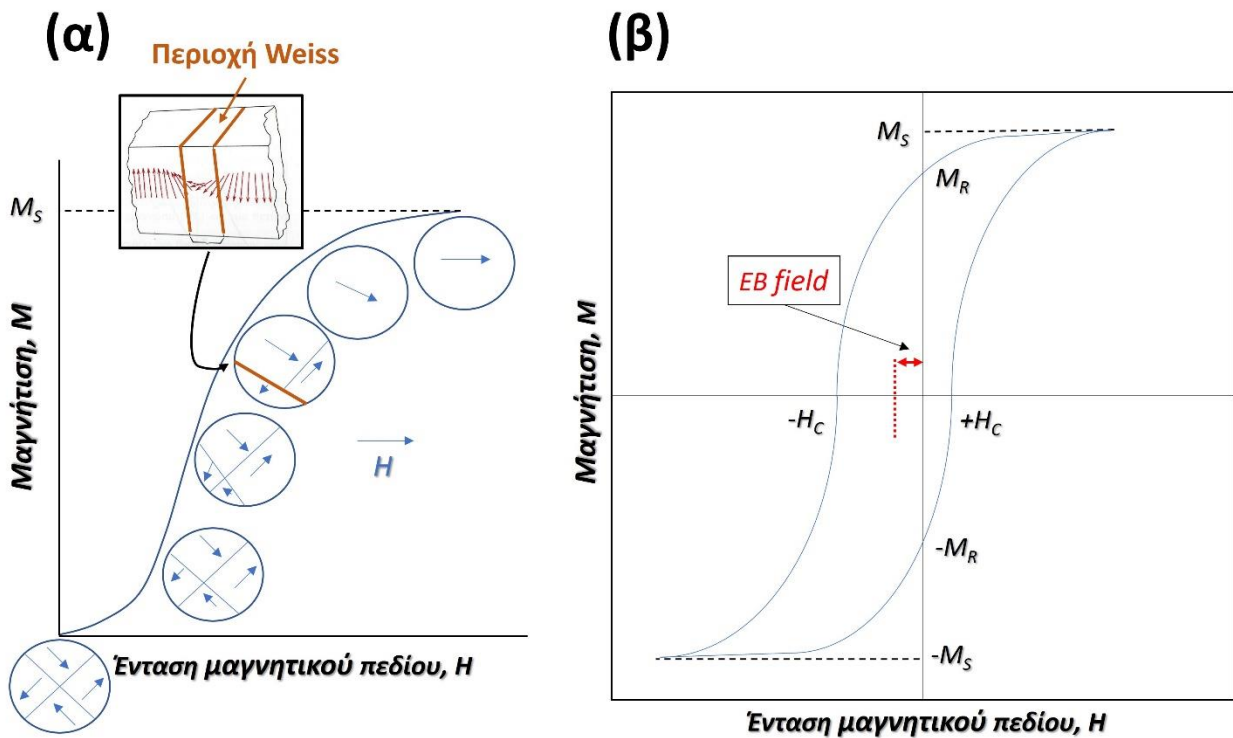
Τα μαγνητικά χαρακτηριστικά των υλικών, όπως αυτά περιεγράφηκαν πιο πάνω, επηρεάζονται και από τη θερμοκρασία. Οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι ελεύθερες να περιστρέφονται, συνεπώς καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τις θερμικές δονήσεις των ατόμων, οι ατομικές μαγνητικές ροπές που διαφορετικά θα ήταν προσανατολισμένες, τείνουν να αποκτήσουν τυχαία διεύθυνση. Έτσι σε έναν σιδηρο- ή σιδηριμαγνήτη οι μαγνητικές ροπές είναι προσανατολισμένες και το υλικό εμφανίζει μαγνήτιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με το μέγιστο της μαγνήτισης να εμφανίζεται στους 0 K. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει, οι μαγνητικές ροπές χάνουν σταδιακά τον προσανατολισμό τους λόγω θερμικών κινήσεων με συνέπεια την μείωση της μαγνήτισης. Η μείωση αυτή συνεχίζεται μέχρι μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, την λεγόμενη θερμοκρασία Κιουρί (T_C – Curie temperature), όπου πλέον οι μαγνητικές ροπές

είναι όλες τυχαία προσανατολισμένες και μπορούν να προσανατολιστούν με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οπότε το υλικό συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό. Η αντίστοιχη θερμοκρασία για τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά καλείται θερμοκρασία Νεέλ (T_N - Néel temperature).

1.4.2. Μαγνητική υστέρηση

Η επιστήμη των υλικών εστιάζει το ενδιαφέρον της στα σιδηρομαγνητικά υλικά και στην εγγενή μαγνήτιση που αυτά επιδεικνύουν, φαινόμενο το οποίο εκμεταλλευόμαστε προς όφελος μας σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Η μαγνήτιση των υλικών αυτών και γενικά η συμπεριφορά τους εντός μαγνητικών πεδίων συνοδεύεται πάντα από ένα φαινόμενο γνωστό ως υστέρηση. Ο όρος υστέρηση εισήχθη για πρώτη φορά το 1881 από τον J.A. Ewing,³⁰ για να περιγράψει ουσιαστικά μια μάλλον μη αναμενόμενη συμπεριφορά στην πόλωση και τα επαγόμενα ρεύματα σε μεταλλικούς αγωγούς κατά την στρέψη τους μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Ο Ewing σε εργασίες του που ακολούθησαν, ασχολήθηκε πιο συγκεκριμένα με την μελέτη των μαγνητικών φαινομένων και την επίδραση της υστέρησης στις καμπύλες μαγνήτισης δειγμάτων σιδήρου και χάλυβα.^{31,32} Όταν σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό εφαρμοστεί μαγνητικό πεδίο, τότε αυτό θα μαγνητιστεί, αφού οι επιμέρους μαγνητικές ροπές του θα ευθυγραμμιστούν με το πεδίο. Αν το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι αρκετά μεγάλο, το υλικό θα εμφανίσει την μέγιστη μαγνήτιση που μπορεί να εμφανίσει για τη δεδομένη θερμοκρασία, την λεγόμενη μαγνήτιση κόρου (saturation magnetization – M_s). Ειδικά δε στην περίπτωση που το υλικό ανήκει στα λεγόμενα σκληρά μαγνητικά υλικά, τότε ακόμα και στην περίπτωση που απομακρυνθεί το πεδίο, το υλικό θα παραμείνει μαγνητισμένο. Ενδεχομένως η μαγνήτισή του με την απομάκρυνση του πεδίου να είναι ελαφρώς χαμηλότερη και να αντιστοιχεί σε μια τιμή γνωστή ως παραμένουσα μαγνήτιση (remanent magnetization - M_r). Για να επανέλθει το υλικό σε μία μη μαγνητισμένη κατάσταση, μια κατάσταση μηδενικής μαγνήτισης, θα πρέπει να εφαρμοστεί εξωτερικό πεδίο αντίθετης κατεύθυνσης με ένταση H_c (coercive field – συνεκτικό πεδίο), γιατί το υλικό αντιστέκεται στην μεταβολή της κατάστασής του,

εκδηλώνοντας το φαινόμενο της υστέρησης. Αν συνεχίσει να αυξάνει η ένταση του αντίθετου εφαρμοζόμενου πεδίου, τελικά το υλικό θα φτάσει σε μία κατάσταση μαγνήτισης κόρου ($-M_s$), όπου όλες οι επιμέρους μαγνητικές ροπές θα είναι προσανατολισμένες αντιπαράλληλα ως προς την προηγούμενη κατάσταση. Αν επαναληφθεί η διαδικασία εφαρμόζοντας και πάλι μαγνητικό πεδίο αντίθετης κατεύθυνσης ούτως ώστε το υλικό να αποκτήσει και πάλι την μαγνήτιση κόρου M_s , τότε θα έχει ολοκληρωθεί ένας βρόχος, που αν αποτυπωθεί ως συνάρτηση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου H και της μαγνήτισης M του υλικού, καλείται βρόχος υστέρησης (hysteresis loop).



Εικόνα 1. 4 α) Συμπεριφορά M vs H για σιδηρο- ή σιδηριμαγνητικό πολυκρυσταλλικό υλικό, αρχικά μη μαγνητισμένο. Παρουσιάζεται η εξέλιξη των μαγνητικών περιοχών και επισημαίνονται τα όριά τους (περιοχές Weiss). **β)** Εάν το ίδιο υλικό υποστεί έναν κύκλο ευθέων και αντίστροφων κορεσμών μαγνήτισης, θα ληφθεί ο λεγόμενος βρόχος υστέρησης. Εάν το υλικό παρουσιάζει κάποιου είδους ανισοτροπία ανταλλαγής, π.χ. διεπιφάνειες διαφορετικών μαγνητικών φάσεων, τότε η οριζόντια μετατόπιση του βρόχου αποτελεί ένδειξη ύπαρξης πεδίου πόλωσης-ανταλλαγής (H_{EB} – Exchange Bias)

Όπως προαναφέρθηκε λοιπόν, αναφέρουμε ως σκληρά μαγνητικά υλικά, αυτά τα οποία εφόσον βρεθούν σε πεδίο $H \geq M_s$, αποκτούν την μαγνήτιση κόρου, την οποία διατηρούν και μετά την απομάκρυνση του πεδίου. Αυτά τα υλικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν μόνιμους μαγνήτες. Εμφανίζουν μάλιστα φαρδείς, τετραγωνισμένους βρόχους υστέρησης, σε αντίθεση με τα μαλακά μαγνητικά υλικά. Τα μαλακά υλικά έχουν πολύ στενούς βρόχους υστέρησης, αποτελούν προσωρινούς μαγνήτες και χάνουν την μαγνήτισή τους σχετικά εύκολα ή μόλις το εξωτερικό πεδίο απομακρυνθεί. Ένα υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί ως πιο μαλακό ή πιο σκληρό μαγνητικά, συγκρινόμενο με κάποιο άλλο. Πολλές φορές ακόμα και μέσα στο ίδιο το υλικό, λόγω κρυσταλλικής ανισοτροπίας, η μαγνήτιση κατά μήκος ενός κρυσταλλογραφικού άξονα είναι ευκολότερη σε σχέση με κάποιον άλλο. Το υλικό εμφανίζει δηλαδή τους λεγόμενους εύκολους και δύσκολους άξονες μαγνήτισης (easy/ hard axis), ένα φαινόμενο γνωστό ως μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.

Επειδή όμως στην πράξη σπανίως μελετάμε μονοκρυσταλλικά μαγνητικά υλικά (με εξαίρεση ίσως κάποιους πολύ μικρούς νανοκρυστάλλους που συμπεριφέρονται ως μονοκρύσταλλοι) και δεδομένου ότι τα υλικά κατά κανόνα αποτελούνται από διάφορες κρυσταλλικές περιοχές (κόκκους) διαφορετικά προσανατολισμένες μεταξύ τους, ο κάθε κόκκος αποτελεί μία αυτόνομη μαγνητική περιοχή. Εντός των περιοχών αυτών, οι μαγνητικές διπολικές ροπές είναι ευθυγραμμισμένες στην ίδια κατεύθυνση. Αυτές οι περιοχές είναι γνωστές ως «magnetic domains» ή «περιοχές Weiss» και οι διαδικασίες που αναφέρθηκαν πιο πάνω κατά την περιγραφή του βρόχου υστέρησης, ουσιαστικά αφορούν στην μαγνήτιση και τον σταδιακό προσανατολισμό όλων αυτών των μαγνητικών περιοχών. Για να είμαστε λοιπόν ακριβέστεροι, η εκδήλωση του φαινομένου της υστέρησης συνήθως αφορά στον προσανατολισμό των μαγνητικών περιοχών, παρά στον προσανατολισμό μεμονωμένων μαγνητικών ροπών. Ακόμα και ο κάθε κρυσταλλικός κόκκος μπορεί να αποτελείται από διαφορετικές περιοχές, οι οποίες, ειδικά στην περίπτωση που το υλικό δεν έχει μαγνητιστεί από εξωτερικό πεδίο, μπορούν να προσανατολίζονται κατά τέτοιον τρόπο και ακολουθώντας συγκεκριμένα μοτίβα, ούτως ώστε εν τέλει να σχηματίζουν κλειστούς μαγνητικούς

βρόχους αλληλοεξουδετερώνοντας την μαγνήτισή τους και ελαχιστοποιώντας την ενέργειά τους. Οι περιοχές αυτές χωρίζονται από μαγνητικά τοιχώματα. Τα μαγνητικά τοιχώματα είναι δηλαδή τα όρια μεταξύ περιοχών με διαφορετικό προσανατολισμό μαγνητικών ροπών. Συνήθως το μαγνητικό τοίχωμα δεν εμφανίζεται με ακαριαία αντιστροφή των μαγνητικών διπόλων. Ένα μαγνητικό τοίχωμα μπορεί να εκτείνεται σε ένα εύρος αρκετών μεμονωμένων μαγνητικών ροπών, όπου αυτές σταδιακά αλλάζουν τη διεύθυνσή τους από την μία κατεύθυνση στην άλλη, κάνοντας την αλλαγή αυτή σταδιακή, πιο ομαλή και ενεργειακά ευνοούμενη. Όταν το υλικό βρεθεί εντός πεδίου, τότε τα μαγνητικά τοιχώματα που τυχαίνει να είναι ήδη προσανατολισμένα σύμφωνα με το εξωτερικό πεδίο, αρχίζουν να μεγαλώνουν με έναν μηχανισμό που περιλαμβάνει τη σταδιακή περιστροφή μαγνητικών ροπών σύμφωνα με τα όσα προαναφέρθηκαν. Αν μπορούσαμε να δούμε αυτή την μεταβολή μακροσκοπικά, θα έμοιαζε με κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων ούτως ώστε να ευνοηθεί τελικά ένας και μόνο προσανατολισμός ροπών, αυτός που συμφωνεί με το επιβαλλόμενο πεδίο. Γενικά τα μαγνητικά φαινόμενα που εμφανίζονται στα όρια (επιφάνειες, διεπιφάνειες, μαγνητικά τοιχώματα), έχουν αρκετό ενδιαφέρον και σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως θα δούμε στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

1.4.3. Διεπιφάνειες, φαινόμενα σύζευξης – ανταλλαγής και εφαρμογές

Τα φαινόμενα που έχουν περιγραφεί μέχρι στιγμής και η μαγνητική τάξη που προκύπτει στους σιδηρομαγνήτες και αντισιδηρομαγνήτες, είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων σύζευξης – ανταλλαγής μεταξύ μαγνητικών ροπών. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προκύπτουν ουσιαστικά από αλληλεπιδράσεις Κουλόμπ (Coulomb) μεταξύ ηλεκτρονίων γειτονικών ατόμων και υπακούν στους νόμους της κβαντομηχανικής και την απαγορευτική αρχή του Pauli, που αποκλείει την ύπαρξη δύο ηλεκτρονίων στην ίδια κβαντική κατάσταση. Αν πάρουμε το απλούστερο και κλασικό παράδειγμα ενός συστήματος 2 ηλεκτρονίων, του μορίου H_2 και

εφαρμόσουμε τις εξισώσεις της κβαντομηχανικής,³³ καταλήγουμε σε μια ενέργεια ανταλλαγής, που εκφράζεται ως

$$\varepsilon = -2 (J/\hbar^2) \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (1)$$

Όπου $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ τα σπιν των δύο ηλεκτρονίων και J το ολοκλήρωμα ανταλλαγής. Για πολλαπλά ατομικά σπιν ηλεκτρονίων \mathbf{S}_1 και \mathbf{S}_2 και αν το \hbar^2 ενσωματωθεί στην σταθερά ανταλλαγής J , ο Heisenberg εξέφρασε την γενικευμένη Χαμιλτωνιανή του ως

$$H = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2)$$

Όπου \hat{S}_1, \hat{S}_2 , αδιάστατοι τελεστές σπιν. Η σταθερά ανταλλαγής J έχει μονάδες ενέργειας και συχνά εκφράζεται σε Κέλβιν, διαιρούμενη με την σταθερά του Μπόλτ兹μαν k_B . $J > 0$, υποδεικνύει σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση, ενώ $J < 0$ αντισιδηρομαγνητική. Αν θέλουμε να εκφράσουμε την Χαμιλτωνιανή για ένα πιο εκτεταμένο πλέγμα, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις αλληλεπιδράσεις των πλησιέστερων γειτόνων, τότε έχουμε

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3)$$

Ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο με σημαντικό τεχνολογικό ενδιαφέρον είναι το φαινόμενο της πόλωσης λόγω ανταλλαγής, γνωστό στην επιστημονική κοινότητα ως «Exchange bias». Το συγκεκριμένο φαινόμενο αναφέρεται στην αγκίστρωση ενός λεπτού στρώματος μαγνητικών ροπών μέσα σε μια σιδηρομαγνητική (ή σιδηριμαγνητική) φάση προς έναν προσανατολισμό, λόγω αλληλεπίδρασής τους με γειτονική αντισιδηρομαγνητική φάση. Βασική προϋπόθεση για την εμφάνιση του φαινομένου είναι η γεινίαση δύο φάσεων σιδηρομαγνήτη - αντισιδηρομαγνήτη, η ύπαρξη δηλαδή σχετικής διεπιφάνειας. Ο αντισιδηρομαγνήτης λόγω της συνολικής μηδενικής του μαγνήτισης, επηρεάζεται ελάχιστα από ένα εξωτερικό εφαρμοζόμενο πεδίο και έτσι οι μαγνητικές του ροπές παραμένουν σχεδόν ως έχουν. Μέσα στην γειτονική σιδηρο- (ή σιδηρι-) μαγνητική φάση, κοντά στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων, σχηματίζεται ένα λεπτό υμένιο μαγνητικών ροπών

που είναι προσανατολισμένες (συζευγμένες) σύμφωνα με τις ροπές του αντισιδηρομαγνήτη λόγω φαινομένων ανταλλαγής. Αν υποθέσουμε ότι και οι υπόλοιπες μαγνητικές ροπές του σιδηρομαγνήτη έχουν αρχικά όμοιο προσανατολισμό, με αυτό των συζευγμένων ροπών της διεπιφάνειας, τότε σε περίπτωση που επιχειρήσουμε να τις προσανατολίσουμε αντιπαράλληλα αντιστρέφοντας το εφαρμοζόμενο πεδίο, αυτό θα έχει ένα επιπλέον ενεργειακό κόστος για το σχηματισμού μαγνητικού τοιχώματος, αφού οι ροπές που είναι συζευγμένες με αυτές του αντισιδηρομαγνήτη αντιστέκονται εντονότερα στην αλλαγή της διεύθυνσής τους. Είναι ουσιαστικά σαν να υπάρχει στο εσωτερικό του συστήματος ένα επιπλέον πεδίο, ένα δυναμικό πόλωσης, που πειραματικά γίνεται αντιληπτό μέσω της μετατόπισης του βρόχου υστέρησης κατά μήκος του άξονα x (άξονας του πεδίου H). Το φαινόμενο παρατηρήθηκε αρχικά σε μερικώς οξειδωμένα σωματίδια κοβαλτίου το 1956.³⁴

1.4.4. Μαγνητικοί Νανοκρύσταλλοι

Στα συμπαγή υλικά (bulk), το σχήμα και το μέγεθος ουδόλως επηρεάζουν στην πράξη την μαγνητική τους συμπεριφορά. Οι μαγνητικές τους ιδιότητες (M_s , H_c , T_c) διαμορφώνονται αποκλειστικά με βάση τη χημική και κρυσταλλική δομή τους και την ύπαρξη ατελειών σε αυτά. Τα μαγνητικά νανοϋλικά από την άλλη κυριαρχούνται από φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους και φαινόμενα επιφανειών (finite size - surface effects) και διασωματιδιακές αλληλεπιδράσεις, ενώ η μαγνητική συμπεριφορά τους συχνά διαφοροποιείται από αυτή των αντίστοιχων bulk υλικών.³⁵ Επίσης η μαγνητική συμπεριφορά των νανοκρυστάλλων μπορεί να ρυθμιστεί με τη δημιουργία σύνθετων υβριδικών δομών, όπως για παράδειγμα σε σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους, καθώς επίσης και μέσω των αλληλεπιδράσεων μεμονωμένων σωματιδίων σε συμπλέγματα και αντίστοιχες νανοδομές.^{36,37,38} Όσον αφορά την επίδραση του μεγέθους στον μαγνητισμό, αυτή οφείλεται κυρίως στον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων (quantum confinement), ενώ όσον αφορά τα επιφανειακά φαινόμενα, αυτά εξηγούνται από

την διατάραξη της κρυσταλλικής δομής (symmetry breaking) κοντά στα όρια του σωματιδίου, λαμβάνοντας υπόψη ότι στα νανοσωματίδια ένα μεγάλο ποσοστό ατόμων βρίσκεται κοντά στα όρια (επιφάνεια). Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας όμως στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων είναι και το σχήμα του σωματιδίου. Η διαφοροποίηση στο σχήμα συναρτάται συνήθως με την επικράτηση μίας κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης έναντι των άλλων (ευνοείται δηλαδή η ανάπτυξη του κρυστάλλου προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση), κάτι που μπορεί να εισαγάγει μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία στο σύστημα. Επίσης η τροποποίηση του σχήματος δύναται να τροποποιήσει το πώς διατάσσονται τα σπιν στην επιφάνεια του σωματιδίου και έτσι μπορεί να έχουμε για παράδειγμα μείωση της μαγνήτισης λόγω κεκλιμένων σπιν (canted spins), δηλαδή σπιν που λόγω επιφανειακών ατελειών, λύση της συμμετρίας, ακμών, γωνιών κλπ δεν προσανατολίζονται απόλυτα στη διεύθυνση του πεδίου.

Ένας μαγνητικός νανοκρύσταλλος με σχετικά μεγάλο μέγεθος, μπορεί να θεωρηθεί ως υλικό με πολλές μαγνητικές περιοχές, διαχωρισμένες με μαγνητικά τοιχώματα, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των μακροσκοπικών υλικών. Όταν όμως το μέγεθός του μειωθεί αρκετά και περιορισθεί κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος, που είναι διαφορετικό ανά περίπτωση, τότε ο νανοκρύσταλλος συμπεριφέρεται σαν να είναι μίας μόνο περιοχής. Σε πολύ μικρά μεγέθη (ελαχίστων νανομέτρων) τα FM ή FiM συστήματα έχουν την λεγόμενη υπερπαραμαγνητική (SPM - superparamagnetic)³⁹ συμπεριφορά, καθώς η μείωση του μεγέθους συνεπάγεται και μείωση της ανισοτροπίας του κρυστάλλου. Έτσι εμφανίζουν τυχαία αλλαγή διεύθυνσης της μαγνήτισης, με την επίδραση της θερμοκρασίας και μόνο, χωρίς εφαρμογή εξωτερικού πεδίου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα διάφορα είδη μαγνητικής ανισοτροπίας που έχουν προαναφερθεί (ανισοτροπία κρυσταλλική, σχήματος, ανταλλαγής) μπορούμε να εκφράσουμε την ενέργεια μαγνητικής ανισοτροπίας

$$E(\theta) = K_{eff}V\sin^2\theta \quad (4)$$

Όπου K_{eff} η σταθερά ανισοτροπίας, V ο όγκος του νανοκρυστάλλου και θ η γωνία που σχηματίζει η μαγνήτιση με τον άξονα εύκολης μαγνήτισης (easy axis). Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία του συστήματος και η θερμική ενέργεια $k_B T$ τελικά υπερβεί το ενεργειακό φράγμα $K_{eff} V$, τότε η μαγνήτιση αλλάζει εύκολα κατεύθυνση (flipping) και έχουμε πάλι περίπτωση παραμαγνητικού (υπερπαραμαγνητικού) συστήματος. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται αυτή η μεταβολή, η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην υπερπήδηση του ενεργειακού αυτού φραγμού λόγω μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας δηλαδή, καλείται ενέργεια μπλοκαρίσματος (T_B – blocking temperature) και δίνεται από τη σχέση:

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{30k_B} \quad (5)$$

Όπου K_{eff} η σταθερά ανισοτροπίας, V ο όγκος του νανοκρυστάλλου και k_B η σταθερά Boltzmann. Η θερμοκρασία αυτή εξαρτάται από τον πειραματικό τρόπο μέτρησης (εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, χρόνος μέτρησης) και δεν αποτελεί εγγενή ιδιότητα των νανοσωματιδίων. Συνήθως μετράται η μαγνητική επιδεκτικότητα δείγματος κατά τη θέρμανση, το οποίο όμως πρώτα έχει ψυχθεί χωρίς πεδίο και στη συνέχεια υπό πεδίο. Απεικονίζεται ως ένα μέγιστο της καμπύλης μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, ειδικά όταν αυτές είναι αρκετά υψηλότερες από την T_B οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεμονωμένων σωματιδίων δεν παίζουν ιδιαίτερο ρόλο. Σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες αυτές οι αλληλεπιδράσεις αποκτούν μια πιο ουσιαστική συνεισφορά. Στα μαγνητικά νανοσυστήματα οι σημαντικότερες τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι οι λεγόμενες διπολικές αλληλεπιδράσεις (dipole-dipole interactions). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι παρούσες σε όλα τα μαγνητικά συστήματα και είναι άλλοτε ασθενέστερες και άλλοτε ισχυρότερες. Σε συστήματα όπου τα νανοσωματίδια είναι σχετικά απομακρυσμένα ή και ελεύθερα κινούμενα (π.χ. μαγνητικά υγρά - ferrofluids κλπ) οι διπολικές αλληλεπιδράσεις είναι μάλλον αμελητέες. Από την άλλη, όταν τα νανοσωματίδια είναι αγκυρωμένα σε σταθερές δομές και έρχονται εν γένει σε πιο

στενή επαφή, οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές και μπορούν να εμφανιστούν αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής για τις οποίες έχει ήδη γίνει λόγος προηγουμένως.

1.5. Δουλεύοντας με νανοϋλικά: υγιεινή και ασφάλεια

Σε αυτό το σημείο είναι μάλλον χρήσιμο να γίνει μια αναφορά στα θέματα ασφάλειας που προκύπτουν από την εργασία με νανοσωματίδια και τη χρήση τελικών προϊόντων που περιέχουν νανοσωματίδια. Τα νανοσωματίδια έχουν μπει σχετικά πρόσφατα στη ζωή μας, οπότε οι συνέπειες από την έκθεση του οργανισμού και του περιβάλλοντος σε αυτά δεν έχουν μελετηθεί ακόμα πλήρως. Για αυτό τον λόγο, οι εφαρμοζόμενοι κανονισμοί τα αντιμετωπίζουν συχνά ως εν δυνάμει βλαβερά, ακόμα και αν δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να υποστηρίζουν κάτι τέτοιο. Στην περίπτωση των κλασικών υλικών ή χημικών ουσιών, η ταξινόμησή τους γίνεται με βάση τις πιθανές επιβλαβείς συνέπειες που έχουν για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και με βάση τους φυσικοχημικούς κινδύνους που προκύπτουν κατά τη χρήση τους, δηλαδή κίνδυνος φωτιάς, έκρηξης, έκλυσης τοξικών αερίων κλπ. Ως προς τους κινδύνους για το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς, αυτοί εκτιμώνται συνήθως έπειτα από μελέτες τοξικότητας και τη συνολική γνώση που είναι διαθέσιμη έπειτα από χρόνια χρήσης κάποιων υλικών και ενδεχομένως ατυχήματα ή επικίνδυνα περιστατικά που έχουν λάβει χώρα κατά το παρελθόν. Για να εκτιμηθεί η επικινδυνότητα μιας ουσίας λαμβάνονται υπόψη οι εγγενείς κίνδυνοι της συγκεκριμένης ουσίας (για παράδειγμα μια ουσία μπορεί να είναι καταγεγραμμένη ως καρκινογόνος), ο αναμενόμενος χρόνος έκθεσης σε αυτή, η ποσότητα έκθεσης, αλλά και ο τρόπος έκθεσης που ουσιαστικά αναφέρεται στο πώς θα εισέλθει αυτή η ουσία στον ανθρώπινο οργανισμό (εισπνοή ατμών, είσοδος μέσω των βλεννογόνων κλπ).^{40,41} Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να καθορίζονται κάποια όρια ασφαλείας, ανάλογα με τον τύπο έκθεσης σε έναν πιθανώς βλαπτικό παράγοντα.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια, προσεγγίζουμε τα ζητήματα ασφαλείας από δύο πλευρές. Πρώτον, εκτιμώντας τους εγγενείς κινδύνους της εκάστοτε ουσίας, την τοξική, δηλητηριώδη ή ερεθιστική δράση κλπ που έχει μια ουσία, ανεξάρτητα

αν αυτή δουλεύεται σε επίπεδο ναοκλίμακας ή bulk υλικού. Δεύτερον, τα ναοσωματίδια έχουν το χαρακτηριστικό του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν οδοί εισόδου ενός ναοσωματιδίου στο σώμα, που στην περίπτωση μεγαλύτερων υλικών δεν υφίστανται. Μία χημική ένωση που ως bulk υλικό δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη επικινδυνότητα, διότι δεν εκλύει τοξικούς ατμούς, είναι σταθερή στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες και αν τη χειριστεί κανείς με τους στοιχειώδεις κανόνες ασφαλείας, πρακτικά δεν μπορεί να προσβάλλει τον οργανισμό, είναι πιθανόν να εγκυμονεί δυνητικούς κινδύνους όταν επεξεργασθεί σε επίπεδο ναοκλίμακας, αφού αλλάζουν οι τρόποι πιθανής προσβολής.⁴² Γενικά εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η παραγωγή, διάθεση και χρήση χημικών ουσιών διέπεται από δύο κυρίως κανονισμούς, τον REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals – Καταχώριση, Αξιολόγηση, Αδειοδότηση και Περιορισμοί Χημικών προϊόντων) και τον CLP (Classification, Labelling and Packaging – Ταξινόμηση, Επισήμανση και Συσκευασία). Ο κανονισμός REACH παρέχει ένα πλαίσιο κανόνων διασφαλίζοντάς μας από τους πιθανούς κινδύνους που προκύπτουν από την παραγωγή και χρήση όλων των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται τόσο σε βιομηχανική κλίμακα όσο και από τον τελικό χρήστη, αναθέτοντας όμως το βάρος της ευθύνης στις επιχειρήσεις. Μέρος του κανονισμού REACH είναι η έκθεση χημικής ασφάλειας (CSR – Chemical Safety Report) που καταγράφει και αξιολογεί τους πιθανούς κινδύνους με βάση τα σενάρια έκθεσης (exposure scenario) σε χημικές ουσίες. Ο κανονισμός CLP λαμβάνει ουσιαστικά υπόψη την υφιστάμενη γνώση για την εκάστοτε ουσία και ρυθμίζει τους κανόνες σήμανσης των προϊόντων, ώστε ο χρήστης να μπορεί εύκολα να αναγνωρίσει ενδεχόμενους κινδύνους και να προβεί στα κατάλληλα μέτρα προστασίας. Έτσι προκύπτουν τα γνωστά πικτογράμματα, οι εικόνες δηλαδή που συνοδεύουν τα προϊόντα και αποτελούν μέρος της συσκευασίας αυτών, παρέχοντας πληροφορίες για την τοξικότητα, ευφλεκτικότητα, ερεθιστικότητα κλπ. Για τα ναουλικά δεν υπάρχουν ρητές απαιτήσεις που να προκύπτουν από αυτούς τους κανονισμούς και συνήθως αυτά ταξινομούνται και σημαίνονται με βάση τον ορισμό της αντίστοιχης ουσίας, αν αυτή αναφέρεται στους σχετικούς κανονισμούς. Επίσης συχνά η διακινούμενη ποσότητα είναι μικρότερη

από την απαιτούμενη για την ένταξη σε αυτά τα ρυθμιστικά πλαίσια. Η Ευρωπαϊκή Ένωση, λαμβάνοντας υπόψη τις εμπορικές προοπτικές των νανοϋλικών, έχει αναγνωρίσει την ανάγκη αξιολόγησης των κινδύνων από τη χρήση νανοϋλικών και μέσω της αρμόδιας ευρωπαϊκής αρχής για τα χημικά (ECHA – European Chemicals Agency) έχει κινητοποιηθεί ήδη ώστε να αποκτηθεί επαρκής επιστημονική και τεχνική γνώση ούτως ώστε να μπορούν να ταξινομηθούν σωστά οι νέες αυτές μορφές υλικών στα πλαίσια των κανονισμών REACH CLP.⁴³ Για τον σκοπό αυτό έχουν χρηματοδοτηθεί σχετικά έργα, όπως το NANoREG (έληξε τον Φεβρουάριο του 2017) και το NanoSafety Cluster (που βάσει σχεδιασμού θα συνέχιζε με Ευρωπαϊκή χρηματοδότηση τουλάχιστον μέχρι το 2020).

1.5.1. Σωστές εργαστηριακές πρακτικές

Όπως προαναφέρθηκε, οι κανονιστικές ρυθμίσεις για την ασφάλεια των νανοϋλικών είναι ελλιπείς, ενώ και οι μικρές ποσότητες νανοϋλικών που προκύπτουν από εργαστηριακής κλίμακας παραγωγή ούτως ή άλλως δεν εντάσσονται στα παραπάνω ρυθμιστικά πλαίσια. Θα γίνει λοιπόν εδώ μία σύντομη αναφορά στις εργαστηριακές πρακτικές που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων τις παρούσας διατριβής και που θεωρείται καλό εν γένει να τηρούνται κατά τον χειρισμό νανοσωματιδίων σε εργαστηριακό επίπεδο, αφού φυσικά τηρούνται οι κανόνες και σχετικές διατάξεις της νομοθεσίας, όπου και όταν υπάρχουν.

Η παρασκευή των νανοσωματιδίων έγινε με μεθόδους υγρής χημείας σε κλειστή γραμμή Schlenk. Παρόλα αυτά λαμβάνονταν όλα τα απαραίτητα μέσα προστασίας για την προφύλαξη από εκτινασσόμενα σταγονίδια σε περίπτωση κακού χειρισμού, απότομης μεταβολής θερμοκρασίας του μίγματος, απότομης μεταβολής πίεσης κλπ. Αυτό σημαίνει ότι η σύνθεση λάμβανε χώρα πάντα μέσα σε απαγωγό με κλειστό τον μπροστινό προστατευτικό υαλοπίνακα, όταν δεν γινόταν κάποιος χειρισμός στη γραμμή, σε σημείο που να διασφαλίζεται επαρκής ροή αέρα από τον περιβάλλοντα χώρο προς τον απαγωγό (10 - 15 cm περίπου από το επίπεδο του εργαστηριακού πάγκου). Πάντα κατά το χειρισμό της γραμμής

σύνθεσης ή του παραγόμενου προϊόντος χρησιμοποιούνται εργαστηριακά γυαλιά προστασίας. Όλες οι διαδικασίες γίνονται φορώντας προστατευτικά γάντια μίας χρήσης, κατά προτίμηση νιτριλίου ή βινυλίου και με πιστοποίηση τουλάχιστον EN374-3, EN374-2. Σε περίπτωση χειρισμού σκόνης νανοσωματιδίων, χρησιμοποιούνται μάσκα αναπνοής (ιδανικά πρέπει να χρησιμοποιείται μάσκα με πιστοποίηση FFP3). Πρέπει να τονιστεί ότι οι συνήθεις προστατευτικές συσκευές είναι προορισμένες να προστατεύουν από σωματίδια της κλίμακας του μικρόμετρου και όχι νανοσωματίδια. Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι αυτά τα μέσα προστασίας αποτελούν απλά έναν επιπλέον φραγμό και σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τις σωστές τεχνικές και πρακτικές για την κατά το δυνατόν ελαχιστοποίηση της έκθεσης. Πρέπει να αντικαθίστανται συχνά και σε κάθε περίπτωση αν έρθουν σε άμεση επαφή με τον εν δυνάμει επικίνδυνο παράγοντα, πρέπει να απορρίπτονται άμεσα ακολουθώντας τους κανόνες διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων. Αν για παράδειγμα ένα γάντι μίας χρήσης έρθει σε επαφή με υγρή ή στερεή φάση που περιέχει νανοσωματίδια, επιβάλλεται η άμεση απόρριψή του και το σχολαστικό πλύσιμο του χεριού. Η χρήση εργαστηριακής ποδιάς θεωρείται αυτονόητη, με την επισήμανση ότι πρέπει να επιλέγονται εργαστηριακές ποδιές μικτής ύφανσης, κατάλληλες για χημικό εργαστήριο και όχι για παράδειγμα βαμβακερές που έχουν την τάση να απορροφούν τα υγρά και παρέχουν χαμηλού επιπέδου φραγμό ενάντια σε χημικές ουσίες. Είναι ουσιώδες η εργαστηριακή ποδιά καθώς και ο λοιπός προστατευτικός εξοπλισμός να μην χρησιμοποιείται εκτός του χημικού εργαστηρίου για την αποφυγή διασποράς επικίνδυνων παραγόντων. Συνιστάται η αποφυγή πλυσίματος της εργαστηριακής ποδιάς σε οικιακό πλυντήριο, ενώ όταν έρθει η ώρα να αντικατασταθεί ή σε περιπτώσεις τυχαίας εκτεταμένης διασποράς χημικών ουσιών πάνω στην ποδιά, αυτή να αντιμετωπίζεται ως τοξικός παράγοντας και να μην απορρίπτεται μαζί με τα συμβατικά απόβλητα.

Όλα τα παραπροϊόντα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη εργασία απορρίφθηκαν ως χημικά/τοξικά απόβλητα με κατάλληλη σήμανση και με διαχωρισμό αυτών όπου ήταν απαραίτητο (π.χ. αλογονωμένα – μη αλογονωμένα προϊόντα) και έπειτα από συνεννόηση με την εταιρία διαχείρισης αποβλήτων. Ως

παραπροϊόντα νοούνται τόσο τα παραπροϊόντα της σύνθεσης, όσο και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για εκπλύσεις ή καθαρισμό σκευών. Πριν το πλύσιμο υαλικών και λοιπών σκευών, οι εναπομείνασες ουσίες απομακρύνονταν με κατάλληλο διαλύτη που απορριπτόταν ως επικίνδυνος και έπειτα πλενόταν το σκεύος με νερό και σαπούνι σε νεροχύτη συνδεδεμένο με το κοινό δίκτυο αποχέτευσης. Ως επικίνδυνα απόβλητα απορρίπτονταν και όλα τα υπόλοιπα σκεύη μίας χρήσης που χρησιμοποιήθηκαν, όπως βελόνες, σύριγγες, διηθητικά χαρτιά, αναλώσιμα ζύγισης κλπ.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά την συλλογή και τον καθαρισμό ποσοτήτων νανοσωματιδίων που έχουν προκύψει από διαρροές και λοιπά μικροατυχήματα. Στην περίπτωση υγρών χρησιμοποιείται απορροφητικό χαρτί, το οποίο έπειτα απορρίπτεται σε κάδο επικίνδυνων αποβλήτων. Αφού συλλεχθεί όλη η ποσότητα, χρησιμοποιείται και πάλι χαρτί εμβαπτισμένο σε κατάλληλο διαλύτη, για το τελικό στάδιο του καθαρισμού και έπειτα απορρίπτεται και αυτό στα επικίνδυνα απόβλητα. Στην περίπτωση στερεών αποβλήτων (π.χ. σκόνης νανοσωματιδίων) σε καμία περίπτωση δεν πρέπει αυτά να σκουπιστούν ή να απομακρυνθούν με οποιονδήποτε άλλον τρόπο, παρά μόνο και πάλι με κατάλληλο νωπό πανί.

Τα στερεά ή υγρά απόβλητα του εργαστηρίου εν γένει, διαχωρίζονταν σύμφωνα με τις εκάστοτε οδηγίες, σημαίνονταν κατάλληλα και φυλάσσονταν σε σφραγισμένα δοχεία, σε συνθήκες επαρκούς αερισμού, μέχρι την απομάκρυνσή τους από εταιρεία διαχείρισης με την κατάλληλη τεχνογνωσία και πιστοποίηση για τον χειρισμό τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων. Σε όσες περιπτώσεις υπήρχε η δυνατότητα να απορριφθούν τα απόβλητα, λαμβάνοντας τις κατάλληλες προφυλάξεις, μέσω των συμβατικών οδών, αυτό γινόταν ούτως ώστε να περιοριστεί ο όγκος των τοξικών αποβλήτων. Για παράδειγμα όποτε χρησιμοποιήθηκαν ισχυρά ανόργανα οξέα, θεωρήθηκε προτιμότερο αυτά να εξουδετερωθούν πλήρως με μαγειρική σόδα και έπειτα από έλεγχο pH και αραίωση με νερό να απορριφθούν στο αποχετευτικό σύστημα.

1.6. Εφαρμογές και προοπτικές μαγνητικών νανοκρυστάλλων – κίνητρο διατριβής

1.6.1. Εφαρμογές μαγνητικών νανοκρυστάλλων

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα υποκεφάλαια το μέγεθος των νανοκρυστάλλων και συνεπώς ο λόγος επιφάνειας προς όγκο μπορεί να διαφοροποιήσει τις μαγνητικές τους ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατικά μαγνητικά υλικά, αλλά και να διευρύνει το πεδίο χρήσης τους σε εφαρμογές που μπορούν να εκμεταλλευτούν τις μικρές τους διαστάσεις, όπως στην ηλεκτρονική, μικροηλεκτρονική, τις σύγχρονες τεχνολογίες γενικά και σε βιολογικές εφαρμογές. Η ελευθερία στον σχεδιασμό και ανάπτυξη ποικίλων λειτουργικών δομών/ετεροδομών, μέσω των διαθέσιμων εργαστηριακών τεχνικών, μας επιτρέπουν την κατά βούληση τροποποίηση ή ενίσχυση των ιδιοτήτων τους, πράγμα πολύ σημαντικό. Η δε ελεγχόμενη διευθέτησή τους σε διατεταγμένες δομές μικρότερης ή μεγαλύτερης κλίμακας μπορεί να οδηγήσει στην ενίσχυση φαινομένων μέσω μαγνητικής διασωματιδιακής και διεπιφανειακής σύζευξης.

Τα νανοσωματίδια και ειδικότερα η υποκατηγορία των μαγνητικών νανοσωματιδίων έχουν μελετηθεί αρκετά ως προς τη χρήση τους σε κλινικές εφαρμογές, κυρίως ως απεικονιστικά μέσα στην μαγνητική τομογραφία (MRI – Magnetic Resonance Imaging), αλλά και σε άλλες τεχνικές⁴⁴. Μία σημαντική εφαρμογή που αυτή τη στιγμή βρίσκεται στη φάση των κλινικών δοκιμών αφορά την λεγόμενη «Μαγνητική Υπερθερμία».^{45,46,47} Κλινικές δοκιμές με σφαιρικούς νανοκρυστάλλους οξειδίων του σιδήρου και ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν γίνει μέχρι στιγμής σε περιπτώσεις καρκίνου στον εγκέφαλο (πολύμορφο γλοιοβλάστωμα)^{48,49} και στον προστάτη⁵⁰. Η υπερθερμία εν γένει είναι ένα είδος μη επεμβατικής και σχετικά ήπιας θεραπείας, όπου συγκεκριμένος ιστός ή και ολόκληρο το σώμα εκτίθεται σε υψηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία υψηλότερη της φυσιολογικής, συνήθως 40-43°C) με σκοπό την αντιμετώπιση κάποιας ασθένειας, π.χ. του καρκίνου. Η υπερθερμία μέσω ακτινοβολίας (μικροκύματα, ραδιοσυχνότητες, υπέρηχοι, υπέρυθρο) είναι μια τεχνική που ήδη έχει εφαρμογή

στη θεραπεία του καρκίνου, κυρίως συμπληρωματικά με τις κλασικές χημειοθεραπευτικές/ ακτινοθεραπευτικές προσεγγίσεις. Στην μαγνητική υπερθερμία, αυτό γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά (νανοκρύσταλλοι σφαιρικού σχήματος έχουν μελετηθεί κυρίως) εγχέονται στον ιστό-στόχο και υποβάλλονται σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Καθώς διεγείρονται από το μαγνητικό πεδίο, μεταβάλλουν τον προσανατολισμό των σπιν με βάση το εξωτερικό πεδίο και αποδίδουν θερμότητα, βάση του μηχανισμού χαλάρωσης Néel-Brown. Η ικανότητα αυτή καθορίζεται από την ισχύ και τη συχνότητα του πεδίου, το υλικό του σωματιδίου, το μέγεθος, αλλά και το σχήμα του. Η χρήση νανοκρυστάλλων για αυτό το σκοπό έχει σαφή πλεονεκτήματα,⁵¹ αφού το μικρό τους μέγεθος τους επιτρέπει να εισχωρούν εύκολα στους ιστούς και ίσως να διαπερνούν τους φυσικούς βιολογικούς φραγμούς, ενώ μειώνει ή και εξαλείφει τυχόν παρενέργειες. Έτσι μπορούν να εγχέονται κοντά στον καρκινικό ιστό και να θερμαίνουν τοπικά και στοχευμένα, με ελάχιστες συνέπειες για τους υγιείς ιστούς, κάτι που είναι δύσκολο για τις τεχνικές υπερθερμίας που βασίζονται σε ακτινοβολία. Ακόμα, το μικρό τους μέγεθος, τους επιτρέπει να ξεπερνούν σχετικά εύκολα τον εκάστοτε ενεργειακό φραγμό που εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό των μαγνητικών ροπών τους σύμφωνα με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Η υπό μελέτη θεραπευτική προσέγγιση έχει στόχο την αποτελεσματική καταπολέμηση καρκινικών κυττάρων χάρη στην αύξηση της θερμοκρασίας αυτών τοπικά, που οδηγεί στην αυτόλυση των κυττάρων και την αδυναμία πολλαπλασιασμού, σε ιστούς μάλιστα που είναι δύσκολη έως αδύνατη μια παραδοσιακή επεμβατική ή ακόμα και ακτινολογική προσέγγιση. Θα μπορούσε δυνητικά να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με τις γνωστές και ήδη υπάρχουσες μη επεμβατικές τεχνικές, όπως η ακτινοθεραπεία/ ραδιοθεραπεία και η χημειοθεραπεία ή και να τις αντικαταστήσει πλήρως, αφού αυτές παρουσιάζουν σημαντικές παρενέργειες, μειώνοντας έτσι στο ελάχιστο την προκαλούμενη δυσφορία στο θεραπευόμενο άτομο. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι τα εν λόγω μαγνητικά νανοσωματίδια διασπώνται και αποβάλλονται σχετικά εύκολα και χωρίς παρενέργειες από τον οργανισμό, μόλις επιτελέσουν την λειτουργία τους, όπως έχει φανεί από τις μέχρι τώρα μελέτες και στην περίπτωση

που βασίζονται σε ενώσεις σιδήρου (η συνηθέστερη περίπτωση) τότε τα ιόντα σιδήρου μπορούν να οδηγηθούν μετά τη διάσπαση στις αποθήκες σιδήρου του οργανισμού.⁵² Η απόδοση της θεραπευτικής προσέγγισης εκφράζεται με τον δείκτη SAR (Specific Absorption Rate), ήτοι τον ρυθμό ειδικής απορρόφησης $\Delta T/\Delta t$, δηλαδή τον ρυθμό απορρόφησης θερμότητας εξαιτίας έκθεσης σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και πιο συγκεκριμένα η απόδοση των νανοσωματιδίων ως προς την μαγνητικά επαγόμενη παραγωγή θερμικής ενέργειας μετρείται με τον SLP (Specific Loss Power), ήτοι τον δείκτη ειδικών απωλειών, δύο ποσότητες που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του εφαρμοζόμενου πεδίου και αυτά των χρησιμοποιούμενων νανοκρυστάλλων, δηλαδή σύσταση, μέγεθος, σχήμα κλπ, αλλά και του μέσου διασποράς.⁵³ Έτσι, μελετώνται διαφόρων ειδών νανοσωματίδια, ώστε να βρεθούν τα βέλτιστα χαρακτηριστικά ως προς τη χημική σύσταση, το μέγεθος και το σχήμα, που να ενισχύουν εν τέλει την θερμική τους απόκριση και συνεπώς την αποτελεσματικότητά τους. Η θερμική τους απόκριση έχει να κάνει με τους μηχανισμούς μετατροπής της μαγνητικής τους ενέργειας⁵⁴, που στην περίπτωση μονοκρυσταλλικών νανοσωματιδίων που συμπεριφέρονται ως παραμαγνητικά εκφράζονται κυρίως με την χαλάρωση Néel (Néel relaxation)⁵⁵ και Brown (Brown relaxation).⁵⁶ Η χαλάρωση Néel αφορά τον επαναπροσανατολισμό του διανύσματος της μαγνητικής ροπής του σωματιδίου. Όταν το νανοσωματίδιο είναι μονοκρυσταλλικό, εμφανίζει μια συνισταμένη μαγνητική ροπή, ο προσανατολισμός της οποίας και ο ενεργειακός φραγμός που απαιτείται να ξεπεραστεί γι' αυτή την ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη φύση του κρυστάλλου του μαγνητικού υλικού. Συνήθως υπάρχει ένας άξονας εύκολης μαγνήτισης (easy axis) που καθορίζεται από τις ιδιαιτερότητες του κρυσταλλικού πλέγματος και η μαγνητική ροπή προσανατολίζεται παράλληλα ή αντιπαράλληλα ως προς αυτό τον άξονα. Η εναλλαγή μεταξύ των δύο κατευθύνσεων περιορίζεται από έναν ενεργειακό φραγμό που υπαγορεύεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Η χαλάρωση Brown αφορά την τυχαία, θερμική, περιστροφική κίνηση και διάχυση ολόκληρου του σωματιδίου μέσα στον φορέα, στο μέσο διασποράς των σωματιδίων δηλαδή και εξαρτάται από τον φορέα αυτό, το μέγεθος και το σχήμα του σωματιδίου.⁵⁷ Για

τις βιολογικές εφαρμογές που συζητάμε εδώ, ο φορέας είναι ίδιος (υδατικής βάσης κυρίως, ανθρώπινοι ιστοί, αίμα κλπ) και αν θεωρήσουμε ότι μελετάμε σωματίδια σε ένα στενό και καθορισμένο εύρος μεγεθών, αλλά και συγκεκριμένα σχήματα, γίνεται αντιληπτό ότι μπορούμε να επηρεάσουμε την θερμική απόκριση επεμβαίνοντας κυρίως στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και τη χαλάρωση Néel.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} = \frac{1}{\tau_0 e^{KV/k_B T}} + \frac{k_B T}{3\eta V} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) δίνει τον συνολικό χρόνο χαλάρωσης που περιλαμβάνει δύο συνιστώσες, τον χρόνο χαλάρωσης με μηχανισμό Néel (τ_N) και τον χρόνο χαλάρωσης με μηχανισμό Brown (τ_B). τ_0 είναι ο μέσος χρόνος χαλάρωσης ως απόκριση σε κάποια θερμική διακύμανση, K η σταθερά ανισοτροπίας k_B είναι η σταθερά Boltzman, T η θερμοκρασία, V ο υδροδυναμικός όγκος του σωματιδίου και η ο συντελεστής δυναμικού ιξώδους.^{58,59} Ο ρυθμός ειδικής απορρόφησης SLP ενός σωματιδίου που προκύπτει ως αποτέλεσμα του μηχανισμού χαλάρωσης που περιγράφηκε πιο πάνω (κυρίως από την συνιστώσα Néel) παρουσία εξωτερικού εναλλασσόμενου πεδίου δίνεται από την σχέση

$$SLP = \frac{\mu_0 H_{AC} M_S}{2\rho} L(x) \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7)$$

Όπου ρ η πυκνότητα του υλικού του σωματιδίου, H_{AC} η ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου που δέχεται το σωματίδιο, M_S η μαγνήτιση κορεσμού του σωματιδίου, μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού, ω είναι η γωνιακή συχνότητα που προκύπτει από την συχνότητα f του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, τ ο χρόνος χαλάρωσης που αφορά τον μηχανισμό Néel και $L(x)$ παράγοντας που σχετίζεται με την μαγνητική επιδεκτικότητα και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του σωματιδίου.^{58,59} Χωρίς να υπεισέλθουμε σε λεπτομέρειες που ξεφεύγουν από τον σκοπό της διατριβής, γίνεται εμφανές από τους παραπάνω τύπους ότι για δεδομένα χαρακτηριστικά σωματιδίου (μορφολογία-μέγεθος, σύσταση κλπ)

μπορούμε να αυξήσουμε το SLP αυξάνοντας την μαγνήτισή του εάν είναι εφικτό (για δεδομένα μορφολογικά χαρακτηριστικά σωματιδίου δεν υπάρχουν μεγάλα περιθώρια βελτίωσης) ή επεμβαίνοντας στον μηχανισμό χαλάρωσης Néel, αυξάνοντας την ανισοτροπία του όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

Νανοκρύσταλλοι που βασίζονται στο σίδηρο (μεταλλικός σίδηρος, οξειδία σιδήρου, οξειδία σιδήρου και άλλων στοιχείων μεταπτώσεως) είναι αυτά που προσελκύουν το ενδιαφέρον χάρη στις μαγνητικές ιδιότητες του σιδήρου. Πολλές μελέτες έχουν αναδείξει τους νανοκρυστάλλους σιδήρου κυβικού σχήματος ως τους καλύτερους υποψηφίους, χάρη στην μειωμένη επιφανειακή ανισοτροπία^{60,61,62,63}, σε βαθμό όμως που καθορίζεται από τη σύσταση και τη δομή τους. Έτσι εμφανίζουν υψηλότερες τιμές μαγνήτισης για τον ίδιο όγκο υλικού. Οι τιμές SAR/SLP μπορούν να ενισχυθούν με τη δημιουργία διεπιφανειών σε σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους. Γενικά, γίνονται κυρίως προσπάθειες για νανοκρυστάλλους με μεγέθη έως 20 nm με στόχευση την ενίσχυση των φαινομένων ανταλλαγής (Exchange bias), ακόμα και με τη δημιουργία επάλληλων διεπιφανειών,⁶⁴ για να αποκτήσουν την απαιτούμενη μαγνητική απόκριση, ώστε να είναι κατάλληλα για εφαρμογές υπερθερμίας. Στην παρούσα μελέτη αναδεικνύεται η ικανότητα των σφαιρικών νανοκρυστάλλων να δώσουν υψηλές τιμές SAR χάρη και στις αυξημένες δομικές ατέλειες που προκύπτουν μέσα από συγκεκριμένα πρωτόκολλα σύνθεσης και διερευνάται διεξοδικά ο μηχανισμός δημιουργίας και ελέγχου αυτών των ατελειών. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να δράσουν με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που δρουν οι διεπιφάνειες και να ενισχύσουν το πεδίο Exchange Bias και συνεπώς τις τιμές SAR/SLP.

Τα νανοκρυσταλλικά αυτά σωματίδια έχουν κερδίσει πρόσφατα το ενδιαφέρον ως μέσα ταυτόχρονης διάγνωσης και θεραπείας, ένας κλάδος της νανοβιοτεχνολογίας που αναφέρεται πλέον ως «Theranostics», από τον συνδυασμό των λέξεων «Therapy» (θεραπεία) και «Diagnostics» (η εφαρμογή τεχνικών διάγνωσης). Μπορεί η ιδέα να μην είναι εντελώς καινούρια, η χρήση όμως νανοσωματιδίων για αυτό τον σκοπό την κάνει αρκετά δελεαστική. Τα

νανοσωματίδια που προορίζονται για τέτοιες εφαρμογές είναι κυρίως μαγνητικά και πρέπει να έχουν τη δυνατότητα απεικόνισης, παραδείγματος χάρη ενός καρκινικού όγκου και ταυτόχρονα να μπορούν να οδηγηθούν στοχευμένα μόνο σε αυτόν τον όγκο και όχι σε υγιείς ιστούς, για να τον καταστρέψουν, για παράδειγμα μέσω μαγνητικής υπερθερμίας ή και ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων.⁶⁵ Αυτή η τελευταία εφαρμογή που ουσιαστικά μετατρέπει νανοσωματίδια σε φορείς φαρμακευτικών ουσιών (drug delivery) μπορεί να επιτυγχάνεται λόγω της φύσης του νανοσωματιδίου, για παράδειγμα κούφια σφαιρικά νανοσωματίδια που μεταφέρουν στο εσωτερικό τους τα απαιτούμενα μόρια-φάρμακα και τα οποία διαλύονται υπό προϋποθέσεις, αποκρινόμενα στην μεταβολή των φυσικοχημικών συνθηκών, ώστε να τα αποδεσμεύσουν. Μπορεί όμως να απαιτεί και κάποιου είδους τροποποίηση της επιφάνειας του σωματιδίου μέσω κάποιας χημικής διεργασίας (functionalization). Με αντίστοιχη επιφανειακή τροποποίηση, μπορούν να προσδεθούν στην επιφάνεια κάποιων νανοσωματιδίων συγκεκριμένα καταλυτικά ενεργά μόρια, ώστε να χρησιμοποιηθεί έπειτα αυτό το σύστημα για τον διαχωρισμό καταλυτών, πρωτεϊνών ή κυττάρων, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως δομικά στοιχεία ή φορείς δομικών μονάδων για την ανάπτυξη διάφορων άλλων δομών.¹⁶ Ενδιαφέρον έχουν και οι μαγνητικά ενεργοί φωτονικοί κρύσταλλοι, μαγνητικοί νανοκρύσταλλοι δηλαδή, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από εναλλαγές του δείκτη διάθλασης του φωτός και των οπτικών τους ιδιοτήτων με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.⁶⁶

Τέλος, σε έναν κόσμο με ολοένα αυξανόμενο όγκο ψηφιακών δεδομένων, μεγάλο είναι το ενδιαφέρον για τις τεχνολογικές εφαρμογές που αφορούν την μαγνητική αποθήκευση δεδομένων (μαγνητικές ταινίες, σκληροί δίσκοι - HDD, μονάδες αποθήκευσης σταθερής κατάστασης – SSD και μνήμες τυχαίας προσπέλασης - MRAM). Η ανισοτροπία ανταλλαγής και το φαινόμενο «Exchange bias» είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε εφαρμογές μαγνητικής αποθήκευσης δεδομένων. Μπορούν να αξιοποιηθούν από την μία στο μαγνητικό μέσο αποθήκευσης, αφού εισάγοντας ανισοτροπία ανταλλαγής μπορούμε να μετατρέψουμε ένα μαλακό μαγνητικό υλικό σε «μόνιμο» μαγνήτη, που θα διατηρεί την μαγνητική του κατάσταση και συνεπώς την αποθηκευμένη πληροφορία, αλλά θα μπορεί να την

μεταβάλει σχετικά εύκολα με την εφαρμογή μικρού σχετικά εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Από την άλλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην κεφαλή ανάγνωσης, αφού από την ανακάλυψη του φαινομένου το 1988^{67,68} (βραβείο Νόμπελ 2007)⁶⁹ και την περιγραφή της αρχής λειτουργίας το 1993⁷⁰ έχουν προταθεί πολλά συστήματα που κάνουν χρήση του φαινομένου της γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης (GMR) και αποτελούν ουσιαστικά πολυστρωματικά συζευγμένα με φαινόμενα ανταλλαγής συστήματα που καλούνται βαλβίδες σπιν (spin valves). Αυτά λόγω της αυξημένης ευαισθησίας τους σε σχέση με τα κλασικά συστήματα ανισοτροπικής μαγνητοαντίστασης (AMR), φάνηκε από την αρχή ότι είναι πολλά υποσχόμενα για την εφαρμογή τους ως αισθητήρες πεδίου στις κεφαλές ανάγνωσης των μαγνητικών ταινιών (που ήταν ακόμα διαδεδομένες εκείνη την εποχή αλλά πλέον αποτελούν ξεπερασμένη τεχνολογία), αλλά και στους σκληρούς δίσκους και τις μνήμες MRAM.⁷¹ Σήμερα που η τάση είναι η αποθήκευση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου όγκου δεδομένων με ταυτόχρονη μείωση των φυσικών διαστάσεων των συσκευών, οι νανοδομές που πιθανώς να εμφανίζουν τα προαναφερθέντα φαινόμενα αποκτούν ξεχωριστή σημασία. Επί του παρόντος, είναι τεχνικά εφικτά, μέσα μαγνητικής αποθήκευσης με διάμετρο κόκκου (μαγνητικής περιοχής) περίπου 8nm και αντιστοιχία 6-10 κόκκους ανά bit πληροφορίας. Οι προσπάθειες που καταβάλλονται είναι προς την κατεύθυνση της μείωσης του μέσου μεγέθους κόκκου, πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να επιτευχθούν υλικά με κόκκους αρκετά μικρούς αλλά και θερμοδυναμικά σταθερούς ταυτόχρονα. Αυτό έχει στρέψει τις ερευνητικές ομάδες προς την ανάπτυξη νανοκρυσταλλικών σωματιδίων εξαιρετικά μικρής διαμέτρου και πολύ στενής κατανομής μεγεθών, ούτως ώστε να μπορούν να οργανωθούν σε νανοδομές που ονομάζονται υπερπλέγματα. Σε ερευνητικό τουλάχιστον επίπεδο έχουν επιτευχθεί τέτοιες νανοδομές νανοσωματιδίων FePt.⁷² Ο λόγος της επιλογής του FePt ως υλικού, είναι ότι αυτό αποτελεί μάλλον τον καλύτερο υποψήφιο για μια νέα τεχνολογία, την θερμικά υποβοηθούμενη μαγνητική εγγραφή (HAMR – Heat Assisted Magnetic Recording), που βασίζεται στην στιγμιαία (σε επίπεδο nanosecond ή και λιγότερο) θέρμανση του κόκκου σε $T > T_c$, την εγγραφή της πληροφορίας με εφαρμογή πεδίου και έπειτα σταθεροποίηση της νέας μαγνητικής κατάστασης λόγω ψύξης της εν λόγω

περιοχής. Η τεχνική αυτή υπόσχεται αύξηση της πυκνότητας πληροφορίας και σταθεροποίηση της μαγνητικής κατάστασης στις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας.^{73,74} Είναι όμως δύσκολα εφαρμόσιμη σε νανοδομές υπερπλεγμάτων όπως αυτή που προαναφέρθηκε, διότι κατά την θέρμανση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (για το FePt T_c = 750 K) καταστρέφεται η δομή. Οι μεγάλες εταιρίες κατασκευής μέσων μαγνητικής αποθήκευσης διεξάγουν έρευνα πάνω σε αυτή την τεχνολογία και ενώ αρχικά είχε επικρατήσει η αντίληψη πως το 2016 - 2017 θα βλέπαμε τα πρώτα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα, αυτό αναθεωρήθηκε, με προοπτική να συμβεί κάποια στιγμή μετά το 2020, καθώς οι προσπάθειες συνεχίζονται ούτως ώστε να καταστεί πιο αποδοτική από την υπάρχουσα τεχνολογία.⁷⁵

1.6.2. Προοπτικές και κίνητρο της παρούσας διατριβής

Βασική στόχευση λοιπόν για τις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν, είναι η καθιέρωση πρωτοκόλλων που να παράγουν αξιόπιστα και επαναλήψιμα, υψηλής ποιότητας νανοκρυστάλλους με ακριβή έλεγχο των μορφολογικών και δομικών τους χαρακτηριστικών. Οι κρύσταλλοι αυτοί θα πρέπει να βρίσκονται σε μία περιοχή μεγεθών όπου ιδανικά θα εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά (< 20 nm), ενώ θα εμφανίζουν και επιπλέον πλεονεκτήματα στην αλληλεπίδρασή τους με βιολογικούς ιστούς, αν πρόκειται για βιολογικές εφαρμογές ή π.χ στην πυκνότητα μαγνητικά εγγεγραμμένης πληροφορίας, εάν πρόκειται για τεχνολογικές εφαρμογές. Το μικρό μέγεθος όμως δημιουργεί προκλήσεις, όπως την χαμηλότερη μαγνήτιση λόγω μικρού μαγνητικού όγκου (μικρότερες τιμές μαγνήτισης κορεσμού) και την δυσκολία του «παγώματος» της μαγνήτισης σε συγκεκριμένη κατάσταση ή την χαμηλή απόδοση μαγνητικά επαγόμενης θερμότητας, ακριβώς εξαιτίας της μικρής μαγνήτισης, της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς και της ευκολίας επαναπροσανατολισμού των σπιν. Το δεύτερο μπορεί να λυθεί με εισαγωγή μαγνητικής ανισοτροπίας στο σύστημα, που μπορεί να είναι ανισοτροπία σχήματος, επιφανειακή, κρυσταλλική αλλά και ανισοτροπία

προερχόμενη από διεπιφάνειες σε μαγνητικές ετεροδομές. Συχνά όμως η εισαγωγή ανισοτροπίας λειτουργεί προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτήν της αύξησης της μαγνήτισης. Γι' αυτό απαιτείται προσεκτική ρύθμιση των παραγόντων που επηρεάζουν την μαγνητική απόκριση ενός συστήματος, ώστε να επιτευχθεί μια λεπτή ισορροπία που θα οδηγήσει ταυτόχρονα στην βέλτιστη μαγνήτιση κορεσμού και στην βέλτιστη μαγνητική ανισοτροπία, που πιστεύεται ότι θα ενισχύσει τεχνολογικά εκμεταλλεύσιμα φαινόμενα, όπως η ύπαρξη πεδίου σύζευξης-ανταλλαγής (exchange bias) και θα δώσει ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα σε τέτοια νανουλικά, όπως π.χ. η αύξηση του SAR για εφαρμογές υπερθερμίας κλπ.

Λαμβάνοντας υπόψη τα όσα προαναφέρθηκαν περί μαγνητικής εγγραφής, γίνεται προφανής η ανάγκη για την ανάπτυξη υλικών στην νανοκλίμακα, που να μπορούν να αυξήσουν την πυκνότητα της μαγνητικής εγγραφής και να διασφαλίσουν την ακεραιότητα της εγγεγραμμένης πληροφορίας. Αυτό θα μπορούσε να γίνει εναλλακτικά προς την HAMR με νανοδομές που παρουσιάζουν ανισοτροπία ανταλλαγής και γιατί όχι να φτάσουμε κάποτε και στο σημείο όπου ένα bit πληροφορίας θα εγγράφεται σε ένα μεμονωμένο νανοσωματίδιο. Αυτή η ιδανική περίπτωση δεν είναι ίσως τόσο μακρινή, χρειάζεται όμως ακόμα αρκετή δουλειά, ειδικά στις μαγνητικές κεφαλές εγγραφής/ανάγνωσης για να φτάσουν στο σημείο να μπορούν να εγγράψουν και να διαβάσουν πληροφορία αξιόπιστα από μεμονωμένα νανοσωματίδια. Επίσης πρέπει να αναζητηθούν και να τυποποιηθούν οι βέλτιστες τεχνικές σύνθεσης που παράγουν νανοκρυσταλλικά σωματίδια με υψηλό βαθμό ομοιομορφίας ως προς το σχήμα και το μέγεθος, ειδικά αν θέλουμε αυτά να χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες για την ανάπτυξη εκτεταμένων υπερδομών (superstructures) που θα αποτελούνται από διατεταγμένους μεμονωμένους νανοκρυστάλλους. Επιπλέον, αυτές οι τεχνικές, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, να μην έχουν δηλαδή ως αντιδρώντα ή παραπροϊόντα επιβλαβείς και επικίνδυνες ουσίες ή τουλάχιστον να τις ελαχιστοποιούν κατά το δυνατόν. Πρέπει να χαρακτηρίζονται από σχετική ευκολία και να λαμβάνουν υπόψη και το κόστος, διότι σε μία πιθανή εμπορική εφαρμογή κάτι τέτοιο είναι πολύ σημαντικό. Τέλος,

απαιτείται να διακρίνονται από καλή επαναληψιμότητα και να μπορούν να παράγουν με αξιοπιστία το προϊόν σύμφωνα με το σχεδιασμό.

Όσον αφορά το κομμάτι των εφαρμογών νανοβιοτεχνολογίας, η παρούσα διατριβή κινήθηκε με γνώμονα την βελτιστοποίηση της μαγνητικής απόκρισης νανοκρυσταλλικών ετεροδομών, σε ένα εύρος μεγεθών που δεν ξεπερνά τα 20 nm, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν και κυρίως για να έχουν τη δυνατότητα εύκολης αντιστροφής της συνολικής τους στροφορμής σπιν όταν υποβάλλονται σε εξωτερικό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας f , ώστε μέσω των μηχανισμών χαλάρωσης Néel-Brown να μπορούν να αποδώσουν αποτελεσματικά μαγνητικά επαγόμενη θερμική ενέργεια. Με τον γενικό όρο μαγνητική απόκριση, εννοούμε το σύνολο των μαγνητικών ποσοτήτων που μπορούν να μετρηθούν πειραματικά, όπως η μαγνήτιση, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία που συνήθως ποσοτικοποιείται από το συνεκτικό πεδίο H_C και η ανισοτροπία ανταλλαγής που εμφανίζεται με την μετρήσιμη ποσότητα του πεδίου H_{EB} (H Exchange Bias). Όπως προαναφέρθηκε, αυτές οι ποσότητες συχνά εξαρτώνται με διαφορετικό τρόπο από τις παραμέτρους του συστήματος που μπορούμε να ελέγξουμε και κινούνται ενδεχομένως προς αντίθετες κατευθύνσεις. Ο στόχος λοιπόν ήταν να κατανοηθούν οι μηχανισμοί με βάση τους οποίους τα μορφολογικά ή δομικά χαρακτηριστικά τέτοιων νανοκρυστάλλων επιδρούν στον μαγνητισμό και να προταθεί εάν είναι δυνατό ένα σύστημα σε αυτό το εύρος μεγεθών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά και καλές προοπτικές τεχνολογικής αξιοποίησης. Ο βέλτιστος συνδυασμός των ποσοτήτων M_s , H_C και H_{EB} θεωρείται ότι οδηγεί και σε υψηλούς ρυθμούς ειδικής απορρόφησης (SAR) κάτι που επιχειρήθηκε να επιβεβαιωθεί με αξιολόγηση θεωρητικών υπολογισμών.

Οι στόχοι της καθιέρωσης και αξιολόγησης αποτελεσματικών πρωτοκόλλων σύνθεσης και της διερεύνησης του ρόλου του μεγέθους, της μορφολογίας και των δομικών ατελειών επιχειρήθηκε να επιτευχθούν στο πρώτο σκέλος της παρούσας διατριβής, που ασχολήθηκε με την παρασκευή νανοκρυσταλλικών ετεροδομών τύπου πυρήνα-κελύφους, $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$. Καθώς αυτό δεν είναι ένα καινούριο σύστημα, βασικός στόχος ήταν η διερεύνηση των συνθετικών παραμέτρων που επιδρούν στην μορφολογία των σωματιδίων, ούτως ώστε να είναι εφικτός ο

σχεδιασμός και η παρασκευή σωματιδίων ποικίλων μεγεθών, κυρίως στο εύρος μεγεθών που ενδιαφέρουν για τις προαναφερθείσες εφαρμογές (8 – 20 nm) και διαφορετικών σχημάτων. Ιδιαίτερη μέριμνα ελήφθη ώστε να χρησιμοποιηθούν οι πλέον φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι και επιχειρήθηκε η καθιέρωση συνθετικών πρωτοκόλλων που να παράγουν τα επιθυμητά σωματίδια με υψηλό βαθμό αξιοπιστίας και επαναληψιμότητας.

Ένα άλλο σκέλος, που ξεφεύγει από την επιστημονική γνώση που είναι μέχρι στιγμής διαθέσιμη για αυτό το σύστημα και επιχειρεί να την πάει ένα βήμα παραπέρα, είναι η ενδελεχής μελέτη της δομής του συστήματος αυτού με ένα συνδυασμό συμβατικών τεχνικών (TEM, XRD, μαγνητικές μετρήσεις) και πολύ πιο προηγμένων (x-PDF). Η γνώση που προέκυψε θα μπορούσαμε να πούμε ότι μπορεί να εξηγήσει σε ένα βαθμό τα πολλές φορές αντιφατικά δεδομένα που προκύπτουν σχετικά με την μαγνητική συμπεριφορά τέτοιων σωματιδίων και μπορεί να βοηθήσει στον σχεδιασμό τέτοιων συστημάτων με τις επιθυμητές ιδιότητες, ώστε να εξυπηρετούν τις τεχνολογικές ανάγκες.

Σε ένα δεύτερο σκέλος, όταν πλέον είχαν καθιερωθεί τα σχετικά πρωτόκολλα και είχε διερευνηθεί η συνεισφορά της μορφολογίας και της δομής στον μαγνητισμό, μελετήθηκε ένα τροποποιημένο σύστημα πυρήνα-κελύφους, στο οποίο εισήχθησαν ιόντα κοβαλτίου, σε μια διαδικασία βασιζόμενη στην λογική της χημικής υποκατάστασης και σχηματίστηκαν εντέλει οι αντίστοιχοι φερρίτες $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}-\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Αυτό έγινε για να διερευνηθεί η δυνατότητα ενίσχυσης της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας του συστήματος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι, σε αυτή την περίπτωση, το τροποποιημένο συνθετικό πρωτόκολλο που τελικά προτείνεται, προέκυψε ως αποτέλεσμα συνδυασμού διαφορετικών πρωτοκόλλων της βιβλιογραφίας και κατάλληλων αλλαγών, ώστε να είναι εύκολο στην εφαρμογή του και γενικά να πληροί τις προϋποθέσεις που περιγράφηκαν πιο πάνω, ενώ αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματικό στο σχεδιασμό και τον ακριβή έλεγχο της στοιχειομετρίας του παραγόμενου φερρίτη και προέκυψαν κάποιες μη αναμενόμενες δυνατότητες ρύθμισης της δομής με την ενσωμάτωση του Co.

Χώρος για επιπλέον έρευνα φυσικά και υπάρχει, η βασική όμως πρόκληση είναι η αύξηση της παραγωγικής ικανότητας των πρωτοκόλλων που προτείνονται

από εργαστηριακή κλίμακα, σε μεγαλύτερη, αν όχι βιομηχανική, διατηρώντας ταυτόχρονα τον ίδιο αποτελεσματικό έλεγχο των συνθηκών (scaling up). Αυτό δυστυχώς συχνά είναι αρκετά δύσκολο και όπως έδειξε η εμπειρία, στην περίπτωση των ναοσωματιδίων είναι ακόμα δυσκολότερο, καθώς οι διαδικασίες είναι πολύ ευαίσθητες και ακόμα και μικρές αλλαγές στις παραμέτρους μπορούν να αλλάξουν καθοριστικά τα αποτελέσματα.

1.7. Βιβλιογραφία

- (1) Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity. *Biointerphases* **2007**, 2 (4), MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
- (2) Borm, P. J.; Robbins, D.; Haubold, S.; Kuhlbusch, T.; Fissan, H.; Donaldson, K.; Schins, R.; Stone, V.; Kreyling, W.; Lademann, J.; Krutmann, J.; Warheit, D.; Oberdorster, E. The Potential Risks of Nanomaterials: A Review Carried out for ECETOC. *Part. Fibre Toxicol.* **2006**, 3 (1), 11. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11>.
- (3) European Commission. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the Definition of Nanomaterial (Text with EEA Relevance) (2011/696/EU), 2011.
- (4) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354 (6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- (5) Schmid, G.; Decker, M.; Ernst, H.; Fuchs, H.; Grünwald, W.; Grunwald, A.; Hofmann, H.; Mayor, M.; Rathgeber, W.; Simon, U. Small Dimensions and Material Properties. A Definition of Nanotechnology. *Eur. Akad.* **2003**, 11 (03).
- (6) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (7), 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>.
- (7) Takagahara, T.; Takeda, K. Theory of the Quantum Confinement Effect on Excitons in Quantum Dots of Indirect-Gap Materials. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (23), 15578–15581. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15578>.
- (8) Heinzerling, P.; Oetken, M. Nanochemistry - A Split between 18th Century and Modern Times. *World J. Chem. Educ.* **2018**, 6 (1), 1–7. <https://doi.org/10.12691/wjce-6-1-1>.
- (9) Lear, J. A Staggeringly Small World. In *New Scientist*, Reed Business Information, 1960; p 220.
- (10) Toumey, C. P. Reading Feynman Into Nanotechnology: A Text for a New Science. *Techné: Research in Philosophy and Technology*. November 1, 2008. <https://doi.org/10.5840/techne20081231>.
- (11) Camargo, P. H. C.; Rodrigues, T. S.; da Silva, A. G. M.; Wang, J. Controlled Synthesis: Nucleation and Growth in Solution. In *Metallic Nanostructures*; Xiong, Y., Lu, X., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; p 51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11304-3_2.
- (12) Papell, S. S.; Faber, O. C. *On the Influence of Nonuniform Magnetic Fields on Ferromagnetic Colloidal Sols*; National Aeronautics and Space Administration, 1968; Vol. 4676.
- (13) Cozzoli, P. D. *Advanced Wet-Chemical Synthetic Approaches to Inorganic Nanostructures*; Kerala, India, 2008.

- (14) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3757–3778. <https://doi.org/10.1021/cr010350j>.
- (15) Botha, S. S.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Feyer, M.; Hofstadt, H.-W.; Kelashvili, G.; Kinge, S.; Matoussevitch, N.; Nagabhushana, K. S.; Wen, F. A Review—How Nanoparticles Emerged from Organometallic Chemistry. *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18* (11), 566–572. <https://doi.org/10.1002/aoc.808>.
- (16) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2007**, *46* (8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>.
- (17) Χατζηιωάννου, Θ. Π. Γινόμενο Διαλυτότητας - Σχηματισμός Ιζημάτων: Κolloειδή. In *Χημική Ισορροπία και Ανόργανη Ποιοτική Ημιμικροανάλυση*; Αθήνα, 2003; pp 181–184.
- (18) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schöffler, F.; Heiss, W. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (20), 6352–6353. <https://doi.org/10.1021/ja0692478>.
- (19) Sperling, R. A.; Parak, W. J. Surface Modification, Functionalization and Bioconjugation of Colloidal Inorganic Nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368* (1915), 1333–1383. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>.
- (20) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- (21) Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- (22) Becker, R.; Döring, W. Kinetic Treatment of Germ Formation in Supersaturated Vapour. *Ann. Phys.* **1935**, *24*, 719–752.
- (23) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- (24) Mer, V. K. L. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (6), 1270–1277. <https://doi.org/10.1021/ie50510a027>.
- (25) Ostwald, W. Über Die Vermeintliche Isomerie Des Roten Undgelben Quecksilberoxyds Und Die Oberflächenspannungsfester Körper. *Z Phys Chem* **1900**, *34*, 495.
- (26) Ostwald, W. *Z Phys Chem* **1901**, *37*, 385.
- (27) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476. <https://doi.org/10.1021/cm4000476>.
- (28) Xu, Z.; Shen, C.; Hou, Y.; Gao, H.; Sun, S. Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (9), 1778–1780.
- (29) Callister, W. D., Jr. Μαγνητικές Ιδιότητες. In *Επιστήμη Και Τεχνολογία Των Υλικών*; Γαλιώτης, Κ., Μπογιατζής, Σ. Χ., Μελέτης, Ε. Ι., Βανακάρας, Α. Γ., Δρακοπούλου, Ε. Π., Μπασκούτας, Σ. Α., Ταγκούλης, Β. Σ., Πλιάγκος, Κ. Α.,

- Ψαρράς, Γ. Χ., Translators; Εκδόσεις Τζιόλα: Θεσσαλονίκη, 2008; pp 829–866.
- (30) Ewing, J. A. VII. On the Production of Transient Electric Currents in Iron and Steel Conductors by Twisting Them When Magnetised or by Magnetising Them When Twisted. *Proc R Soc Lond* **1882**, *33*, 21–23.
- (31) Ewing, J. A. III. On Effects of Retentiveness in the Magnetisation of Iron and Steel. (Preliminary Notice.). *Proc R Soc Lond* **1882**, *34*, 39–45.
- (32) Ewing, J. A. I. Experimental Researches in Magnetism. *Proc R Soc Lond* **1885**, *38*, 58–62.
- (33) Coey, J. M. D. In *Magnetism and Magnetic Materials*; pp 135–138.
- (34) Meiklejohn, W. H.; Bean, C. P. New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.* **1956**, *102* (5), 1413–1414. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1413>.
- (35) Gubin, S. P. Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape and Interactions. In *Magnetic Nanoparticles*; Wiley-VCH; pp 197–223.
- (36) Kostopoulou, A.; Velu, S. K. P.; Thangavel, K.; Orsini, F.; Brintakis, K.; Psycharakis, S.; Ranella, A.; Bordonali, L.; Lappas, A.; Lascialfari, A. Colloidal Assemblies of Oriented Maghemite Nanocrystals and Their NMR Relaxometric Properties. *Dalton Trans* **2014**, *43* (22), 8395–8404. <https://doi.org/10.1039/C4DT00024B>.
- (37) Kostopoulou, A.; Brintakis, K.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Douvalis, A. P.; Lascialfari, A.; Manna, L.; Lappas, A. Assembly-Mediated Interplay of Dipolar Interactions and Surface Spin Disorder in Colloidal Maghemite Nanoclusters. *Nanoscale* **2014**, *6* (7), 3764–3776. <https://doi.org/10.1039/C3NR06103E>.
- (38) Kostopoulou, A.; Lappas, A. Colloidal Magnetic Nanocrystal Clusters: Variable Length-Scale Interaction Mechanisms, Synergetic Functionalities and Technological Advantages. *Nanotechnol. Rev.* **2015**, *4* (6). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2014-0034>.
- (39) Bean, C. P.; Livingston, J. D. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (4), S120–S129. <https://doi.org/10.1063/1.2185850>.
- (40) Βαλαβανίδης, Αθ. Π. *Χημικοί Παράγοντες Στο Εργασιακό Περιβάλλον: Προβλήματα Υγείας Και Ασφάλειας Των Εργαζομένων*; Σύγχρονα Θέματα: Αθήνα, 1995.
- (41) Χουρδάκης, Κ. Μ. *Τοξικολογία Του Ανθρώπου*; Θεσσαλονίκη, 2004.
- (42) Amoabediny, G. H.; Naderi, A.; Malakootikhah, J.; Koohi, M. K.; Mortazavi, S. A.; Naderi, M.; Rashedi, H. Guidelines for Safe Handling, Use and Disposal of Nanoparticles. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *170*, 012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/170/1/012037>.
- (43) ECHA - European Chemicals Agency. *Nanomaterials*. ECHA - European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/el/regulations/nanomaterials>.
- (44) Cheon, J.; Lee, J.-H. Synergistically Integrated Nanoparticles as Multimodal Probes for Nanobiotechnology. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1630–1640. <https://doi.org/10.1021/ar800045c>.
- (45) Moroz, P.; Jones, S. K.; Gray, B. N. Magnetically Mediated Hyperthermia: Current Status and Future Directions. *Int. J. Hyperthermia* **2002**, *18* (4), 267–284. <https://doi.org/10.1080/02656730110108785>.

- (46) Rosensweig, R. E. Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *252*, 370–374. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0).
- (47) Lagendijk, J. J. W. Hyperthermia Treatment Planning. *Phys. Med. Biol.* **2000**, *45*, R61–R76.
- (48) van Landeghem, F. K. H.; Maier-Hauff, K.; Jordan, A.; Hoffmann, K.-T.; Gneveckow, U.; Scholz, R.; Thiesen, B.; Brück, W.; von Deimling, A. Post-Mortem Studies in Glioblastoma Patients Treated with Thermotherapy Using Magnetic Nanoparticles. *Biomaterials* **2009**, *30* (1), 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.09.044>.
- (49) Gamarra, L.; Silva, A. C.; Oliveira, T. R.; J. B. Mamani; Malheiros, S. M. F.; Malavolta, L.; Pavon, L. F.; Sibov, T. T.; Amaro Jr, E.; Gamarra, L. Application of Hyperthermia Induced by Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Glioma Treatment. *Int. J. Nanomedicine* **2011**, 591. <https://doi.org/10.2147/IJN.S14737>.
- (50) Johannsen, M.; Thiesen, B.; Wust, P.; Jordan, A. Magnetic Nanoparticle Hyperthermia for Prostate Cancer. *Int. J. Hyperthermia* **2010**, *26* (8), 790–795. <https://doi.org/10.3109/02656731003745740>.
- (51) Laurent, S.; Dutz, S.; Häfeli, U. O.; Mahmoudi, M. Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *166* (1–2), 8–23. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>.
- (52) Lartigue, L.; Alloyeau, D.; Kolosnjaj-Tabi, J.; Javed, Y.; Guardia, P.; Riedinger, A.; Péchoux, C.; Pellegrino, T.; Wilhelm, C.; Gazeau, F. Biodegradation of Iron Oxide Nanocubes: High-Resolution *In Situ* Monitoring. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 3939–3952. <https://doi.org/10.1021/nn305719y>.
- (53) Garaio, E.; Sandre, O.; Collantes, J.-M.; Garcia, J. A.; Mornet, S.; Plazaola, F. Specific Absorption Rate Dependence on Temperature in Magnetic Field Hyperthermia Measured by Dynamic Hysteresis Losses (Ac Magnetometry). *Nanotechnology* **2015**, *26* (1), 015704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/1/015704>.
- (54) Fortin, J.-P.; Wilhelm, C.; Servais, J.; Ménager, C.; Bacri, J.-C.; Gazeau, F. Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (9), 2628–2635. <https://doi.org/10.1021/ja067457e>.
- (55) NEEL, L. Theorie Du Trainage Magnetique Des Ferromagnetiques En Grains Fins Avec Applications Aux Terres Cuites. *Ann Geophys* **1949**, *5*, 99–136.
- (56) Brown, W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. *Phys. Rev.* **1963**, *130* (5), 1677–1686. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1677>.
- (57) Kötitz, R.; Weitschies, W.; Trahms, L.; Semmler, W. Investigation of Brownian and Néel Relaxation in Magnetic Fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *3*.

- (58) Osaci, M.; Cacciola, M. Specific Loss Power in Superparamagnetic Hyperthermia: Nanofluid versus Composite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *163*, 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/163/1/012008>.
- (59) Caizer, C. Theoretical Study on Specific Loss Power and Heating Temperature in CoFe₂O₄ Nanoparticles as Possible Candidate for Alternative Cancer Therapy by Superparamagnetic Hyperthermia. *Appl. Sci.* **2021**, *11* (12), 5505. <https://doi.org/10.3390/app11125505>.
- (60) Kolosnjaj-Tabi, J.; Di Corato, R.; Lartigue, L.; Marangon, I.; Guardia, P.; Silva, A. K. A.; Luciani, N.; Clément, O.; Flaud, P.; Singh, J. V.; Decuzzi, P.; Pellegrino, T.; Wilhelm, C.; Gazeau, F. Heat-Generating Iron Oxide Nanocubes: Subtle “Deconstructors” of the Tumoral Microenvironment. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 4268–4283. <https://doi.org/10.1021/nn405356r>.
- (61) Guardia, P.; Di Corato, R.; Lartigue, L.; Wilhelm, C.; Espinosa, A.; Garcia-Hernandez, M.; Gazeau, F.; Manna, L.; Pellegrino, T. Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3080–3091. <https://doi.org/10.1021/nn2048137>.
- (62) Bae, K. H.; Park, M.; Do, M. J.; Lee, N.; Ryu, J. H.; Kim, G. W.; Kim, C.; Park, T. G.; Hyeon, T. Chitosan Oligosaccharide-Stabilized Ferrimagnetic Iron Oxide Nanocubes for Magnetically Modulated Cancer Hyperthermia. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5266–5273. <https://doi.org/10.1021/nn301046w>.
- (63) Noh, S.; Na, W.; Jang, J.; Lee, J.-H.; Lee, E. J.; Moon, S. H.; Lim, Y.; Shin, J.-S.; Cheon, J. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3716–3721. <https://doi.org/10.1021/nl301499u>.
- (64) Sartori, K.; Choueikani, F.; Gloter, A.; Begin-Colin, S.; Taverna, D.; Pichon, B. P. Room Temperature Blocked Magnetic Nanoparticles Based on Ferrite Promoted by a Three-Step Thermal Decomposition Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (25), 9783–9787. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03965>.
- (65) Kumar, C. S. S. R.; Mohammad, F. Magnetic Nanomaterials for Hyperthermia-Based Therapy and Controlled Drug Delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63* (9), 789–808. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008>.
- (66) He, L.; Wang, M.; Ge, J.; Yin, Y. Magnetic Assembly Route to Colloidal Responsive Photonic Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (9), 1431–1440. <https://doi.org/10.1021/ar200276t>.
- (67) Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61* (21), 2472–2475. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>.
- (68) Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Phys. Rev. B* **1989**, *39* (7), 4828–4830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>.

- (69) Fert, A.; Grünberg, P. *The Nobel Prize in Physics 2007 “for the discovery of Giant Magnetoresistance.”* NobelPrize.org.
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2007/summary/>.
- (70) Valet, T.; Fert, A. Theory of the Perpendicular Magnetoresistance in Magnetic Multilayers. *Phys. Rev. B* **1993**, *48* (10), 7099–7113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7099>.
- (71) Kools, J. C. S. Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage. *IEEE Trans. Magn.* **1996**, *32* (4), 3165–3184. <https://doi.org/10.1109/20.508381>.
- (72) Sun, S. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, *287* (5460), 1989–1992.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
- (73) Kryder, M. H.; Gage, E. C.; McDaniel, T. W.; Challener, W. A.; Rottmayer, R. E.; Ganping Ju; Yiao-Tee Hsia; Erden, M. F. Heat Assisted Magnetic Recording. *Proc. IEEE* **2008**, *96* (11), 1810–1835.
<https://doi.org/10.1109/JPROC.2008.2004315>.
- (74) Weller, D.; Mosendz, O.; Richter, H. J.; Parker, G.; Pisana, S.; Santos, T. S.; Reiner, J.; Hellwig, O.; Stipe, B.; Terris, B. Sub-Nanosecond Heat Assisted Magnetic Recording of FePt Media. In *Ultrafast Magnetism I*; Bigot, J.-Y., Hübner, W., Rasing, T., Chantrell, R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 159, pp 228–231. https://doi.org/10.1007/978-3-319-07743-7_71.
- (75) Weller, D.; Parker, G.; Mosendz, O.; Lyberatos, A.; Mitin, D.; Safonova, N. Y.; Albrecht, M. Review Article: FePt Heat Assisted Magnetic Recording Media. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **2016**, *34* (6), 060801. <https://doi.org/10.1116/1.4965980>.

2

Εργαστηριακές και αναλυτικές ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Πολλές είναι οι εργαστηριακές τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή, αλλά και τον χαρακτηρισμό του μεγέθους, της δομής και τις σύστασης των νανοδομών.¹ Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθεί το απαιτούμενο υπόβαθρο για τις τεχνικές που εφαρμόστηκαν στο εργαστήριο, τόσο κατά την παρασκευή των νανοκρυστάλλων ή των απαιτούμενων πρόδρομων ενώσεων, όσο και κατά την προετοιμασία δειγμάτων για τις απαιτούμενες φυσικοχημικές μετρήσεις και τον χαρακτηρισμό τους. Θα περιγραφούν οι αρχές λειτουργίας και οι ιδιαιτερότητες των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν και βοήθησαν στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων της παρούσας ερευνητικής δουλειάς και θα γίνει αναφορά στα τεχνικά χαρακτηριστικά των συσκευών και οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν.

2.1. Σύνθεση νανοκρυστάλλων

2.1.1. Glovebox

Το Glovebox είναι ένας εργαστηριακός θάλαμος αναερόβιων συνθηκών, μέσα στον οποίο αποθηκεύονται χημικές ουσίες ευαίσθητες στο οξυγόνο και την υγρασία που συνεπώς απαιτούν αναερόβιες συνθήκες για τη διατήρησή τους ή γίνονται σχετικοί χειρισμοί με ουσίες που απαιτούν τέτοιες συνθήκες. Για τις πειραματικές ανάγκες αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε Glovebox UNILab της εταιρείας MBRAUN. Το συγκεκριμένο μοντέλο εξασφαλίζει αυστηρά αναερόβιες συνθήκες, αφού διατηρεί σταθερά επίπεδα οξυγόνου $O_2 < 1$ ppm και υγρασίας $H_2O < 1$ ppm. Για την παρακολούθηση των επιπέδων οξυγόνου, υγρασίας υπάρχουν κατάλληλοι ανιχνευτές και οι τιμές αποτυπώνονται σε οθόνη για ενημέρωση του χρήστη. Η πλήρωση του κενού χώρου ενός Glovebox γίνεται με κάποιο αδρανές αέριο, συχνότερα N_2 και σε πιο απαιτητικές συνθήκες Ar_2 ή He_2 . Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιείται Ar_2 . Το αέριο πλήρωσης του Glovebox αναζωογονείται συνεχώς με την κυκλοφορία του μέσω καταλυτικών φίλτρων Cu και ζεολίθων για την απομάκρυνση των ιχνών οξυγόνου και υγρασίας. Στο μπροστινό μέρος υπάρχει διάφανο πάνελ και λαμπτήρας φωτισμού που επιτρέπει την ανεμπόδιστη θέα στο εσωτερικό του θαλάμου. Σε δύο οπές αυτού του πάνελ προσαρμόζονται γάντια βουτυλίου μέσω των οποίων ο χειριστής μπορεί να βάλει τα χέρια του μέσα στον θάλαμο και να εργαστεί. Σε κατάσταση αναμονής, το Glovebox διατηρεί θετική πίεση αερίου, δηλαδή μια ελαφρώς μεγαλύτερη (~ 2 - 6 mbar) πίεση από τον περιβάλλοντα χώρο για να αποφευχθεί η φυσιολογική διάχυση οξυγόνου και υγρασίας μέσω των γαντιών ή άλλων ευαίσθητων τμημάτων και συνδέσεων και να προληφθούν προβλήματα από πιθανές αστοχίες, όπως σχισμές λόγω φθοράς στα γάντια κλπ. Για την εισαγωγή και εξαγωγή αντιδραστηρίων, οργάνων ή εξαρτημάτων μέσα στον θάλαμο υπάρχουν δύο μικρότεροι κυλινδρικοί θάλαμοι στο πλαϊνό τοίχωμα του Glovebox. Αυτοί οι

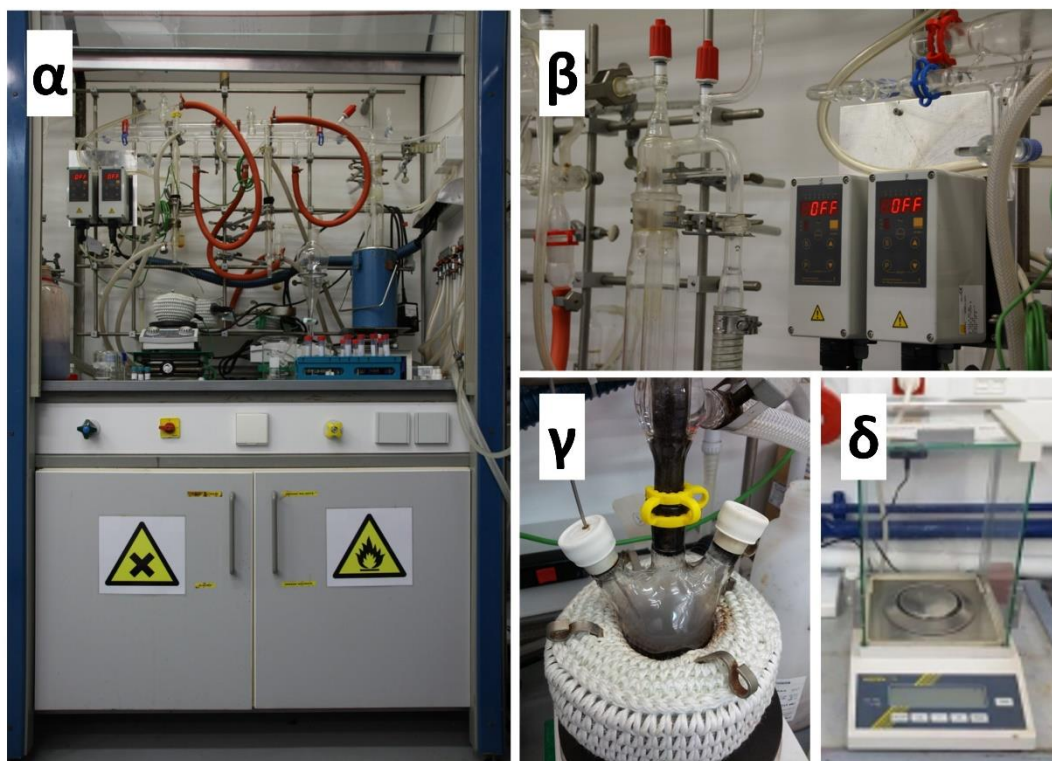
οπές, εκ των οποίων η μία χρησιμοποιείται για την εισαγωγή στη φιάλη των απαιτούμενων αντιδραστηρίων και διαλυτών, ενώ η δεύτερη διαθέτει σταθερή βαλβίδα, γυάλινη ή και Teflon ή κατάλληλο σπείρωμα για να προσαρμοστεί βαλβίδα.

Κλείνοντας τη βαλβίδα και τις υπόλοιπες οπές με πώματα septa, η φιάλη μπορεί να μεταφερθεί με ασφάλεια εκτός του Glovebox διατηρώντας την προστατευμένη ατμόσφαιρα στο εσωτερικό της και έπειτα να συνδεθεί μέσω της βαλβίδας σε γραμμή Schlenk (βλ. παρακάτω) χωρίς να εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Έτσι διασφαλίζονται αναερόβιες συνθήκες καθόλα τα στάδια της προετοιμασίας και της ίδιας της σύνθεσης.

2.1.2. Γραμμή Schlenk

Η γραμμή Schlenk αποτελείται κατά βάση από μία γυάλινη πολλαπλή, συνδεδεμένη με φιάλες αερίων και αντλίες κενού, πάνω στην οποία μπορούν να συνδεθούν κατάλληλες φιάλες, μέσα στις οποίες πραγματοποιούνται οι φυσικοχημικές διεργασίες και αντιδράσεις, ρυθμίζοντας κατά βούληση το περιβάλλον της αντίδρασης. Μπορεί δηλαδή να εφαρμοστεί είτε κενό, είτε η επιθυμητή ατμόσφαιρα με διοχέτευση αερίου. Η γραμμή Schlenk πήρε το όνομά της από τον Γερμανό χημικό Wilhelm Schlenk,² ο οποίος για την εξυπηρέτηση των ερευνητικών του αναγκών ανέπτυξε συσκευές και διατάξεις όπως οι φιάλες Schlenk και η γραμμή Schlenk, που επιτρέπουν τον χειρισμό ουσιών ευαίσθητων απέναντι στις περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή κυρίως το οξυγόνο και την υγρασία. Μία γραμμή Schlenk αποτελείται συνήθως από δύο κύριους γυάλινους κυλινδρικούς σωλήνες, τοποθετημένους παράλληλα μεταξύ τους και ως προς το επίπεδο του πάγκου εργασίας. Οι δύο αυτοί κύλινδροι ενώνονται μεταξύ τους με κάνουλες, συχνά τέσσερις, οι οποίες έχουν και μία απόληξη στην οποία μπορεί να συνδεθεί μέσω άλλου εξαρτήματος (ελαστικός σωλήνας, στήλη αναρροής κλπ) η σφαιρική φιάλη στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία. Οι κάνουλες αυτές, χάρη στις λοξές διόδους που έχουν στο εσφυρισμένο περιστρεφόμενο τμήμα τους,

επιτρέπουν την επιλογή μεταξύ του οπίσθιου και του εμπρόσθιου κυλινδρικού σωλήνα, απομονώνοντας πλήρως τον έναν ή τον άλλο. Ο οπίσθιος σωλήνας συνήθως είναι ο σωλήνας κενού. Για να επιτευχθεί αυτό, στο ένα άκρο του συνδέεται κατάλληλη αντλία κενού, ενώ παρεμβάλλεται και παγίδα αερίων η οποία κατά τη λειτουργία της γραμμής εμβαπτίζεται σε υγρό άζωτο και έχει ως στόχο την κατακράτηση ατμών διαλυτών που θα διαφύγουν από την φιάλη αντίδρασης ώστε αυτοί να μην περάσουν μέσα στην αντλία κενού. Σε όλες τις συνδέσεις της γραμμής, τα εσφυρισμένα πώματα και τις κάνουλες, χρησιμοποιείται λιπαντική ουσία κατάλληλη για χρήση σε εφαρμογές υψηλού κενού (high vacuum grease).



Εικόνα 2. 2 α) Η γραμμή Schlenk στην οποία έγιναν όλες οι παρασκευές β) λεπτομέρεια της διάταξης όπου διακρίνονται καλύτερα οι ψηφιακοί ελεγκτές θερμοκρασίας γ) λεπτομέρεια του συστήματος φιάλης-θερμαντικού μανδύα-στήλης αναρροής, στο αριστερό πώμα διακρίνεται βυθισμένο το θερμοζεύγος που συνδέεται με τον ψηφιακό ελεγκτή δ) ο ψηφιακός ζυγός ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε για όλες τις απαραίτητες ζυγίσεις

Ο εμπρόσθιος σωλήνας είναι συνδεδεμένος με φιάλη πεπιεσμένου αερίου και φροντίζει για τη δημιουργία της επιθυμητής προστατευτικής ατμόσφαιρας γύρω από το μίγμα της αντίδρασης. Κατά κανόνα χρησιμοποιούνται αδρανή αέρια (Ar_2 , N_2) ή και μίγματα, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το χρησιμοποιημένο αέριο διοχετεύεται κατά την έξοδό του μέσω φιαλιδίου φυσαλίδων (bubbler) πληρωμένο με λάδι παραφίνης ή αντίστοιχη ουσία, έτσι ώστε να υπάρχει μια οπτική ένδειξη για να επιβεβαιώνεται και να ελέγχεται η ροή αερίου. Για τον έλεγχο της ροής συνδέεται στη φιάλη ο απαιτούμενος ρυθμιστής με μανόμετρο, αλλά είναι σκόπιμο να παρεμβάλλεται και βαλβίδα μικρο-ρύθμισης για πιο ακριβή έλεγχο. Για τις απαιτούμενες συνδέσεις χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί σωλήνες και σύνδεσμοι της εταιρίας Swagelok. Η απαιτούμενη θέρμανση των σφαιρικών φιαλών επιτυγχάνεται με θερμαινόμενους μανδύες της εταιρείας Horst, κατάλληλους για το εκάστοτε μέγεθος φιάλης. Ο μανδύας και η φιάλη πατούν πάνω σε πλάκα μαγνητικής ανάδευσης, ενώ μέσα στη φιάλη τοποθετείται πάντα μαγνήτης, ώστε να επιτυγχάνεται συνεχής ανάδευση του μίγματος. Το όλο σύστημα (πλάκα ανάδευσης, μανδύας, φιάλη) υποστηρίζεται από ρυθμιζόμενη κατ' ύψος βάση. Για την επιλογή και τον έλεγχο της θερμοκρασίας είχαμε στη διάθεσή μας ηλεκτρονικό ελεγκτή ακριβείας Horst HTMC1. Μέσω αυτού είχαμε τη δυνατότητα επιλογής της επιθυμητής θερμοκρασίας και του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας. Ο μανδύας θέρμανσης τροφοδοτούταν απευθείας από τον ελεγκτή, ο οποίος ρύθμιζε την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος προς τον μανδύα κατά το δοκούν. Κατάλληλο θερμοζεύγος ήταν βυθισμένο στο μίγμα της αντίδρασης και έδινε συνεχώς πληροφορία στον ελεγκτή για την πραγματική θερμοκρασία της αντίδρασης. Υπήρχε μάλιστα η δυνατότητα προ-ρύθμισης και προγραμματισμού του επιθυμητού προφίλ θέρμανσης (θερμοκρασίες, ρυθμοί θέρμανσης, διαστήματα παραμονής), αυτό όμως μπορούσε να γίνει και χειροκίνητα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε, η γραμμή Schlenk χρησιμοποιείται όταν απαιτείται να γίνουν αντιδράσεις ευαίσθητων προς την οξειδωση συστατικών και επειδή συνήθως μία τέτοια γραμμή διαθέτει περισσότερες από μία διαθέσιμες θέσεις εργασίας, με προσοχή και τους κατάλληλους χειρισμούς μπορούν να

πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες ή αντιδράσεις. Χρησιμοποιούνται κατά κόρον πώματα septa για την σφράγιση των ανοικτών οπών των φιαλών αντίδρασης, διότι αυτά εξασφαλίζουν υψηλού βαθμού στεγανοποίηση, αλλά και τη δυνατότητα χειρισμών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, για παράδειγμα προσθήκης με σύριγγα αντιδραστηρίων στο μίγμα της αντίδρασης, χωρίς να ανοιχτεί το σύστημα και να εκτεθεί στην ατμόσφαιρα. Οι κίνδυνοι που συνδέονται με τη χρήση της γραμμής Schlenk σχετίζονται με την πιθανή εκρηκτική θραύση τμημάτων της γραμμής λόγω υψηλής πίεσης ή υποπίεσης ή απότομη εκτόξευση ποσότητας του μίγματος αντίδρασης λόγω διαφορών στην πίεση και εσφαλμένων χειρισμών και συνεπώς απαιτείται προσοχή ως προς αυτό το κομμάτι.

2.2. Χημική/στοιχειακή ανάλυση και χαρακτηρισμός προϊόντων με συμβατικές τεχνικές

Η επιτυχία ή μη μιας συνθετικής προσπάθειας έπρεπε να διαπιστωθεί άμεσα και αξιόπιστα, ώστε να γίνουν οι κατάλληλες τροποποιήσεις και διορθώσεις στις ακολουθούμενες διαδικασίες και τα πρωτόκολλα, που θα εξασφαλίσουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές και εξοπλισμός που ήταν άμεσα διαθέσιμος, με κύριο στόχο τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων νανοσωματιδίων ως προς την μορφολογία, τη χημική σύσταση και την κρυσταλλική δομή, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις απαιτήθηκε χαρακτηρισμός και λοιπών ενδιάμεσων προϊόντων, όπως οι πρόδρομες ενώσεις που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων.

2.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης ή πιο απλά Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης, βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη ώστε να παραγάγει εικόνες υψηλής μεγέθυνσης και ευκρίνειας, τυπικά

σε κλίμακα νανομέτρου, που μπορεί να φθάσει ακόμα και σε ατομικό επίπεδο. Το δείγμα μπορεί να είναι είτε εναιώρημα που εναποτίθεται σε κατάλληλο πλέγμα διαμέτρου ~ 3 nm από χαλκό ή άλλα μέταλλα, είτε λεπτή τομή (< 100 nm) στερεού. Δείγματα για την συγκεκριμένη τεχνική μπορούν να ληφθούν από πληθώρα υλικών, ακόμα και βιολογικών ιστών, οπότε και μειώνεται η ένταση της δέσμης, ώστε να μην καταστραφεί το υπό μελέτη δείγμα. Το μικροσκόπιο αποτελείται από μία στήλη υψηλού κενού, στο ανώτερο τμήμα της οποίας παράγεται η δέσμη ηλεκτρονίων από κατάλληλο νήμα. Περίπου στο μέσον βρίσκεται το υπό μελέτη δείγμα, ενώ στο κατώτερο τμήμα αυτής βρίσκονται η απαιτούμενη διάταξη παρατήρησης και οι σχετικές κάμερες για την απεικόνιση. Η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού και περνώντας μέσα από κατάλληλους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, εκτροπείς και διαφράγματα εστιάζεται πάνω στο δείγμα, διέρχεται μέσα από αυτό, περνά από μια σειρά φακούς και διαφράγματα και πάλι, ώστε τελικά να μεγεθύνει και να εστιάσει την εικόνα πάνω σε μια φθορίζουσα οθόνη. Η ευθυγράμμιση των οπτικών στοιχείων του μικροσκοπίου και η εστίαση της δέσμης γίνεται με μια σειρά χειρισμών των ηλεκτρονικών φακών και διαφραγμάτων και είναι κρίσιμη για να αποφευχθεί η παραμόρφωση της εικόνας.³ Ο χειριστής μέσα από διόπτρα είναι σε θέση να βλέπει μεγεθυμένη την εικόνα που σχηματίζεται πάνω στην πλάκα, ενώ με τους αντίστοιχους περιστροφικούς διακόπτες μπορεί να χειριστεί τους φακούς και διαφράγματα του μικροσκοπίου για να εστιάσει την εικόνα. Όλα τα σύγχρονα μικροσκόπια λειτουργούν σε ένα περιβάλλον διασύνδεσης με ηλεκτρονικό υπολογιστή απ' όπου μπορούν να γίνουν πολλοί χειρισμοί, αλλά και η συλλογή και μερική επεξεργασία των εικόνων. Όταν η φθορίζουσα πλάκα παρατήρησης ανασηκωθεί με κατάλληλο μηχανισμό, η δέσμη προσπίπτει στις ψηφιακές κάμερες του μικροσκοπίου που βρίσκονται κάτω από αυτή, οι οποίες ουσιαστικά ψηφιοποιούν την εικόνα και την αποστέλλουν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το δείγμα τοποθετείται στη στήλη και αφαιρείται από αυτή με τη βοήθεια δειγματοφορέα, μέσω ενός μηχανισμού που εξασφαλίζει ότι δεν θα εκτεθεί η στήλη στην ατμόσφαιρα. Η διατήρηση υψηλού κενού στη στήλη είναι πολύ σημαντική για την σταθερή λειτουργία του μικροσκοπίου, για να εξασφαλίσει την απουσία ύλης,

εκτός του δείγματος, με την οποία θα μπορούσαν να αλληλεπιδράσουν τα ηλεκτρόνια. Έτσι το κενό διατηρείται συνεχώς, ακόμα και όταν το μικροσκόπιο δεν χρησιμοποιείται. Υπάρχει η δυνατότητα μετακίνησης του δείγματος κατά τους άξονες x , y ώστε να βρεθεί το δείγμα στην πορεία της δέσμης και να επιλεγεί η επιθυμητή περιοχή παρατήρησης, αλλά και κατά τον κατακόρυφο άξονα ώστε να επιτευχθεί σωστή εστίαση. Για συγκεκριμένες εφαρμογές απαιτείται και η εφαρμογή κλίσης, που εξασφαλίζεται και αυτή από τους αντίστοιχους μηχανισμούς.

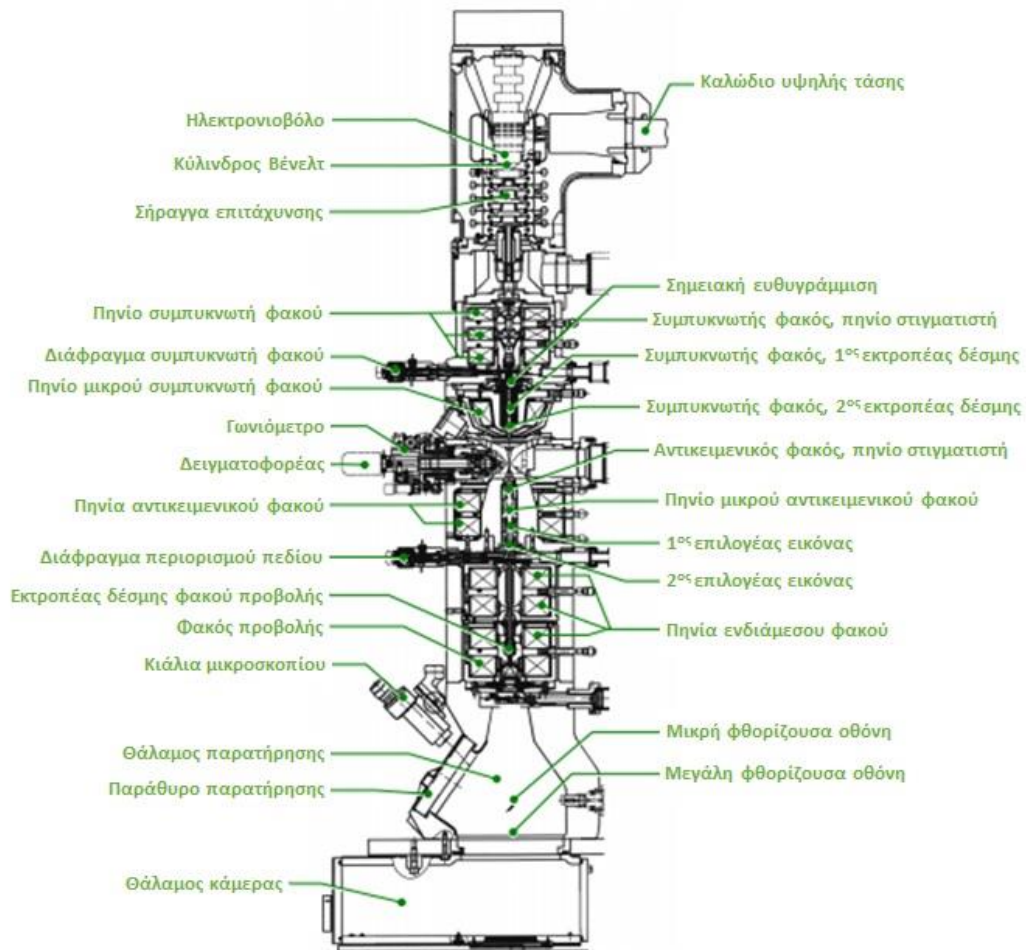
Το είδωλο που σχηματίζεται, είτε στην φθορίζουσα οθόνη, είτε στην οθόνη του υπολογιστή, αποτελεί αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με την ύλη. Όταν η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, ένα μέρος των ηλεκτρονίων ανακλώνται από την επιφάνειά του και ένα άλλο μέρος το διαπερνούν. Στην μικροσκοπία TEM, μας ενδιαφέρει το μέρος της δέσμης που διαπερνά το δείγμα. Από αυτό, ένα μέρος των ηλεκτρονίων δεν θα αλληλεπιδράσει με την ύλη και θα διέλθει ανεπηρέαστο, ενώ ένα άλλο μέρος θα διαθλαστεί λόγω ελαστικών και ανελαστικών αλληλεπιδράσεων. Όταν το μικροσκόπιο είναι σε λειτουργία απεικόνισης, έχουμε δύο επιλογές. Είτε επιλέγουμε με κατάλληλα φίλτρα τα ελεύθερα διερχόμενα ηλεκτρόνια απομονώνοντας αυτά που έχουν διαθλαστεί, οπότε παίρνουμε τις λεγόμενες εικόνες φωτεινού πεδίου (bright field images), είτε κάνοντας το ακριβώς αντίθετο, επιλέγουμε τα ηλεκτρόνια που έχουν αλληλεπιδράσει και έχουν αλλάξει την πορεία τους, απομονώνοντας τα ελεύθερα διερχόμενα, οπότε παίρνουμε τις λεγόμενες εικόνες σκοτεινού πεδίου (dark field images). Στην πρώτη περίπτωση, που είναι και πιο συνηθισμένη, εμφανίζονται πιο φωτεινές οι περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει ύλη και τα ηλεκτρόνια περνούν ελεύθερα, ενώ πιο σκοτεινές οι περιοχές όπου υπάρχει ύλη και έχει ανακόψει ή αλλάξει την πορεία των ηλεκτρονίων. Όσο πιο πυκνή η ύλη (π.χ. πιο πυκνό κρυσταλλικό πλέγμα) τόσο πιο σκοτεινές εμφανίζονται οι αντίστοιχες περιοχές. Στην δεύτερη περίπτωση αντίθετως, εμφανίζονται σκοτεινές οι περιοχές όπου απουσιάζει η ύλη και φωτεινές αυτές που έχουν αλληλεπιδράσει με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Το μικροσκόπιο TEM όμως έχει και μία δεύτερη λειτουργία, την λειτουργία περίθλασης. Σε αυτή, προβάλλεται στην οθόνη το μοτίβο περίθλασης

που προκύπτει από την περίθλαση των ηλεκτρονίων από επιλεγμένη περιοχή του δείγματος. Για μονοκρυσταλλικές περιοχές αυτά τα μοτίβα εμφανίζονται ως φωτεινές κουκίδες στον αντίστροφο χώρο που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα του υλικού, ενώ για τις πολυκρυσταλλικές περιοχές εμφανίζονται ως επάλληλες κουκίδες που τελικά σχηματίζουν τους χαρακτηριστικούς δακτυλίους περίθλασης. Αυτή είναι μια χρήσιμη λειτουργία για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του υπό μελέτη δείγματος.



Εικόνα 2. 3 Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που βρίσκεται στους χώρους του τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Φαίνεται η στήλη του μικροσκοπίου, εκατέρωθεν αυτής τα χειριστήρια με τα οποία κάνει τις ρυθμίσεις ο χρήστης και οι οθόνες των υπολογιστών ελέγχου λειτουργίας (δεξιά) και χειρισμού των ψηφιακών καμερών (αριστερά).

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες τις παρούσας διατριβής, ήταν το μικροσκόπιο που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Τμήμα Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης, ένα μικροσκόπιο JEOL 2100, που διαθέτει νήμα μονοκρυστάλλου LaB_6 ως πηγή ηλεκτρονίων και τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων 200 kV.



Εικόνα 2. 4 Τομή της στήλης του μικροσκοπίου JEOL 2100

Η μικροσκοπία TEM είναι καθοριστικής σημασίας κατά την εργασία με νανοσωματίδια, ειδικά όταν ο έλεγχος της μορφολογίας αυτών έχει σημαντικό ρόλο, όπως σε αυτή την περίπτωση. Συχνά ήταν η τεχνική που χρησιμοποιούταν πρώτη, αμέσως μετά τη σύνθεση και πιστοποιούσε την επιτυχία της συνθετικής διαδικασίας ενώ καθόριζε τα επόμενα βήματα του χαρακτηρισμού των νανοσωματιδίων. Η συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης σε συνδυασμό με πιο προηγμένες τεχνικές μικροσκοπίας ή άλλες συμπληρωματικές αναλυτικές μεθόδους, όπως EDS, EELS, αποτελούν ένα από τα πιο δυνατά όπλα στη «φαρέτρα» του επιστήμονα που ασχολείται με νανοϋλικά, καθώς μέσω αυτών μπορούν να διερευνηθούν εκτός από τη μορφολογία, οι πιθανές ατέλειες, η

στοιχειακή σύσταση και να χαρτογραφηθεί η ατομική κατανομή.⁴ Η κατανόηση των αρχών λειτουργίας του TEM, της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με την ύλη και των τρόπων που μπορούμε να ελέγξουμε αυτά τα φυσικά φαινόμενα προς όφελός μας, με στόχο την παραγωγή εικόνων υψηλής ανάλυσης και ποιοτικής πληροφορίας, απαιτεί αρκετή μελέτη και πρακτική εξάσκηση από μέρους του χρήστη.⁵ Η μέτρηση των διαστάσεων ενός στατιστικά αποδεκτού δείγματος σωματιδίων από εικόνες TEM έγινε με το λογισμικό ImageJ.^{6,7}

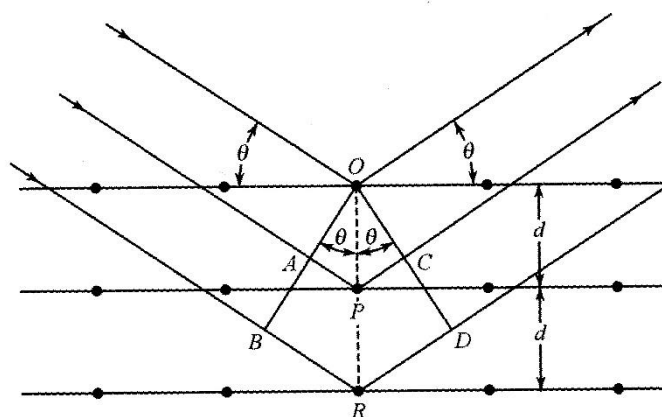
2.2.2. Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ ανήκει στις τεχνικές ατομικής φασματομετρίας και χρησιμοποιείται κατά κόρον για τον προσδιορισμό της ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου. Βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων Χ από μία κρυσταλλική δομή σε διάφορες συγκεκριμένες κατευθύνσεις, ενώ οι γωνίες και οι εντάσεις των σκεδαζόμενων δεσμών εξαρτώνται και καθορίζονται από την πυκνότητα των ηλεκτρονίων και συνεπώς τη θέση των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο. Έχει ευρεία εφαρμογή στην μελέτη των υλικών και στις επιστήμες της χημείας, φυσικής, βιολογίας, γεωλογίας και όχι μόνο. Η επιστημονική γνώση που έχει παραχθεί σε αυτά τα πεδία από τις αρχές του 20ού αιώνα και έπειτα, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε αυτή την τεχνική και ενδεικτικό της σημασίας της είναι ότι οι σχετικές εργασίες έχουν βραβευθεί με αξιοσημείωτο αριθμό βραβείων Νόμπελ, τόσο αυτές που έθεσαν τις βάσεις της τεχνικής όσο και αυτές που έκαναν χρήση αυτής για σημαντικές ανακαλύψεις (17 βραβεία συνολικά). Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος που παράγεται από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων ή από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καταλαμβάνει την περιοχή από 10^{-5} έως 100 \AA αν και συνήθως οι πειραματικές τεχνικές φασματομετρίας ακτίνων Χ περιορίζονται στην περιοχή $0.1 - 25 \text{ \AA}$. Οι ακτίνες που χρησιμοποιούνται για αναλυτικούς σκοπούς σε εργαστηριακό επίπεδο παράγονται συνήθως με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή

από ακτινοβολία σύγχροτρου σε λίγες εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο, που έχουν την απαιτούμενη υποδομή. Τα φάσματα εκπομπής μπορεί να είναι συνεχή ή γραμμωτά. Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή Bremsstrahlung. Ηλεκτρόνια που παράγονται από τη θερμαινόμενη κάθοδο ενός σωλήνα (ή αλλιώς μίας λυχνίας) ακτίνων Χ, επιταχύνονται με δυναμικό αρκετών δεκάδων kV (π.χ. 100 kV) προς ένα στόχο μεταλλικής ανόδου όπου διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του, κενό που καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά εξωτερικών στοιβάδων με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου (ακτίνες Χ). Μέρος λοιπόν της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη σύγκρουση μετατρέπεται σε ακτίνες Χ. Το συνεχές φάσμα που προκύπτει χαρακτηρίζεται από ένα ελάχιστο μήκος κύματος λ_0 και εξαρτάται από την επιταχύνουσα τάση και όχι από τον μεταλλικό στόχο. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι οι ακτίνες Χ παρήχθησαν και ανιχνεύθηκαν για πρώτη φορά από τον Γερμανό μηχανικό και φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen στις 8 Νοεμβρίου 1895, ανακάλυψη που του χάρισε το πρώτο βραβείο Νομπέλ φυσικής,⁸ ενώ προς τιμήν του οι ακτίνες Χ αναφέρονται και ως ακτίνες Röntgen. Εκτός από την λυχνία παραγωγής ακτίνων Χ, τα όργανα που χρησιμοποιούνται στις αναλυτικές τεχνικές διαθέτουν και άλλα τμήματα, αντίστοιχα με εκείνα των οπτικών οργάνων, όπως φίλτρα αποτελούμενα συνήθως από λεπτές μεταλλικές λωρίδες για τον περιορισμό του εύρους τιμών μήκους κύματος, μονοχρωμάτορες αποτελούμενες από μονοκρυστάλλους προσαρμοσμένους πάνω σε μια περιστροφική τράπεζα για τον έλεγχο της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης και της διασποράς αυτής, αλλά και μεταλλάκτες σήματος, ενισχυτές και επεξεργαστές σήματος για την ανίχνευση και μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.⁹

Όπως και με όλους τους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση της δέσμης με την ύλη προκαλεί σκέδαση, ενώ επί του προκειμένου όταν οι ακτίνες Χ σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον ενός κρυστάλλου όπου οι αποστάσεις των ατομικών επιπέδων είναι παραπλήσιου μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, προκύπτει ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων. Το κάθε άτομο του κρυστάλλου δρα ως σκεδαστής και παράγει δευτερογενή σφαιρικά κύματα,

που οφείλονται σε μερική επανεκπομπή ακτινοβολίας με τρόπο που θυμίζει την ανάκλαση στην οπτική (βλ. Εικόνα 2. 5). Περίθλαση έχουμε όταν τα δευτερογενή κύματα προστίθενται αθροιστικά σε λίγες ειδικές κατευθύνσεις οι οποίες εμφανίζονται ως σημεία στο μοτίβο περίθλασης, που ονομάζονται ανακλάσεις. Το φαινόμενο αυτό που εκμεταλλεύεται η σχετική αναλυτική τεχνική περιγράφηκε καταρχάς από τον Γερμανό φυσικό και νομπελίστα Max Theodor Felix von Laue^{10,11}, εξού και ο όρος περίθλαση Laue, διέπεται όμως από έναν νόμο που έγινε ευρύτερα γνωστός χάρη στον Βρετανό φυσικό Lawrence Bragg.¹² Ποιο αναλυτικά, η περίθλαση από κρύσταλλο είναι ένα φαινόμενο που περιγράφεται σχηματικά με τον τρόπο που φαίνεται στην Εικόνα 2. 5 .



Εικόνα 2. 5 Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X από έναν κρύσταλλο. Εικόνα από την σχετική αναφορά.⁹

Όταν μια δέσμη προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα και το μη σκεδαζόμενο τμήμα της εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα όπου η διαδικασία της σκέδασης επαναλαμβάνεται διαδοχικά. Με την προϋπόθεση ότι τα κέντρα σκέδασης, δηλαδή τα άτομα ή μόρια διευθετούνται μέσα στο υλικό με συγκεκριμένο τρόπο και υψηλή κανονικότητα (έχουμε δηλαδή κρυσταλλική δομή) και η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων σκέδασης είναι συγκρίσιμου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, έχουμε ένα αθροιστικό αποτέλεσμα των επιμέρους σκεδάσεων στα

διάφορα στρώματα που δημιουργεί το φαινόμενο της περίθλασης. Με μια απλή γεωμετρική ανάλυση των επιμέρους ευθύγραμμων τμημάτων του παραπάνω σχήματος προκύπτει η θεμελιώδης μαθηματική έκφραση του νόμου, γνωστή ως εξίσωση Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

που n ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων σκέδασης) του κρυστάλλου και θ η γωνία μεταξύ της επιφάνειας σκέδασης και της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτός ο μηχανισμός παρουσιάστηκε το 1912 από τον W. L. Bragg, ο οποίος επίσης τιμήθηκε το 1915 μαζί με τον πατέρα του W. H. Bragg με το Νομπέλ φυσικής.¹³

Η σημασία της περίθλασης ακτίνων X ως αναλυτικής τεχνικής, έγκειται στην μοναδική της δυνατότητα να παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των κρυσταλλικών ενώσεων που υπάρχουν σε ένα δείγμα, διότι διακρίνει τις κρυσταλλικές δομές και όχι μόνο τα άτομα ή ιόντα από τα οποία αυτές αποτελούνται, σε αντίθεση με άλλες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως είναι εύκολη και βέβαιη η χημική ταυτοποίηση αγνώστου κρυσταλλικού δείγματος αν συγκριθεί το διάγραμμα περίθλασής του με αυτό πρότυπης ουσίας, που μπορεί να αναζητηθεί στις διαθέσιμες βάσεις δεδομένων.

Το δείγμα τοποθετείται ενδιάμεσα της πηγής και του ανιχνευτή, η δέσμη προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος υπό γωνία και ο ανιχνευτής ανιχνεύει τις ανακλώμενες δέσμες. Η όλη διάταξη, για την ακρίβεια ο δειγματοφορέας και ο ανιχνευτής, έχει τη δυνατότητα εκτέλεσης κινήσεων ως προς έναν άξονα, ώστε να μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης. Το εύρος μετρούμενων γωνιών, το βήμα κίνησης και ο χρόνος μέτρησης σε κάθε γωνία ρυθμίζονται κατά βούληση. Το αποτέλεσμα της μέτρησης αποτυπώνεται ως ένταση της ανακλώμενης δέσμης σε συνάρτηση με τη γωνία θ ή 2θ και αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης (diffraction pattern) του δείγματος. Η ταυτοποίηση μιας κρυσταλλικής δομής γίνεται από τον προσδιορισμό της θέσης των ανακλάσεων,

που εμφανίζονται ως κορυφές, στον άξονα των γωνιών, καθώς η γωνία περίθλασης 2θ όπως είδαμε εξαρτάται από την απόσταση d των επιπέδων του κρυστάλλου. Με μέτρηση της έντασης των κορυφών και σύγκριση με πρότυπες ουσίες, είναι εφικτή και η ποσοτική ανάλυση. Εμείς χρησιμοποιήσαμε τη σχετική ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών των δύο κρυσταλλικών φάσεων που συνυπήρχαν στα δείγματά μας, ώστε να πάρουμε μια ένδειξη για τη σχετική αναλογία των δύο φάσεων. Το εύρος των κορυφών σχετίζεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και με μία μέθοδο που βασίζεται στην εξίσωση του Scherrer¹⁴ μπορεί να υπολογιστεί από τις κορυφές το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, στην περίπτωση μας το μέσο μέγεθος των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

Όπου L το μέσο εύρος των κρυσταλλιτών, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε νανόμετρα, β το εύρος της κορυφής στο μέσον της έντασης (FWHM) σε radians και K μία σταθερά που σχετίζεται με το σχήμα των κρυσταλλιτών και στην περίπτωση μας έχει συνήθως την τιμή 0.9. Η μέθοδος δεν δίνει πολύ μεγάλη ακρίβεια συγκριτικά με την μέτρηση και τη στατιστική ανάλυση από το TEM, αλλά σε κάθε περίπτωση δίνει μία ένδειξη.

Για τις ανάγκες της επιστήμης των υλικών, τα δείγματα που αναλύονται συνήθως είναι δείγματα σκόνης. Η προετοιμασία του δείγματος απαιτεί σχολαστική λειοτρίβιση, ώστε οι άπειροι μικροκρυσταλλίτες να προσανατολιστούν προς κάθε δυνατή κατεύθυνση, εξασφαλίζοντας την ικανοποίηση της συνθήκης του Bragg, όταν η δέσμη διέλθει από αυτό. Κάποιοι υποδοχείς δειγμάτων έχουν τη δυνατότητα να περιστρέφονται για να πετύχουν το ίδιο αποτέλεσμα. Τα δείγματα μπορούν να τοποθετηθούν σε τριχοειδείς υάλινους σωληνίσκους, να αναμιχθούν με μη κρυσταλλικό συνδετικό υλικό ώστε να προσκολληθούν σε κατάλληλο υπόστρωμα ή να εναποτεθούν σε κατάλληλα διαμορφωμένο δειγματοφορέα ο οποίος μπορεί να τα συγκρατεί. Η δική μας περίπτωση είναι λίγο διαφορετική ως προς την προετοιμασία, λόγω της φύσης των νανοσωματιδίων. Το στάδιο της λειοτρίβισης δεν απαιτείται, καθώς τα νανοσωματίδια αποτελούν ουσιαστικά μεμονωμένους

νανοκρυσταλλίτες τυχαία προσανατολισμένους. Καθώς αυτά φυλάσσονται ως εναιωρήματα σε εξάνιο, χρησιμοποιούμε ως δειγματοφορέα ένα κομμάτι από ύαλο μικροσκοπίου, το οποίο με ταινία διπλής όψης προσαρτάται σε μεταλλική στρογγυλή τράπεζα η οποία με τη σειρά της στερεώνεται μαγνητικά στην κατάλληλη θέση του οργάνου. Πάνω στην ύαλο μικροσκοπίου εναποτίθενται με πιπέτα ή σταγονόμετρο μερικές σταγόνες εναιωρήματος δείγματος, αφήνεται σε ηρεμία μερικά δευτερόλεπτα ώσπου να εξατμιστεί ο διαλύτης και επαναλαμβάνεται η διαδικασία έως ότου σχηματιστεί στο κέντρο του δειγματοφορέα ένα λεπτό υμένιο σκόνης νανοσωματιδίων, καλύπτοντας πλήρως την ύαλο. Η διαδικασία είναι απαιτητική, γιατί δεν είναι πάντα εύκολο να ελεγχθεί η εναπόθεση στο σημείο του δειγματοφορέα που επιθυμούμε, ενώ αν η κάλυψη δεν είναι καλή, εμφανίζεται σε μικρές τιμές γωνιών μία εκτενής ζώνη ανακλάσεων που οφείλεται σε σήμα που λαμβάνεται από το υπόβαθρο, από τον γυάλινο δειγματοφορέα δηλαδή. Αυτό βέβαια ευτυχώς δεν μας επηρεάζει, καθώς οι μελετούμενες κρυσταλλικές δομές εμφανίζουν τις ανακλάσεις τους σε γωνίες μεγαλύτερες από αυτές του αμόρφου τμήματος. Όλοι αυτοί οι χειρισμοί γίνονται αμέσως πριν την μέτρηση, για να εξασφαλιστεί ότι τη στιγμή της μέτρησης τα νανοσωματίδια δεν έχουν προλάβει να οξειδωθούν. Μια άλλη ιδιομορφία των νανοκρυστάλλων είναι ότι εμφανίζουν σαφώς χαμηλότερης έντασης ανακλάσεις, κάτι που αντιμετωπίζεται αυξάνοντας ελαφρώς τον χρόνο μέτρησης σε κάθε βήμα του γωνιομέτρου σε σχέση με τα δείγματα συμπαγών υλικών. Αυτό αυξάνει τον συνολικό χρόνο μέτρησης, που για τις μετρήσεις που έγιναν στη συγκεκριμένη διατριβή ήταν περίπου 2 ώρες, αλλά δίνει τελικά ένα διάγραμμα περίθλασης με αξιοποιήσιμο σήμα και διακριτές ανακλάσεις. Ειδικά στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων μας, η περίθλαση ακτίνων X μπορεί να θεωρηθεί καταστρεπτική τεχνική, αφού η εκτενής έκθεση στην ατμόσφαιρα και η ακτινοβολήση οξειδώνει και αλλοιώνει εν γένει τους κρυστάλλους, ενώ ο τρόπος απόθεσης αυτών στον δειγματοφορέα τους καθιστά μη ανακτήσιμους.

Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας. Πρόκειται για το D/MAX-2000H

της εταιρείας Rigaku, με περιστρεφόμενη άνοδο, ακτινοβολία Cu-K α και δευτερογενή μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η δέσμη επιταχυνόταν από τάση 40 kV και ρεύμα 82 mA. Σε ένα τυπικό πείραμα με σκόνη νανοκρυστάλλων και για τις ανακλάσεις που μας ενδιέφεραν, η σάρωση γινόταν σε ένα εύρος $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ περίπου, με βήμα $0.02^\circ / 3 \text{ sec}$.

2.2.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχησμό Fourier (FTIR)

Όταν μιλάμε για την υπέρυθη περιοχή του φάσματος, αναφερόμαστε σε ακτινοβολίες με κυματαριθμούς που κυμαίνονται από 12800 έως 10 cm^{-1} . Η περιοχή αυτή χωρίζεται με βάση τις εφαρμογές και τη σχετική οργανολογία σε Εγγύς IR ($12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), Μέσο IR ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$), Άπω IR ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Επί της παρούσης, η περιοχή ενδιαφέροντος είναι αυτή του Μέσου υπέρυθρου φάσματος με τις εξελίξεις στη σχετική οργανολογία να είναι πολύ σημαντικές τις τελευταίες δεκαετίες και την πλειονότητα των οργάνων να βασίζεται σήμερα στον μετασχηματισμό Fourier.¹⁵ Τα διαγράμματα που αποτυπώνουν φάσματα FTIR εμφανίζουν κατά κανόνα στον άξονα των τεταγμένων τη γραμμική εξάρτηση ως προς τη διαπερατότητα και στον άξονα των τετμημένων τη γραμμική εξάρτηση ως προς τους κυματαριθμούς. Η χρήση της κλίμακας κυματαριθμών προτιμάται, λόγω της γραμμικής σχέσης αυτής της μονάδας με την ενέργεια και την μοριακή συχνότητα δόνησης στην οποία οφείλεται η απορρόφηση. Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι αρκετή για να προκαλέσει μικρές ενεργειακές μεταπτώσεις μεταξύ των διαφορετικών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων των μορίων, που οφείλονται στις διαφορετικές διπολικές ροπές ως αποτέλεσμα των δονητικών ή περιστροφικών αυτών κινήσεων. Οι ενεργειακές καταστάσεις και στις δύο περιπτώσεις είναι κβαντισμένες. Η ενέργεια που απαιτείται για τις περιστροφικές μεταπτώσεις είναι μικρή και αντιστοιχεί σε ακτινοβολία του άπω υπέρυθρου φάσματος, ενώ για τις δονητικές μεταπτώσεις αντιστοιχεί κατά κανόνα στην μέση υπέρυθη περιοχή. Διακρίνονται δύο διαφορετικά είδη δονήσεων, οι δονήσεις έκτασης που χαρακτηρίζονται από μεταβολή της απόστασης μεταξύ ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους

και οι δονήσεις κάμψης που αφορούν σε αλλαγή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.¹⁶ Η συχνότητα και τα λοιπά χαρακτηριστικά της δόνησης σε ένα μόριο καθορίζονται από τα ήδη των δεσμών, τα άτομα που συμμετέχουν και το περιβάλλον που καθορίζεται από τα γειτονικά μόρια. Έτσι χαρακτηριστικές ομάδες ατόμων ή δεσμοί σε συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον εμφανίζουν χαρακτηριστικές και ενίοτε μοναδικές συχνότητες δόνησης και συνεπώς απορρόφησης στο IR, ώστε να μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω αυτών. Οι απορροφήσεις αυτές εμφανίζονται ως κορυφές στο φάσμα απορρόφησης, άλλοτε είναι διακριτές και στενές και άλλοτε περισσότερο ευρείες, ενώ συχνά φτάνουν σε σημείο να καταλαμβάνουν ολόκληρες ζώνες στο φάσμα IR.

Ενώ τα φασματόμετρα χρησιμοποιούν συνήθως μονοχρωμάτωρες ή φίλτρα για την απομόνωση και επιλογή της ακτινοβολίας μέτρησης, τα όργανα FTIR ανήκουν κατά βάση στην κατηγορία των πολυπλεκτικών οργάνων, που συλλέγουν τη φασματική πληροφορία χωρίς ανάλυση ή φιλτράρισμα της ακτινοβολίας. Τα όργανα αυτά παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ικανότητα μέτρησης ασθενών σημάτων, καθώς η απουσία σχισμών, φίλτρων και εν γένει πολλών οπτικών στοιχείων δεν εξασθενεί τη δέσμη, η υψηλή διακριτική ικανότητα και επαναληψιμότητα που καθιστούν εύκολη την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων και η ταχύτητα της μέτρησης, αλλά και ο υψηλός λόγος σήματος προς θόρυβο. Τα όργανα για την μέτρηση απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας διαθέτουν ως κύρια τμήματα μία πηγή συνεχούς υπέρυθρης ακτινοβολίας και έναν μεταλλάκτη υπέρυθρου ως ανιχνευτή. Η πηγή αποτελείται από ένα αδρανές στερεό σώμα που θερμαίνεται ηλεκτρικά σε θερμοκρασία 1500 – 2200 K με αποτέλεσμα την εκπομπή συνεχούς ακτινοβολίας. Ως πηγές μπορούν να χρησιμοποιηθούν πυρακτωκτές Nernst, πηγές Globar, πυρακτωμένα σύρματα Ni-Cr, τόξα υδραργύρου, νήματα βολφραμίου και λείζερ διοξειδίου του άνθρακα. Στα όργανα μετασχηματισμού Fourier, ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται κυρίως πυροηλεκτρικοί μεταλλάκτες (με κύριο υλικό συνήθως την θειική τριγλυκίνη $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) ή φωτοαγωγάμοι μεταλλάκτες από τελλουρίδια υδραργύρου/καδμίου (HgTe/CdTe).¹⁷ Στα πολυπλεκτικά όργανα υπέρυθρου συναντούμε κυρίως δύο είδη, τα φασματόμετρα μετασχηματισμού Hadamard,¹⁸

που δεν χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα και αυτά όπου η κωδικοποίηση επιτυγχάνεται με διαμοιρασμό της ακτινοβολίας της πηγής σε δύο δέσμες, των οποίων το μήκος μεταβάλλεται περιοδικά και στη συνέχεια η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιείται με μετασχηματισμό Fourier. Τα περισσότερα εμπορικά όργανα FTIR βασίζονται στο συμβολόμετρο Michelson και είναι όργανα μονής δέσμης, που χρησιμοποιούν διαμοιραστές δέσμης. Αρχικά λαμβάνεται φάσμα του υλικού αναφοράς (συνήθως αέρας) και έπειτα το φάσμα του δείγματος, ο λόγος που προκύπτει δε από τα φασματικά δεδομένα δείγματος και αναφοράς παρέχει το φάσμα διαπερατότητας.

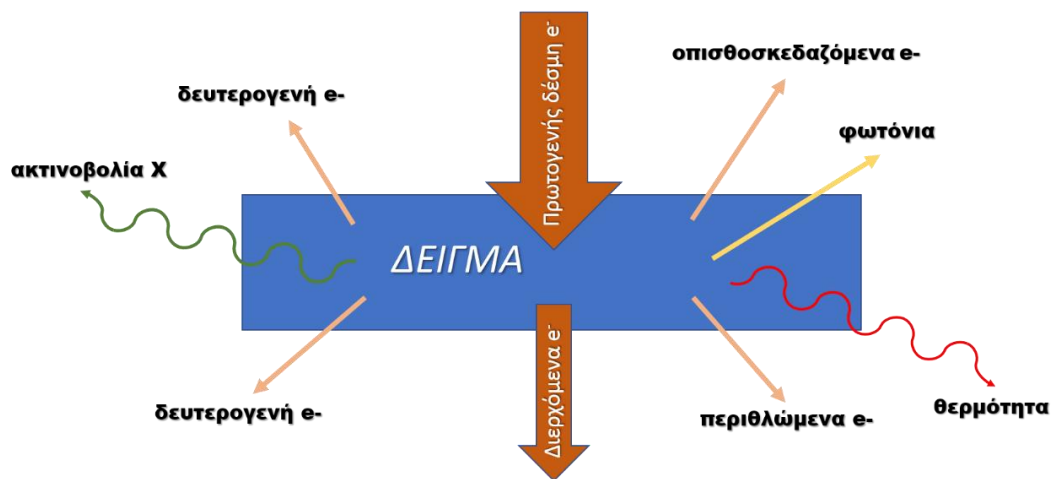
Τα φάσματα FTIR ελήφθησαν με φασματόμετρο Bruker Vertex 70ν του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, με δυνατότητα λήψεως φασμάτων σε ένα εύρος, που ξέφευγε από το IR, συγκεκριμένα $24000 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Στο όργανο που έγιναν οι απαιτούμενες γι' αυτή την εργασία αναλύσεις, παρέχονταν δύο δυνατότητες σχετικά με τους δειγματοφορείς. Το δείγμα μπορούσε είτε να ενσωματωθεί σε μήτρα KBr σχηματίζοντας ουσιαστικά μία παστίλια και έπειτα να τοποθετηθεί στην κατάλληλη θέση του οργάνου για να μετρηθεί (ενδείκνυται για δείγματα σε σκόνη) είτε να χρησιμοποιηθεί καρτέλα με οπή στο κέντρο, καλυμμένη από λεπτό, διαπερατό φύλλο teflon, στο οποίο και απλωνόταν λεπτή στρώση του δείγματος. Στην περίπτωση μας προτιμήθηκε η δεύτερη επιλογή.

2.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η αρχή λειτουργίας ενός σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι παρόμοια με αυτή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Οι ομοιότητες αφορούν κυρίως τη δημιουργία μιας δέσμης ηλεκτρονίων από θερμαινόμενο νήμα ή άλλη διάταξη μέσα σε κατάλληλη στήλη κενού και καθοδήγηση αυτής μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών πάνω στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος. Η ενέργεια της δέσμης μπορεί να είναι από μόλις 100 eV μέχρι και 30 keV, αναλόγως την εφαρμογή. Η βασική διαφορά αφορά το είδος των ηλεκτρονίων που

εκμεταλλευόμαστε για τον σχηματισμό της εικόνας. Σε αυτή την περίπτωση η τεχνική αδιαφορεί για τα διερχόμενα ηλεκτρόνια και επικεντρώνεται σε δύο είδη κυρίως, τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή, που προκύπτουν από ελαστικές και ανελαστικές αλληλεπιδράσεις.¹⁹ Τα οπισθοσκεδαζόμενα προέρχονται από κινούμενα ηλεκτρόνια πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ τα δευτερογενή δημιουργούνται σε βάθος μέχρι 50 nm από την επιφάνεια. Στην μικροσκοπία SEM δεν απαιτείται η χρήση υπέρλεπτων δειγμάτων, όπως στο TEM, διότι εδώ μελετάται κυρίως η επιφάνεια του δείγματος. Το SEM ουσιαστικά εκμεταλλεύεται τα ηλεκτρόνια για τη δημιουργία εικόνας, όπως κάνει το οπτικό μικροσκόπιο με το φως. Το αποτέλεσμα είναι μεγέθυνση εικόνας πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σχέση με το απλό μικροσκόπιο (>100,000x) και καλύτερο βάθος πεδίου. Η επιφάνεια του δείγματος λοιπόν σαρώνεται παλινδρομικά από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.



Εικόνα 2. 6 Αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης πρωτογενούς δέσμης e⁻ υψηλής ενέργειας με δείγμα. Σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις βασίζονται η μικροσκοπία TEM/SEM, αλλά και συμπληρωματικές τους τεχνικές, όπως EELS, EDS.

Από αυτή τη σάρωση λαμβάνονται και άλλα σήματα εκτός από οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, όπως ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και φωτόνια διαφόρων ενεργειών, αλλά και ακτίνες X, που επίσης χρησιμοποιούνται σε διάφορες αναλυτικές τεχνικές.

Η λειτουργία ενός μικροσκοπίου SEM δεν απαιτεί τόσο υψηλό κενό όσο αυτό του TEM και γενικά χαρακτηρίζεται από απλούστερους χειρισμούς σε σχέση με το TEM. Οι θάλαμοι δείγματος σχεδιάζονται έτσι, ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή δειγμάτων. Η πρόσβαση στο θάλαμο όπου τοποθετείται το δείγμα συνήθως γίνεται άμεσα, χωρίς τη χρήση κατάλληλου δειγματοφορέα και αρκεί μία άντληση λίγων δευτερολέπτων για να επιτευχθεί κενό ικανοποιητικό για τη λειτουργία του (10^{-4} torr ή χαμηλότερα). Εικόνες υψηλότερης ανάλυσης απαιτούν κενό από 10^{-5} - 10^{-7} . Το έδρανο στο οποίο τοποθετούνται τα δείγματα στα περισσότερα όργανα μπορεί να φιλοξενήσει δείγματα αρκετών εκατοστών, αλλά και περισσότερα του ενός δείγματα ταυτόχρονα. Το έδρανο μετακινείται κατά τους άξονες x,y και περιστρέφεται, ώστε να είναι δυνατή η παρατήρηση σε οποιοδήποτε σημείο. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ή δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται, μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα και ενισχύονται από κατάλληλους μεταλλάκτες και ενισχυτές σήματος και η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος δημιουργείται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή του χειριστή. Η φωτεινότητα της εικόνας σχετίζεται με την ένταση των ηλεκτρονίων. Για την επιτυχή εξέταση δειγμάτων, απαιτείται αυτά να είναι ηλεκτρικώς αγώγιμα, ώστε τα ηλεκτρόνια να ρέουν προς τη γείωση και να μην συσσωρεύεται ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια του δείγματος που υποβαθμίζει την παρατήρηση. Όταν τα δείγματα δεν είναι ηλεκτρικώς αγώγιμα, όπως τα βιολογικά, αυτά επικαλύπτονται με λεπτό υμένιο μετάλλου με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση του μετάλλου υπό κενό. Αυτό συνήθως αυξάνει και τη θερμική αγωγιμότητα των δειγμάτων, ώστε να μειώνεται η πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης.²⁰ Στα μικροσκόπια σάρωσης υπάρχει συχνά εγκατεστημένος και ανιχνευτής ακτίνων X, που επιτρέπει την ταυτόχρονη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος με την τεχνική EDS, όπως θα περιγραφεί εν συντομία στη συνέχεια.

2.2.4.1. Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ με διαχωρισμό ενέργειας - EDS

Η τεχνική Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS ή αλλιώς EDX,EDXS,ΧEDS), είναι μία αναλυτική τεχνική που παρέχει την δυνατότητα εύκολης και ταχύτατης στοιχειακής ανάλυσης δειγμάτων. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση κάποιας πηγής διέγερσης και δείγματος, που έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ακτινοβολίας Χ από το δείγμα. Συχνά χρησιμοποιείται συνδυαστικά με τεχνικές μικροσκοπίας όπως SEM και TEM.²¹ Σε αυτή την περίπτωση η διέγερση προκαλείται από την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Πριν την αλληλεπίδραση, τα άτομα του δείγματος έχουν τα μη διεγερμένα τους ηλεκτρόνια στις προβλεπόμενες διακριτές ενεργειακές στάθμες. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει τη στοιβάδα αφήνοντας μία οπή ηλεκτρονίου. Με βάση τη γενική αρχή παραγωγής ακτίνων Χ, ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας υψηλότερης ενέργειας μεταπίπτει στην εσωτερική για να καλύψει το έλλειμμα φορτίου που έχει προκύψει εκπέμποντας ένα κβαντισμένο φωτόνιο στο φάσμα της ακτινοβολία Χ, με ενέργεια αντίστοιχη προς την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων. Οι ενέργειες αυτές είναι χαρακτηριστικές των ατόμων, συνεπώς ο ανιχνευτής ενός φασματομέτρου EDS μπορεί να συλλέξει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία, διαχωρίζοντας τις καταγραφόμενες ενέργειες, δίνοντας ποιοτική πληροφορία ως προς τα χημικά στοιχεία, αφού κάθε στοιχείο δίνει ένα μοναδικό φάσμα εκπομπής, αλλά και ποσοτική πληροφορία που προκύπτει από τη συχνότητα καταγραφής των συγκεκριμένων ενεργειών. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει χαμηλή διακριτική ικανότητα και σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει αδυναμία διάκρισης ατόμων λόγω αλληλεπικάλυψης κορυφών και σχετικά υψηλό όριο ανίχνευσης, είναι όμως τόσο εύκολη και παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης στοιχείων, που πολλά ηλεκτρονικά μικροσκόπια (σάρωσης ή διέλευσης) είναι εφοδιασμένα με τους αντίστοιχους ανιχνευτές και το κατάλληλο λογισμικό, δίνοντας στο χειριστή τη δυνατότητα ταυτόχρονα με την παρατήρηση της δομής και της μορφολογίας του δείγματος, να πραγματοποιήσει μία ταχύτατη και αρκετά αξιόπιστη χημική/στοιχειακή ανάλυση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν μάλιστα οι εφαρμογές elemental mapping, όπου γίνεται δηλαδή μια στοιχειακή

χαρτογράφηση του δείγματος δείχνοντας με κατάλληλο χρωματικό κώδικα τη διασπορά των διαφόρων ατόμων/ιόντων στο δείγμα.

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας έγινε χρήση του μικροσκοπίου SEM JEOL JSM-6390VL που λειτουργεί στα 20 kV και είναι εφοδιασμένο με ανιχνευτή EDS INCA PentaFET-x3 της Oxford Instruments. Η διάταξη βρίσκεται εγκατεστημένη στο τμήμα Βιολογίας του Πανεπιστημίου Κρήτης, και παρείχε μια άμεση και εύκολη εκτίμηση των αποτελεσμάτων των συνθέσεων του δεύτερου σκέλους της εργασίας, όπου απαιτείτο η εκτίμηση της σχετικής αναλογίας Fe/Co.

2.3. Μαγνητικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

2.3.1. Μαγνητόμετρο SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

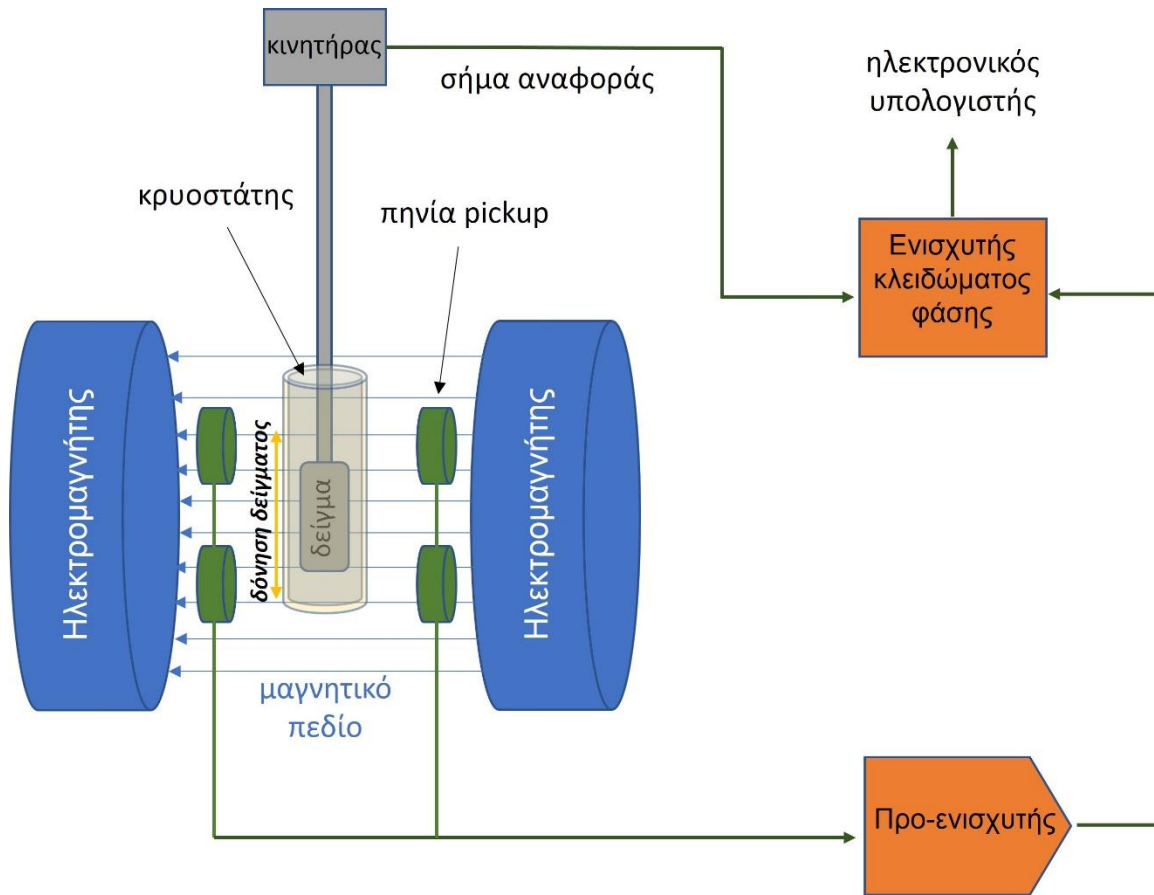
Το μαγνητόμετρο SQUID θεωρείται ο πιο ευαίσθητος ανιχνευτής μαγνητικού πεδίου. Αποτελείται από υπεραγώγιμα πηνία και επαφές Josephson (επαφές τύπου sandwich όπου ένα λεπτό στρώμα μη υπεραγώγιμου υλικού-μονωτή τοποθετείται ανάμεσα σε δύο υπεραγωγούς), που του δίνουν τελικά τη δυνατότητα να ανιχνεύει ιδιαίτερος χαμηλά πεδία. Ανιχνευτές SQUID έχουν ανιχνεύσει πεδία έως και 5×10^{-18} T σε διαστημικές εφαρμογές.^{22,23} Για να λειτουργήσει ο αισθητήρας SQUID πρέπει να περάσει στην υπεραγώγιμη κατάσταση και συνεπώς να ψυχθεί. Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται κρυογενικό υγρό (υγρό ήλιο ή υγρό άζωτο ανάλογα με τον αισθητήρα),²⁴ ενώ το κρυογενικό μας δίνει τη δυνατότητα μετρήσεων σε ένα εύρος θερμοκρασιών που περιλαμβάνουν και τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στα πηνία και η μικρή κάθετη κίνηση/ταλάντωση αυτού επάγει σύμφωνα με το νόμο του Faraday μικρής έντασης ρεύματα που είναι δυνατόν να ανιχνευτούν.²⁵ Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το MPMS®-XL5 της εταιρείας Quantum Design. Το δείγμα τοποθετείται στην άκρη κατάλληλης ράβδου, η οποία βυθίζεται στον σωληνοειδή θάλαμο του δείγματος για να βρεθεί στον προβλεπόμενο χώρο. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων, τα δείγματα είναι συνήθως σε σκόνη. Μία βολική πρακτική είναι

να εμποτίζεται ένα προζυγισμένο κομμάτι βάμβακος με ποσότητα εναιωρήματος νανοσωματιδίων, ώστε μετά την εξάτμιση του διαλύτη να προκύπτει γνωστή μάζα σκόνης νανοσωματιδίων ομοιόμορφα διασκορπισμένη πάνω στον βάμβακα. Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε μη μαγνητική κάψουλα ζελατίνης και αυτή με τη σειρά της στερεώνεται σε λεπτό σωληνίσκο και αυτός κατόπιν στην άκρη της ράβδου-δειγματοφορέα. Ο θάλαμος αντλείται για να απομακρυνθεί το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ενώ εφαρμόζεται και πεδίο από κυλινδρικό υπεραγώγιμο μαγνήτη 7 T που περιβάλλει τον θάλαμο. Η όλη διάταξη βρίσκεται μέσα σε θερμικά μονωμένο με κενό αέρος, αλλά και θωρακισμένο από ακτινοβολίες και σήματα δοχείο υγρού ηλίου, ενώ υπάρχουν και θερμαντικά στοιχεία με τα αντίστοιχα θερμοζεύγη στον χώρο το δείγματος για τη θέρμανση και τον έλεγχο θερμοκρασίας. Το SQUID εκτελεί μετρήσεις σε λειτουργία DC, όπου το δείγμα μαγνητίζεται υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο, αλλά και AC, όπου το δείγμα υπόκειται σε εναλλασσόμενο πεδίο, κάτι που επιτρέπει την μέτρηση χωρίς ταλάντωση του δείγματος. Επιλέγοντας την κατάλληλη συχνότητα του AC πεδίου, μπορούν να μελετηθούν δυναμικά φαινόμενα που ξεφεύγουν όμως από την παρούσα εργασία. Η μετρούμενη ποσότητα είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του δείγματος χ (emu/g) και η μέτρηση μπορεί να γίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 2 - 800 K χάρη στην διάταξη που περιγράφηκε πιο πάνω και με εφαρμογή του επιθυμητού πεδίου κατά περίπτωση.

Το όργανο της Quantum Design που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Κβαντικών Υλικών και Μαγνητισμού του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΗΔΛ / ΙΤΕ), χρησιμοποιήθηκε σε προκαταρκτικές μελέτες που έγιναν σε επιλεγμένα δείγματα για την πιστοποίηση της ύπαρξης των επιθυμητών μαγνητικών φαινομένων. Πραγματοποιήθηκαν κυρίως μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσεως της θερμοκρασίας $M(T)$ υπό πεδίο, έπειτα από ψύξη απουσία πεδίου (ZFC) ή ψύξη υπό πεδίο (FC), σε ένα εύρος θερμοκρασιών από ~ 400 K έως ~ 5 K.

2.3.2. Μαγνητόμετρο VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Το μαγνητόμετρο VSM είναι και αυτό ένα όργανο για την μέτρηση μαγνητικών ιδιοτήτων, που βασίζεται όπως και το SQUID στον νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το μέτρο της ηλεκτρεγερτικής δύναμης που επάγεται σε ένα κύκλωμα ισούται με το ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής που διαπερνά το κύκλωμα σε σχέση με το χρόνο, έχει όμως χαμηλότερη διακριτική ικανότητα από τους ανιχνευτές SQUID. Η πρώτη αναφορά για ένα εργαστηριακά κατασκευασμένο VSM έγινε το 1959 ²⁶, αφού είχε πρώτα εφευρεθεί το 1956 από τον Simon Foner στο MIT. Το δείγμα υπόκειται σε μαγνήτιση από ένα ομογενές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προερχόμενο από ηλεκτρομαγνήτη και δονείται ημιτονοειδώς από κατάλληλο κινητήρα εγκάρσια προς τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Αριστερά και δεξιά του δείγματος υπάρχουν μικρότερα πηνία απολαβής (pickup coils), στα οποία δημιουργείται το ηλεκτρικό σήμα με βάση τον νόμο του Faraday από την ταλάντωση. Η ηλεκτροκινητική δύναμη που επάγεται στα πηνία απολαβής είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής του δείγματος, αλλά και του πλάτους και της συχνότητας ταλάντωσης. Οι μαγνητικές μετρήσεις στα δείγματα νανοσωματιδίων για τα οποία γίνεται εκτενής συζήτηση στη συνέχεια, έγιναν με χρήση μαγνητομέτρου VSM Maglab 9 T της εταιρείας Oxford Instruments στο τμήμα Φυσικής “E. Pancini” του Πανεπιστημίου Federico II της Νάπολης, σε συνεργασία με το ερευνητικό ινστιτούτο CNR-SPIN. Η συχνότητα δόνησης του οργάνου ήταν 55 Hz. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας $M(T)$ υπό πεδίο 50 Oe έπειτα από ψύξη απουσία πεδίου (ZFC) ή ψύξη υπό πεδίο (FC), σε ένα εύρος θερμοκρασιών 300 – 5 K. Βρόχοι υστέρησης $M(H)$ ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και στους 5 K με σάρωση πεδίου από +50 kOe σε -50 kOe και πάλι σε +50 kOe, έπειτα από ψύξη του δείγματος από τους 300 K στους 5 K, είτε απουσία πεδίου (ZFC), είτε υπό πεδίο $0 < H_{cool} \leq 50$ kOe (FC) .

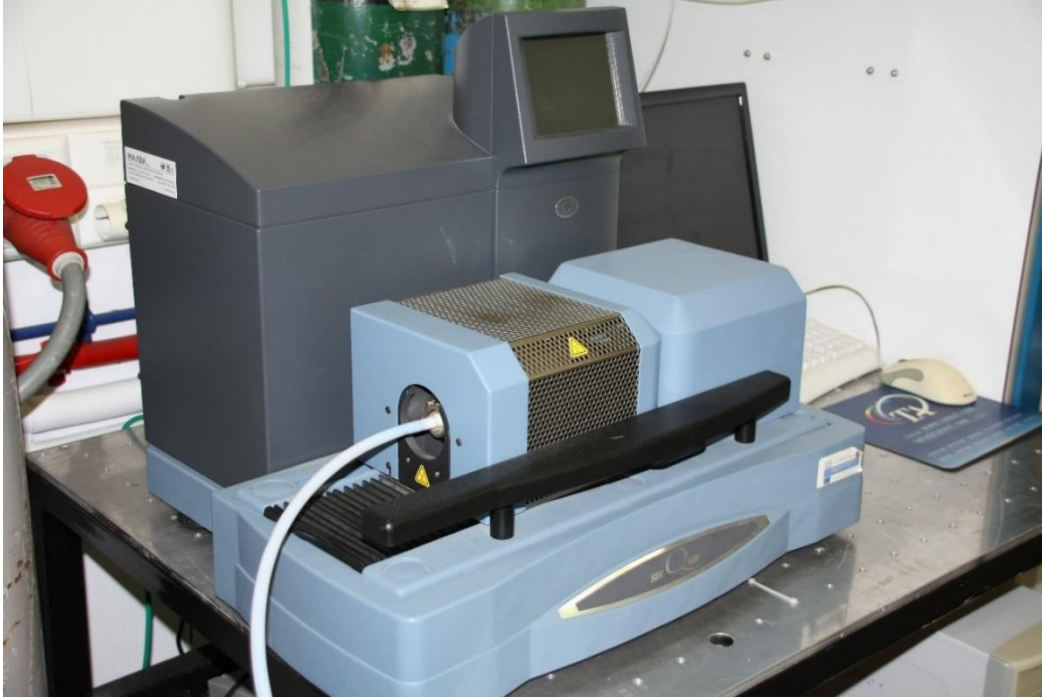


Εικόνα 2. 7 Σχηματική αναπαράσταση μίας διάταξης μαγνητομέτρου VSM

2.4. Τεχνικές θερμικής ανάλυσης

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης (Thermal Analysis TA) μελετάται η συμπεριφορά ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ο όρος θερμική ανάλυση περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις μετρούμενες παραμέτρους και τον τρόπο προγραμματισμού της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με έναν γενικά αποδεκτό ορισμό της θερμικής ανάλυσης, ο όρος αυτός αναφέρεται σε ένα σύνολο τεχνικών με τις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο.²⁷ Κάποιες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την επιστήμη των υλικών είναι η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA), η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetry, TG), η Θερμομηχανική Ανάλυση (Thermomechanical Analysis, TMA), και η Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (Dynamical Thermomechanical Analysis, DTMA ή Dynamic Mechanical Analysis, DMA).²⁸ Οι 3 πρώτες (DTA, DSC, TG) αποτελούν ίσως τις πιο διαδεδομένες τεχνικές. Στη θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η θερμοκρασία συνήθως αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο σύμφωνα με ένα καθορισμένο πλάνο θέρμανσης. Με αυτή την τεχνική μπορούν να καταγραφούν μόνο μεταβολές που προκαλούν αλλαγές στην μάζα του υπό μελέτη δείγματος, δηλ. διασπάσεις, οξειδώσεις, και φυσικές διεργασίες όπως εξάτμιση, εξάχνωση ή εκρόφηση. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης το δείγμα βρίσκεται κατά κανόνα σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, με διοχέτευση κατάλληλου αερίου. Η απαιτούμενη οργάνολογία περιλαμβάνει έναν φούρνο για τη θέρμανση, έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό σε σύνδεση με τον δειγματοφορέα ο οποίος βρίσκεται μέσα στο φούρνο, ένα σύστημα διαβίβασης αερίου για τη δημιουργία ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και έναν μικροϋπολογιστή/ μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο, τη συλλογή και την καταγραφή των δεδομένων. Η διαφορική θερμική ανάλυση μας δίνει περισσότερες πληροφορίες σε σχέση με την TG, καθώς μετρά τη διαφορά στη θερμοκρασία του μελετώμενου δείγματος σε σχέση με ένα υλικό αναφοράς, όταν και τα δύο

υπόκεινται ταυτόχρονα σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Αυτό δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης φυσικοχημικών μεταβολών που δεν συνοδεύονται απαραίτητα από μεταβολή της μάζας, όπως για παράδειγμα το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης (glass transition), που αφορά κυρίως τα πολυμερή. Η οργανολογία σε αυτή την περίπτωση είναι κάπως πιο περίπλοκη, αφού απαιτεί την ύπαρξη δύο δειγματοφορέων, ενός για το μετρούμενο δείγμα και ενός για το δείγμα αναφοράς, με τα αντίστοιχα θερμοζεύγη για τον ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας του φούρνου, αλλά και την καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς. Κατά ανάλογο τρόπο στην τρίτη τεχνική, τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, μετρείται η διαφορά ροής θερμότητας προς το μετρούμενο δείγμα σε σχέση με μια ουσία αναφοράς, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και ακολουθώντας και πάλι ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Αυτή η τεχνική διαφέρει σε σχέση με την διαφορική θερμική ανάλυση κυρίως ως προς το γεγονός ότι η DSC αποτελεί μια θερμιδομετρική μέθοδο, όπου γίνεται καταγραφή των διαφορών στην ενέργεια. Έτσι, ενώ γενικά τα προγράμματα θέρμανσης που ακολουθούνται είναι παρόμοια και για τις δύο τεχνικές, στην περίπτωση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μπορούν επιπλέον να πραγματοποιηθούν και ισόθερμα πειράματα.²⁹ Στο Εργαστήριο Κβαντικών Υλικών και Μαγνητισμού του ΙΗΔΛ-ΙΤΕ όπου έγιναν τα πειράματα, υπάρχει το όργανο θερμικής ανάλυσης Simultaneous DSC-TGA Q600 της TA Instruments, το οποίο όπως υποδηλώνει η ονομασία του παρέχει το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης διενέργειας πειραμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Το συγκεκριμένο όργανο χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο για την εκτίμηση του ποσοστού των οργανικής φύσης επιφανειοδραστικών στο σύνολο της μάζας των παραγόμενων νανοσωματιδίων, που επετεύχθη με θέρμανση δείγματος σε θερμοκρασίες όπου τα επιφανειοδραστικά καίγονται και εξαχνώνονται, υπό ροή αερίου αζώτου, με ταυτόχρονη καταγραφή της μείωσης του βάρους (θερμοσταθμική ανάλυση).



Εικόνα 2. 8 Το όργανο θερμικής ανάλυσης που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Κβαντικών Υλικών και Μαγνητισμού του ΙΗΔΛ στο ΙΤΕ έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης διενέργειας θερμοσταθμικής ανάλυσης και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

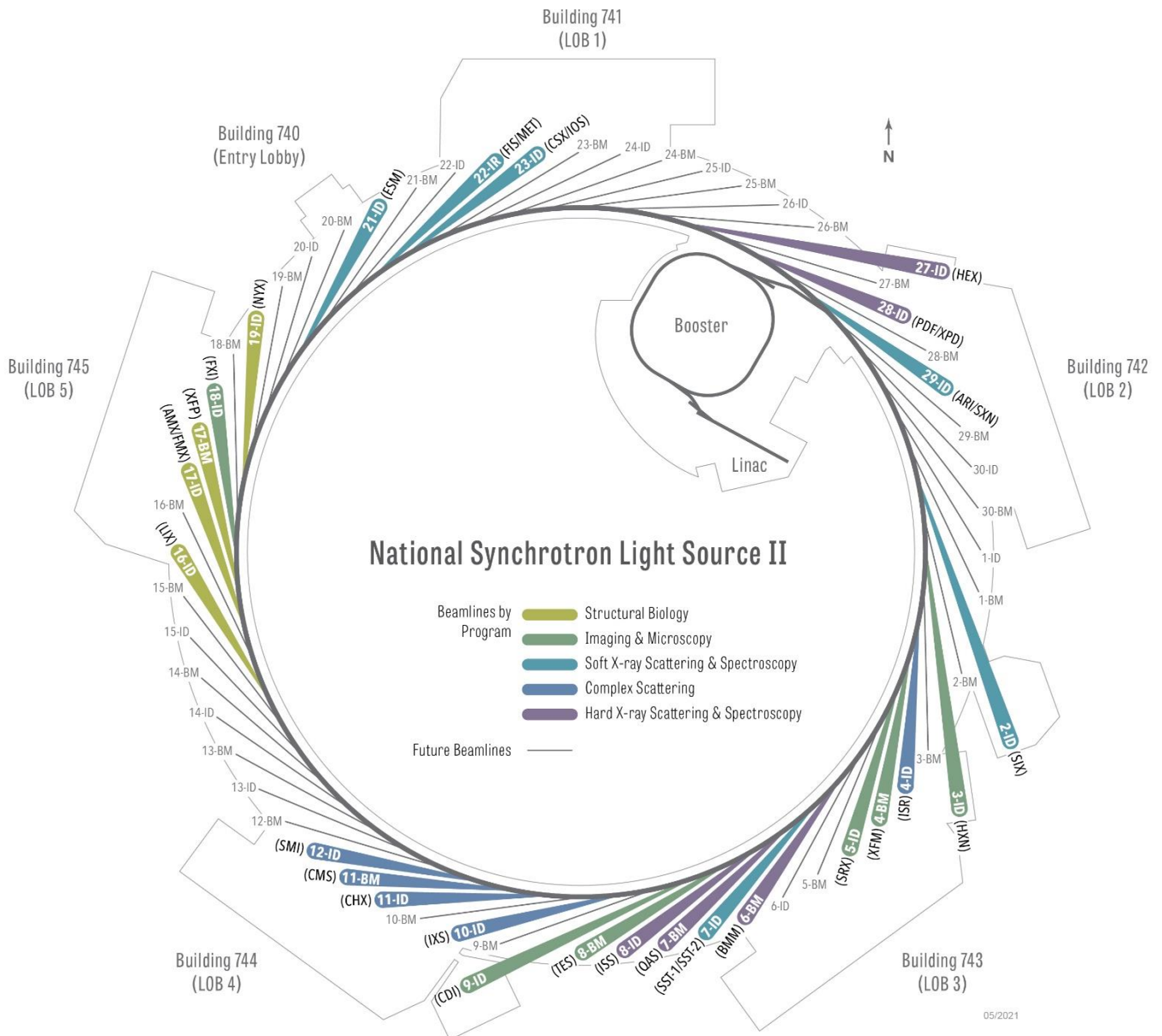
2.5. Σκέδαση ακτίνων X με ακτινοβολία Σύγχροτρου – Ανάλυση Pair Distribution Function



Εικόνα 2. 9 Αεροφωτογραφία από τη βόρεια πλευρά του σύγχροτρου National Synchrotron Light Source II (NSLS-II) του Brookhaven National Laboratory (BNL) στο Upton της Νέας Υόρκης, το οποίο τέθηκε σε λειτουργία το 2014 και διαδέχθηκε το NSLS που λειτουργούσε από το 1982 έως το 2014. Η εικόνα είναι πνευματική ιδιοκτησία του BNL και αναπαράγεται αυτούσια από τον ιστότοπο <https://www.flickr.com/> με βάση την άδεια χρήσης Creative Commons CC BY-NC-ND 2.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode>)

Το σύγχροτρο (synchrotron) είναι ένας τύπος κυκλικού επιταχυντή σωματιδίων, στον οποίο η δέσμη (δέσμη ηλεκτρονίων επί του προκειμένου) διατρέχει μία σταθερή κλειστή τροχιά, κατευθυνόμενη από μαγνητικά πεδία. Η επιτάχυνση και η εστίαση της δέσμης γίνεται επίσης από μαγνητικά πεδία, με κατάλληλους μαγνήτες σε διαφορετικά σημεία της τροχιάς της. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σε έναν θάλαμο κενού που έχει το σχήμα τόρου (σωληνοειδούς δακτυλίου) και φθάνουν ταχύτητες που πλησιάζουν αυτήν τη φωτός. Όταν αποκτούν την τελική τους ταχύτητα συνεχίζουν μια σταθερή κίνηση σε κυκλική τροχιά μέσα στον τόρο, που καλείται και δακτύλιος αποθήκευσης (storage ring). Η δέσμη είναι ιδιαίτερα μικρής διατομής και υψηλής λαμπρότητας. Όταν ένα κινούμενο ηλεκτρόνιο επιταχύνεται, είτε γραμμικά είτε αλλάζοντας κατεύθυνση ενώ κινείται με σταθερή ταχύτητα (όπως στην περίπτωση του σύγχροτρο), τότε εκπέμπει ενέργεια. Όταν το ηλεκτρόνιο κινείται με τις υψηλές ταχύτητες που αναπτύσσονται σε ένα σύγχροτρο, τότε η εκπεμπόμενη ενέργεια μπορεί να καλύπτει ένα ευρύ ενεργειακό φάσμα, από το υπέρυθρο μέχρι και τις ακτίνες γ. Η μεγαλύτερη ενέργεια του φάσματος που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα σύγχροτρο καλείται ενέργεια αποκοπής (cut-off energy). Το σύγχροτρο μπορεί να διατηρεί την ιδιαίτερα υψηλής ενέργειας δέσμη μέσα στον τόρο, συνεχόμενα και για μεγάλα διαστήματα. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία που παράγεται κατά την κάμψη της δέσμης κατευθύνεται και εξέρχεται από τον δακτύλιο εφαπτομενικά προς την τροχιά της αρχικής δέσμης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πραγματοποίηση πειραμάτων. Για την ακρίβεια, στα διάφορα σύγχροτρα υπάρχουν πολλοί τέτοιοι πλευρικοί σταθμοί μέτρησης (beamlines) που συλλέγουν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία υπό τη μορφή γραμμικών εφαπτομενικών προς τον δακτύλιο δεσμών και εκτελούν πειράματα με διάφορες τεχνικές. Με κατάλληλη επιλογή της ενέργειας, οι διάφοροι σταθμοί μπορούν να δουλέψουν στην επιθυμητή περιοχή του ενεργειακού φάσματος. Καθώς το σύγχροτρο δεν μπορεί να επιταχύνει σωματίδια από μηδενική ταχύτητα, η δέσμη που παράγεται σε κατάλληλη πηγή σωματιδίων, προ-επιταχύνεται συνήθως από έναν γραμμικό επιταχυντή (Linac) σε συνδυασμό και με κάποια άλλη δομή προωθητή (booster), όπως π.χ. μικροτρο ή άλλο μικρότερο σύγχροτρο και

στη συνέχεια τροφοδοτεί τον δακτύλιο αποθήκευσης (βλ. Εικόνα 2. 10). Η τροφοδότηση αυτή μπορεί να γίνεται ανά τακτά διαστήματα για να κρατά την ενέργεια της δέσμης στον δακτύλιο σταθερή.



Εικόνα 2. 10 Διάγραμμα των πειραματικών σταθμών του NSLS-II. Στην βορειοανατολική πλευρά (πάνω δεξιά) βρίσκεται ο υποσταθμός 28-ID, εφοδιασμένος με την απαραίτητη υποδομή για τη διενέργεια πειραμάτων PDF από ακτίνες-X. Η εικόνα είναι πνευματική ιδιοκτησία του BNL και ελήφθη από τον ιστότοπό του, <https://www.bnl.gov/nsls2/beamlines/map.php>

Η μελέτη της δομής των υλικών με κρυσταλλική τάξη σε επίπεδο νανοκλίμακας, είναι μία ιδιαίτερα απαιτητική διαδικασία που απαιτεί προηγμένες και συχνά αλληλοσυμπληρούμενες τεχνικές.³⁰ Η περίθλαση ακτίνων Χ από ακτινοβολία σύγχροτου σε συνδυασμό με τη συλλογή και ανάλυση των δεδομένων που βασίζεται στην τεχνική Pair Distribution Function (PDF ή X-PDF) έχει εξελιχθεί τα τελευταία χρόνια σε ισχυρό εργαλείο για την μελέτη της δομής νανοκρυσταλλικών υλικών.³¹ Αποτελεί αναμφίβολα την πλέον εξελιγμένη και ισχυρή τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας για την διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής των υπό μελέτη συστημάτων, η οποία έδωσε τα πολύ σημαντικά αποτελέσματα ως προς την συστηματική ύπαρξη και διασπορά κρυσταλλικών ατελειών στα μελετώμενα νανοκρυσταλλικά σωματίδια, που αποτυπώνεται στις μαγνητικές τους ιδιότητες. Πρακτικά είναι ένα τυπικό πείραμα περίθλασης από σκόνη, στο οποίο όμως γίνεται χρήση ακτινοβολίας Χ υψηλής ενέργειας που παράγεται και επιταχύνεται σε σύγχροτρον.^{32,33}

Ένα πείραμα PDF είναι ένα πείραμα ολικής σκέδασης, total scattering όπως αποκαλείται.³⁴ Αυτό σημαίνει ότι περιλαμβάνει τόσο την σύμφωνη σκέδαση (coherent scattering, ουσιαστικά δηλαδή την Bragg scattering) που αφορά την περίθλαση από κρυσταλλικά υλικά με βάση τον νόμο του Bragg (Εξίσωση (1) και Εικόνα 2. 5) και αποτυπώνει την κρυσταλλική τάξη μακράς εμβέλειας, όσο και την ασύμφωνη σκέδαση (incoherent scattering) ή σκέδαση διάχυσης (diffuse scattering) που οφείλεται σε αποκλίσεις από την κανονική, περιοδική δομή οι οποίες οδηγούν σε τάξη περιορισμένης μόνο εμβέλειας. Ενδιαφέρον έχει μάλιστα ότι, ενώ οι αρχές της σκέδασης από κρυσταλλικά υλικά είναι γνωστές εδώ και πολλά χρόνια, τα πρώτα πειράματα total scattering αφορούσαν κατά κανόνα άμορφα ή υγρά υλικά.^{35,36} Πειράματα total scattering μπορούν να πραγματοποιηθούν και σε μικρές εργαστηριακές διατάξεις, εντούτοις η σκέδαση που οφείλεται σε diffuse scattering είναι πολύ ασθενέστερη σε σχέση με την σκέδαση Bragg, έτσι όταν συνδυάζεται με την ισχυρή ακτινοβολία σύγχροτου μπορούν να μετρηθούν και οι δύο συνιστώσες πολύ αξιόπιστα. Μία άλλη δυσκολία του diffuse scattering είναι ότι η ανάλυση των δεδομένων είναι μία πολύ απαιτητική υπολογιστική διαδικασία. Τα τελευταία χρόνια όμως, η ακτινοβολία σύγχροτου

συνδυαστικά με τις σύγχρονες υπολογιστικές υποδομές και τα αντίστοιχα λογισμικά έστρεψαν την ερευνητική κοινότητα στην μελέτη και κρυσταλλικών υλικών.^{37,38,39} Σε υλικά τα οποία βασίζονται σε γνωστές κρυσταλλικές δομές (δεν απαιτείται δηλαδή λύση μιας άγνωστης κρυσταλλικής δομής, κάτι που θα μπορούσε να προσεγγιστεί καλύτερα με άλλες τεχνικές), αναμένεται όμως να έχουν αρκετές διαταραχές και αποκλίσεις από την ιδανική δομή, όπως επί του προκειμένου τα νανοδομημένα κρυσταλλικά υλικά, η τεχνική μπορεί πράγματι να δείξει τις εξαιρετικές δυνατότητές της.

Η τεχνική Pair Distribution Function λοιπόν ή ακριβέστερα Radial Atomic Pair Distribution Function,⁴⁰ για συντομία PDF, δίνει την κατανομή διατομικών αποστάσεων σε ένα σύστημα ή την πιθανότητα ύπαρξης ζευγών ατόμων που απέχουν απόσταση r μεταξύ τους. Η αντίστοιχη συνάρτηση ορίζεται ως

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (3)$$

Όπου ρ_0 η μέση ατομική πυκνότητα ανά μοναδιαία κυψελίδα (average number density), $\rho(r)$ η πυκνότητα ατομικών ζευγών και r η ακτινική απόσταση.

Η τεχνική βασίζεται σε πειράματα σκέδασης και η τελική αποτύπωση των δεδομένων προκύπτει από επεξεργασία με μαθηματικά εργαλεία και μετασχηματισμούς Fourier. Τα πειραματικά δεδομένα που συλλέγονται αφορούν εντάσεις σκέδασης, είναι στις 2 διαστάσεις και αποτυπώνονται στη συνάρτηση $F(Q)$.

Η συνάρτηση PDF προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ως

$$G(r) = (2/\pi) \int_0^{\infty} F(Q) \sin(Qr) dQ \quad (4)$$

Για την ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να μετασχηματιστούν και να αποτυπωθούν ως διαγράμματα μίας διάστασης $Q [S(Q) - 1] (\text{\AA}^2)$ ως προς Q (\AA^{-1}), όπου $S(Q)$ η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας από ολική σκέδαση (total scattering structure function) και Q ο αντίστροφος χώρος. Έτσι μετά από την κατάλληλη επεξεργασία και μετασχηματισμούς Fourier η $G(r)$ μπορεί να εκφραστεί ως

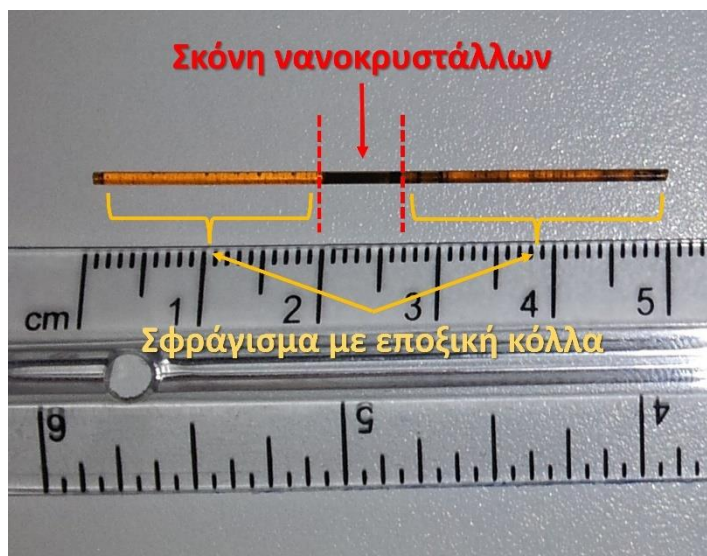
$$G(r) = (2/\pi) \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (5)$$

Όπου η $S(Q)$ δίνει ουσιαστικά την κανονικοποιημένη ένταση σκέδασης από σκέδαση ακτίνων X σε σκόνη, μετρημένη από Q_{min} έως Q_{max} . Η συνάρτηση $G(r)$ έπειτα από ένα πείραμα PDF μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ένα γνωστό δομικό μοντέλο μέσω του τύπου

$$G(r) = [1/r \sum_{ij} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{ij})] - 4\pi r \rho_0 \quad (6)$$

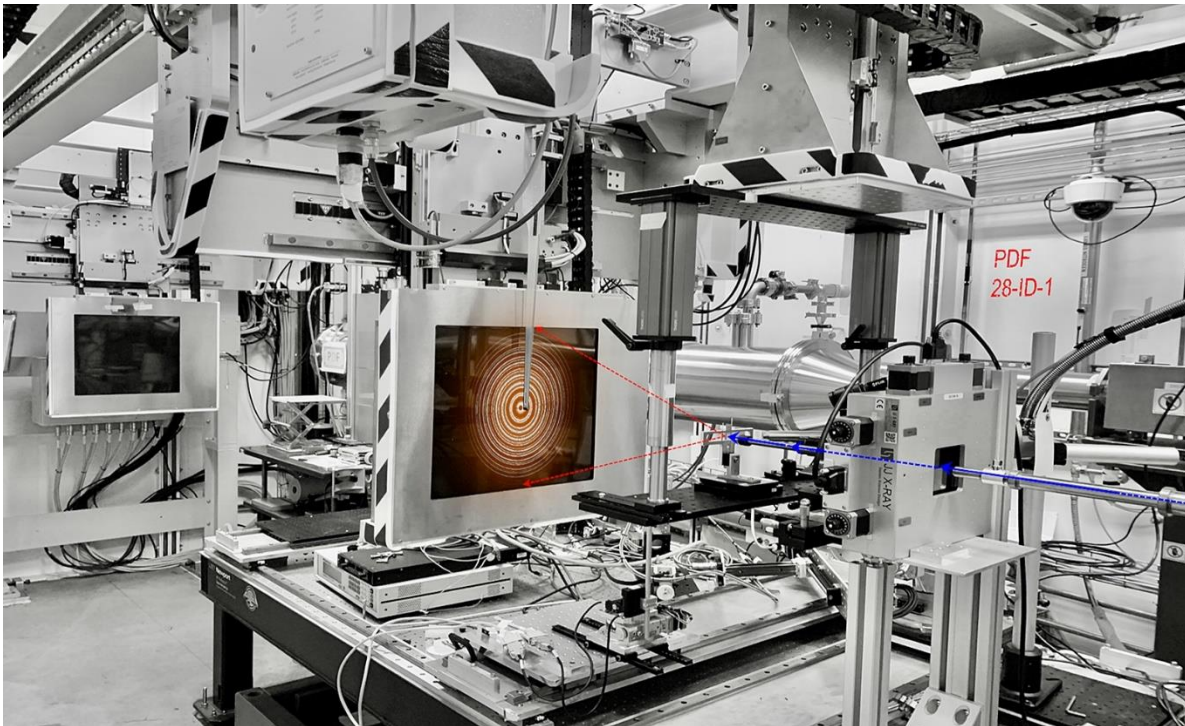
Όπου f οι ατομικοί παράγοντες σκέδασης από ακτίνες X σε $Q=0$, r_{ij} η απόσταση που χωρίζει τα άτομα i και j και το άθροισμα Σ αφορά όλα τα άτομα στο δείγμα.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον υποσταθμό XPD, 28-ID-2 (στον οποίο κατά το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος πραγματοποιούνταν τα πειράματα σκέδασης με την τεχνική PDF) του National Synchrotron Light Source II στο Brookhaven National Laboratory (NSLS-II / BNL), με ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης 68 keV. Κατάλληλη ποσότητα από το εναιώρημα κάθε δείγματος ξηράθηκε, ώστε τελικά να παραλειφθεί σκόνη νανοκρυστάλλων, η οποία πακτώθηκε σε τριχοειδείς σωληνίσκους karton διαμέτρου 1.0 mm, που σφραγίστηκαν στα δύο άκρα τους με εποξική κόλλα δύο συστατικών. Η καλή πάκτωση της σκόνης και η αποτελεσματική, αεροστεγής σφράγιση των άκρων, εξασφαλίζουν την ακινητοποίηση της σκόνης, καθώς ο σωληνίσκος περιστρέφεται πάνω στον δειγματοφορέα κατά τη διάρκεια της μέτρησης, για να επιτύχει την ομοιόμορφη σκέδαση απ' όλο τον όγκο του δείγματος και την ακριβή αποτύπωση της μέσης δομής. Αυτός ο τρόπος επίσης εξασφαλίζει ότι το δείγμα είναι προστατευμένο από το περιβάλλον και δεν κινδυνεύει να υποστεί δομικές αλλαγές που οφείλονται σε οξειδωση, προσρόφηση υγρασίας κλπ.



Εικόνα 2. 11 Τυπική μέθοδος προετοιμασίας δείγματος σκόνης για μέτρηση με X-PDF. Η σκόνη νανοκρυστάλλων τοποθετείται σε τριχοειδή σωλήνα Karton, του οποίου το ένα άκρο έχει σφραγιστεί με εποξική κόλλα, πακτώνεται πολύ καλά και ακινητοποιείται σφραγίζοντας αντιστοίχως και το άλλο άκρο

Ο σταθμός μέτρησης διαθέτει επίπεδο ανιχνευτή τύπου πλάκας της εταιρείας Perkin-Elmer (2D image plate detector) που επιτρέπει την ταχεία συλλογή δεδομένων, με μέτρια όμως ανάλυση στον χώρο Q ($Q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ για το συγκεκριμένο πείραμα), που κατά συνέπεια έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία υποβάθμιση της ποιότητας του σήματος σε διατομικές αποστάσεις $r > 20 \text{ \AA}$.



Εικόνα 2. 12 Η πειραματική διάταξη του υποσταθμού 28-ID-1, που πλέον είναι αφιερωμένος στην πραγματοποίηση πειραμάτων με την τεχνική x-PDF. Με μπλε σημειώνεται η δέσμη ακτίνων-X που έρχεται από το σύγχροτρο και κατευθύνεται πάνω στο δείγμα. Με κόκκινο απεικονίζεται σχηματικά η σκεδαζόμενη δέσμη. Συνδυασμός πολλών τέτοιων σκεδαζόμενων δεσμών δημιουργεί τους κώνους περίθλασης που αποτυπώνονται ως δακτύλιοι στον ανιχνευτή 2D, που επίσης φαίνεται στην εικόνα. Η εικόνα ανήκει στο BNL και ελήφθη από τον ιστότοπο του υποσταθμού 28-ID-1, <https://www.bnl.gov/nsls2/beamlines/beamline.php?r=28-ID-1>

Όταν η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, τότε αυτή σκεδαζείται αλληλεπιδρώντας με το σύνολο του δείγματος, δημιουργώντας τους χαρακτηριστικούς κώνους περίθλασης που οφείλονται σε σκέδαση Bragg και αποτυπώνονται πάνω στον διδιάστατο ανιχνευτή, ως δακτύλιοι περίθλασης. Αυτή η διδιάστατη εικόνα

αντίστροφου χώρου, με τα παραπάνω μαθηματικά εργαλεία μετατρέπεται σε μία μονοδιάστατη συνάρτηση στον ευθύ χώρο, που αποτυπώνεται ως $G(r)$.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι η αρχή λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων PDF συνδυαστικά με επίπεδους ανιχνευτές δύο διαστάσεων επιτρέπουν την ταχύτατη λήψη δεδομένων.⁴¹ Η ακτινοβόληση του δείγματος για διάστημα λίγων δευτερολέπτων με τη δέσμη, είναι αρκετή για να αποτυπώσει ένα στιγμιότυπο της δομής, αντιπροσωπευτικό του συνόλου του δείγματος και όχι μεμονωμένων περιοχών όπως ίσως γίνεται με άλλες τεχνικές. Μας δίνει δηλαδή πληροφορίες για την μέση δομή του συνόλου του μετρούμενου δείγματος. Η ταχύτητα της μέτρησης επιτρέπει ακόμα και την *in situ* λήψη δεδομένων κατά τη διάρκεια μιας πειραματικής διαδικασίας και την αποτύπωση της δομής στα διάφορα στάδιά της.⁴² Επίσης μπορούν να καταγραφούν χρήσιμα δεδομένα για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα και με μικρό βήμα θερμοκρασίας, εάν υπάρχει η κατάλληλη διάταξη.

Τα δεδομένα της παρούσας εργασίας συλλέχθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών 80 - 400 K με τη βοήθεια κρυογονικού ρεύματος υγρού αζώτου (liquid nitrogen cryostream Oxford Cryosystems 700) για τη σειρά δειγμάτων $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ και σε ένα εύρος θερμοκρασιών 10 K – 300 K με τη βοήθεια κρυοστάτη υγρού ηλίου συνεχούς ροής (continuous flow liquid helium cryostat, Cryo Industries of America) για τη σειρά δειγμάτων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Δείγματα σκόνης συμπαγών υλικών μετρήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς κατά την επεξεργασία των δεδομένων όπου χρειάστηκε. Αυτά ήταν Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 και Co_3O_4 . Σκόνη μεταλλικού Ni μετρήθηκε επίσης ως πρότυπη ουσία για τον καθορισμό των πειραματικών παραμέτρων που επηρεάζουν την διακριτική δυνατότητα του οργάνου, Q_{damp} και Q_{broad} . Στα πειραματικά δεδομένα $G(r)$ που ελήφθησαν έγινε προσαρμογή των κατάλληλων κρυσταλλογραφικών μοντέλων με τη βοήθεια της πλατφόρμας λογισμικού PDFgui.⁴³

2.6. Βιβλιογραφία

- (1) Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>.
- (2) Tidwell, T. T. Wilhelm Schlenk: The Man Behind the Flask. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (2), 331–337. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010119\)40:2<331::AID-ANIE331>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010119)40:2<331::AID-ANIE331>3.0.CO;2-E).
- (3) Rodenburg, J. M. Understanding Transmission Electron Microscope Alignment: A Tutorial. *Microscopy And Analysis*. December 2004, pp 9–11.
- (4) Casciardi, S.; Sisto, R.; Diociaiuti, M. The Analytical Transmission Electron Microscopy: A Powerful Tool for the Investigation of Low-Dimensional Carbon Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2013/506815>.
- (5) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed.; Springer US, 2009.
- (6) Abramoff, D. M. D. Image Processing with ImageJ. 7.
- (7) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- (8) Röntgen, W. C. *The Nobel Prize in Physics 1901* “in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him.” www.nobelprize.org/prizes/physics/1901/rontgen/facts/.
- (9) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων Χ. In *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*; Εκδόσεις Κωσταράκης: Αθήνα, 2005; pp 324–352.
- (10) Friedrich, W.; Knipping, P.; Laue, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* **1913**, *346* (10), 971–988. <https://doi.org/10.1002/andp.19133461004>.
- (11) von Laue, M. T. F. *The Nobel Prize in Physics 1914* “for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals.” <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/summary/>.
- (12) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1913**, *88* (605), 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- (13) Bragg, W. L.; Bragg, W. H. *The Nobel Prize in Physics 1915* “for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays.” <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1915/summary/>.
- (14) Monshi, A.; Foroughi, M. R.; Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *02* (03), 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- (15) Glasser, L. 'Fourier Transforms for Chemists. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64* (10), 5.

- (16) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Εισαγωγή στη Φασματομετρία Υπερύθρου. In *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*; Εκδόσεις Κωσταράκης: Αθήνα, 2005; pp 446–472.
- (17) Perkins, W. D. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: Part I. Instrumentation. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63* (1), A5. <https://doi.org/10.1021/ed063pA5>.
- (18) Treado, P. J.; Morris, M. D. The HADAMARD TRANSFORM. *Anal. Chem.* **1989**, *61* (11), 723A-734A. <https://doi.org/10.1021/ac00186a739>.
- (19) Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed.; Springer Series in Optical Sciences; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998; Vol. 45.
- (20) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Χαρακτηρισμός Επιφανειών με Φασματοσκοπία και Μικροσκοπία. In *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*; Εκδόσεις Κωσταράκης: Αθήνα, 2005; pp 617–647.
- (21) Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed.; Springer US, 2003.
- (22) Taubes, G. The Gravity Probe. *Discover Magazine*. pp 63–71.
- (23) K' doah Range, S. *Gravity Probe B; Examining Einstein's Spacetime with Gyroscopes, An Educator's Guide*; Gravity Probe B; Testing Einstein's Universe; NASA, 2004.
- (24) Βουλγαράκη, Χ. Χ. Μελέτη Διεγέρσεων Στη Χρήση Μαγνητομέτρου SQUID Με Εφαρμογή Σε Μη Καταστροφικούς Ελέγχους, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας - Πολυτεχνική Σχολή - Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη, 2014.
- (25) Coey, J. M. D. Bulk Magnetization Measurements. In *Magnetism and Magnetic Materials*; Cambridge University Press: New York, USA, 2009; pp 360–368.
- (26) Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30* (7), 548–557. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>.
- (27) Mckenzie, R. C. Nomenclature in Thermal Analysis Part IV. *Thermochim. Acta* **1979**, *28* (1), 1–6. [https://doi.org/doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)87001-X](https://doi.org/doi.org/10.1016/0040-6031(79)87001-X).
- (28) Πίσσης, Π. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. In *Σημειώσεις για το μάθημα "Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών"*; ΕΜΠ, ΔΠΜΣ "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών": Αθήνα.
- (29) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Θερμικές Μέθοδοι. In *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*; Εκδόσεις Κωσταράκης: Αθήνα, 2005; pp 926–937.
- (30) Billinge, S. J. L.; Levin, I. The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale. *Science* **2007**, *316* (5824), 561–565. <https://doi.org/10.1126/science.1135080>.
- (31) Billinge, S. J. L.; Kanatzidis, M. G. Beyond Crystallography: The Study of Disorder, Nanocrystallinity and Crystallographically Challenged Materials with Pair Distribution Functions. *Chem. Commun.* **2004**, *0* (7), 749–760. <https://doi.org/10.1039/B309577K>.

- (32) Veksler, V. I. A New Method of Accelerating Relativistic Particles. *Comptes Rendus Doklady Acad. Sci. URSS* **1944**, 43 (8), 329–331.
- (33) McMillan, E. M. The Synchrotron—A Proposed High Energy Particle Accelerator. *Phys. Rev.* **1945**, 68 (5–6), 143–144.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.68.143>.
- (34) Keen, D. A. Total Scattering and the Pair Distribution Function in Crystallography. *Crystallogr. Rev.* **2020**, 26 (3), 143–201.
<https://doi.org/10.1080/0889311X.2020.1797708>.
- (35) Kaplow, R.; Averbach, B. L.; Strong, S. L. Pair Correlations in Solid Lead near the Melting Temperature. *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, 25 (11), 1195–1204. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90016-2).
- (36) Fessler, R. R.; Kaplow, R.; Averbach, B. L. Pair Correlations in Liquid and Solid Aluminum. *Phys. Rev.* **1966**, 150 (1), 34–43.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.150.34>.
- (37) Billinge, S. J. L.; Egami, T. In *Underneath the Bragg Peaks Structural Analysis of Complex Materials*; Egami, T., Billinge, S. J. L., Eds.; Pergamon Materials Series; Pergamon, 2012; Vol. 16, pp xi–xv.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097133-9.09990-1>.
- (38) Egami, T. Atomic Correlations in Non-Periodic Matter. *Mater. Trans. JIM* **1990**, 31 (3), 163–176. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.163>.
- (39) Toby, B. H.; Egami, T. Accuracy of Pair Distribution Function Analysis Applied to Crystalline and Non-Crystalline Materials. *Acta Crystallogr. A* **1992**, 48 (3), 336–346. <https://doi.org/10.1107/S0108767391011327>.
- (40) Egami, T.; Billinge, S. J. L. The Method of Total Scattering and Atomic Pair Distribution Function Analysis. In *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Pergamon: Kidlington, Oxford, UK ; Boston, 2003; Vol. 7, pp 55–65.
- (41) Chupas, P. J.; Qiu, X.; Hanson, J. C.; Lee, P. L.; Grey, C. P.; Billinge, S. J. L. Rapid-Acquisition Pair Distribution Function (RA-PDF) Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36 (6), 1342–1347.
<https://doi.org/10.1107/S0021889803017564>.
- (42) Jacques, S. D. M.; Di Michiel, M.; Kimber, S. A. J.; Yang, X.; Cernik, R. J.; Beale, A. M.; Billinge, S. J. L. Pair Distribution Function Computed Tomography. *Nat. Commun.* **2013**, 4 (1), 2536.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3536>.
- (43) Farrow, C. L.; Juhas, P.; Liu, J. W.; Bryndin, D.; Bozin, E. S.; Bloch, J.; Proffen, T.; Billinge, S. J. L. PDFfit2 and PDFgui: Computer Programs for Studying Nanostructure in Crystals. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19 (33), 335219. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335219>.

3

Σύστημα FeO-Fe₃O₄ Σύνθεση νανοκρυστάλλων

Το κεφάλαιο αυτό αφορά στο πρώτο μεγάλο σκέλος της παρούσας διατριβής, δηλαδή στο σύστημα νανοκρυστάλλων τύπου πυρήνα κελύφους FeO-Fe₃O₄. Δίνει το θεωρητικό υπόβαθρο για τη φύση των δύο χημικών φάσεων αυτού του συστήματος, του Fe_{1-x}O (βουσίτης) και του Fe₃O₄ (μαγνητίτης), πιο συγκεκριμένα περιγράφει τη δομή τους, τις ιδιότητές τους και τους τρόπους παρασκευής. Δίνει βάση στην ατελή, λόγω κενών πλεγματικών θέσεων, δομή του οξειδίου Fe_{1-x}O και εξηγεί πώς αυτή η δομή οξειδώνεται σταδιακά προς σπινέλιο μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών. Αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γιατί όπως θα δούμε στο κεφ. 4, αποτελεί την βάση για έναν συλλογισμό που επιχειρεί να εξηγήσει την ύπαρξη κρυσταλλογραφικών ατελειών στη φάση του σπινελίου, οι οποίες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τα μαγνητικά φαινόμενα που εξετάζουμε.

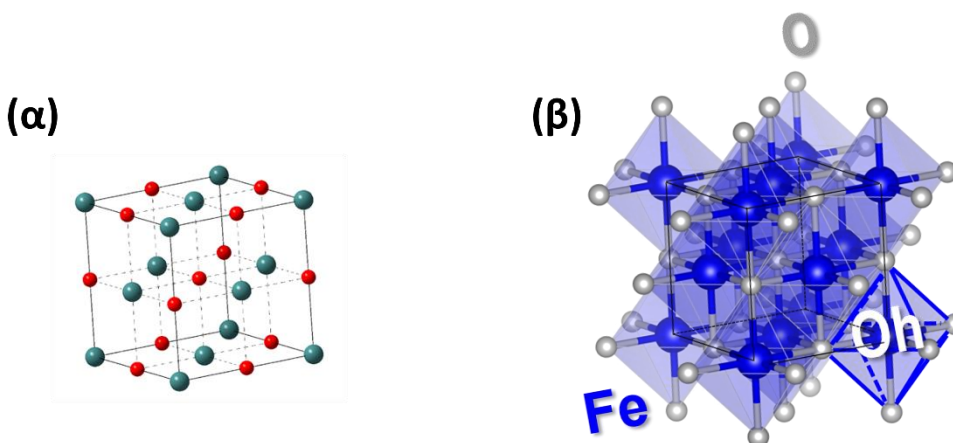
Εδώ καταγράφεται επίσης αναλυτικά ολόκληρη η πορεία που ακολουθήθηκε μέχρι την εύρεση και καθιέρωση του πλέον αποδοτικού πρωτοκόλλου σύνθεσης των συγκεκριμένων νανοκρυστάλλων με τεχνικές κολλοειδούς χημείας και περιγράφονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφορετικών προσεγγίσεων που διερευνήθηκαν.

3.1. Οξειδία του σιδήρου

Ο σίδηρος (Fe) είναι το πιο άφθονο κατά μάζα στοιχείο στον πλανήτη και ένα από τα αφθονότερα στον στερεό φλοιό της γης. Συναντάται κυρίως σε μαγματικά πετρώματα, αλλά καθώς συμμετέχει ακόμα και σε βιολογικά συστήματα και εδώ και αιώνες ο άνθρωπος τον χρησιμοποιεί κατά κόρον ως δομικό υλικό και σε διάφορες άλλες εφαρμογές, η συσσώρευσή του στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της γης παρουσιάζει μία αυξητική τάση. Ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου είναι ο αιματίτης (Fe₂O₃), ορυκτό πέτρωμα με ιζηματογενή προέλευση. Συναντάται σε ένα μεγάλο εύρος οξειδωτικών καταστάσεων, από -2 έως +6. Καθώς είναι πολύ ευαίσθητος στην παρουσία οξυγόνου και νερού, συνήθως εμφανίζεται στις οξειδωμένες μορφές του (οξειδία ή υδροοξειδία), με πιο συνηθισμένες καταστάσεις τις +2 και +3. Ήδη από την προϊστορική εποχή κατέχει σημαντικότερη θέση στην ανθρώπινη ιστορία, αρκεί να αναλογιστούμε πόσες κατασκευές γύρω μας τον χρησιμοποιούν ως βασικό δομικό στοιχείο (χάλυβες, ανοξειδωτοι χάλυβες): οχήματα, πλοία, αεροπλάνα, κτίρια, υποδομές, αντικείμενα καθημερινής χρήσης κλπ. Εκτός αυτών όμως παίζει σημαντικό ρόλο και στη βιοχημεία, με κυριότερο ρόλο αυτόν της μεταφοράς οξυγόνου, μέσω των συμπλόκων που σχηματίζει με το μοριακό οξυγόνο (αιμογλοβίνη, μυογλοβίνη), αλλά και ως ενεργό κέντρο σε σημαντικά οξειδοαναγωγικά ένζυμα, σε φυτικούς και έμβιους οργανισμούς. Εκτός από τη χρήση των κραμάτων του ως δομικών στοιχείων, έχει και διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις, για παράδειγμα στην κατάλυση και σε χρωστικές (πιγμέντα) σε βαφές. Τέλος, ο σίδηρος είναι ένα από τα κυριότερα μαγνητικά υλικά. Η αφθονία, η βιολογική και περιβαλλοντική συμβατότητα και το εύρος των εφαρμογών, έχουν οδηγήσει στην παρασκευή και μελέτη διαφόρων ειδών σιδηρούχων νανοσωματιδίων, που είτε περιέχουν μεταλλικό σίδηρο (οξειδωτική κατάσταση 0) είτε αποτελούνται από κάποιο οξείδιο ή συνδυασμό οξειδίων αυτού. Για την παρούσα διατριβή, το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στα FeO, γ-Fe₂O₃ και Fe₃O₄.

3.1.1. FeO – Βουσίτιης

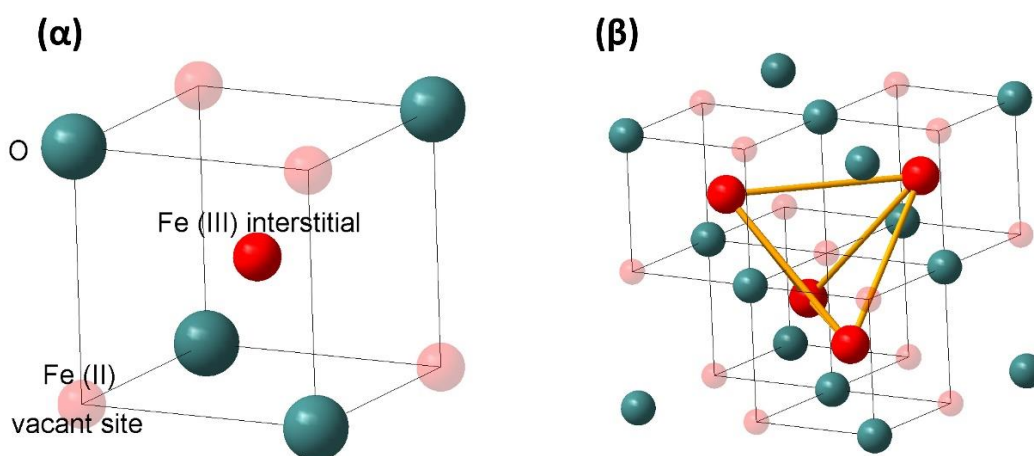
Η οξειδωμένη μορφή FeO του σιδήρου καλείται συχνά βουσίτιης λόγω του αντίστοιχου ορυκτού, το οποίο συναντάται συνήθως σε περιοχές που επικρατούν υψηλές πιέσεις και ανοξικές συνθήκες. Αυτό εξηγείται από την αστάθεια του FeO σε κανονικές συνθήκες. Είναι μετασταθής και στην ιδανική κρυσταλλική του δομή σταθεροποιείται μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 570°C και πιέσεις >10 GPa.¹ Ο μετασταθής FeO μπορεί να μετατραπεί μέσω ενός μηχανισμού δύο βημάτων σε α-Fe και Fe₃O₄.² Πήρε το όνομά του από τον Γερμανό μεταλλουργό Ewald Wüst, που πρώτος συνέθεσε το υλικό αυτό το 1927 στο ινστιτούτο Kaiser Wilhelm Institute, στο Düsseldorf. Είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις μη στοιχειομετρικού (ως προς τον σίδηρο) οξειδίου.³



Εικόνα 3.1 (α) Απλουστευμένη κρυσταλλική δομή τύπου ορυκτού άλατος (NaCl), όπου με πράσινες σφαίρες συμβολίζονται τα O²⁻ και με κόκκινες τα Fe²⁺ και (β) η αντίστοιχη οκταεδρική διευθέτηση των οξυγόνων γύρω από τον σίδηρο. Σε αυτή τη δομή κρυσταλλώνεται ο βουσίτιης.

Έτσι, συνήθως γράφεται ως Fe_{1-x}O για να δηλωθεί η υποστοιχειομετρία ή απλούστερα Fe_xO, με το x να παίρνει τιμές από 0.84 έως 0.95.⁴ Ο FeO κρυσταλλώνεται σε μία ατελή κυβική δομή ορυκτού αλατιού (NaCl), με μήκος ακμής κυψελίδας που ποικίλει από 4.28 έως 4.31 Å, αναλόγως με το ποσοστό κενών πλεγματικών θέσεων (vacant sites) ιόντων σιδήρου.⁵ Οι κενές πλεγματικές θέσεις δεν είναι τυχαία κατανομημένες στο κρυσταλλικό πλέγμα, αλλά τείνουν να σχηματίζουν διατεταγμένες δομές. Για κάθε κενή πλεγματική θέση Fe²⁺

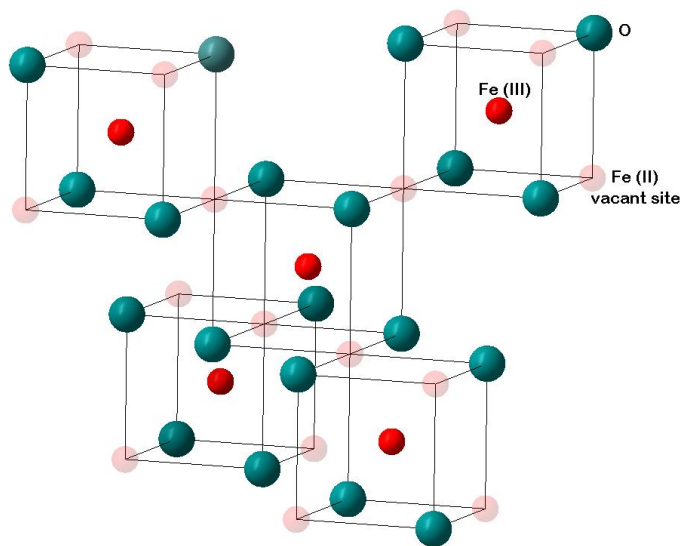
(πλεόνασμα δύο αρνητικών φορτίων) δύο ιόντα Fe²⁺ οξειδώνονται προς Fe³⁺ για να αντισταθμίσουν το επιπλέον αρνητικό φορτίο. Το οξειδωμένο ιόν λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb σταθεροποιείται καλύτερα αν μεταπηδήσει σε ενδιάμεση (interstitial) τετραεδρική θέση. Οι δε κενές θέσεις τείνουν να διαταχθούν γύρω από το τετραεδρικό ιόν όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3. 2α**. Αυτή η διάταξη 4 κενών θέσεων : 1 τετραεδρικού ενδιάμεσου ιόντος μπορεί να λειτουργήσει ως δομική μονάδα για το σχηματισμό μεγαλύτερων συμπλεγμάτων.



Εικόνα 3. 2 α) Σύμπλεγμα 4 κενών πλεγματικών θέσεων Fe²⁺ : 1 ενδιάμεσου τετραεδρικού ιόντος Fe³⁺ στον βουσίτη (4:1). Οι αχνές κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν κενές πλεγματικές θέσεις και οι έντονες κόκκινες σφαίρες τα ενδιάμεσα τετραεδρικά κατιόντα. Με πράσινο φαίνονται τα ανιόντα O²⁻. **β)** εκτεταμένη δομή συμπλεγμάτων 4:1 που σχηματίζει ένα ευρύτερο σύμπλεγμα ατελειών τύπου Koch/Cohen.

Για την ακρίβεια οι 4:1 δομές, μοιραζόμενες από κοινού τις κενές πλεγματικές τους θέσεις, συσσωματώνονται περαιτέρω σε κυβικές δομές συμπλεγμάτων ατελειών, που χαρακτηρίζονται ως συμπλέγματα μοιραζόμενα ακμές ή μοιραζόμενα γωνίες, όταν 2 γειτονικά ενδιάμεσα τετραεδρικά ιόντα μοιράζονται 2 κενές θέσεις στην πρώτη περίπτωση (edge-shared clusters) ή μία κενή θέση στη δεύτερη (corner-shared clusters).

Τα συμπλέγματα που έχουν προκύψει από επιμέρους δομικές μονάδες 4:1, οι οποίες μοιράζονται από κοινού ακμές, αν και περισσότερο σταθερά ενεργειακά δεν μπορούν να δώσουν παρά μικρές δομές. Αντιθέτως οι πιο εκτεταμένες δομές τέτοιων συμπλεγμάτων σταθεροποιούνται καλύτερα αν οι επιμέρους ατελείς δομικές μονάδες μοιράζονται από κοινού γωνίες, καθώς σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ των ενδιάμεσων τετραεδρικών ιόντων Fe³⁺. Μία τέτοια υπερδομή επιμέρους συμπλεγμάτων ατελειών, ονομάζεται σύμπλεγμα Koch/Cohen⁶, και φαίνεται στην **Εικόνα 3. 2 β**.



Εικόνα 3. 3 Σύμπλεγμα διαταραγμένης δομής Fe_{1-x}O κενών πλεγματικών θέσεων-ενδιάμεσων κατιόντων τύπου σπινελίου

Η εκτεταμένη δομή όμως που παρουσιάζει την μεγαλύτερη σταθερότητα είναι αυτή που προσομοιάζει τη δομή σπινελίου (corner-sharing spinel-like aggregates), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3. 3.⁷ Αυτό το φαινόμενο δείχνει πως δεν είναι καθόλου τυχαίο ότι ο μετασταθής βουσίτης οξειδώνεται προς σπινέλιο (Fe₃O₄) και πρέπει σίγουρα να ληφθεί υπόψη στην προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού οξειδωσης του FeO προς Fe₃O₄ για τον σχηματισμό των νανοσωματιδιακών δομών τύπου πυρήνα-κελύφους, καθώς δύναται να παίζει και κάποιο ρόλο στην

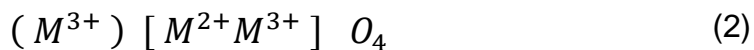
κατανομή των ατελειών στο τελικό προϊόν, κάτι που θα συζητηθεί αρκετά στο υποκεφάλαιο που αφορά στην δομική ανάλυση του συγκεκριμένου συστήματος, κυρίως με την τεχνική x-PDF. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι από μαγνητική άποψη ο βουστίτης είναι αντισιδηρομαγνήτης (AFM - AntiFerroMagnetic).

3.1.2. Fe₃O₄ – Μαγνητίτης και γ-Fe₂O₃ – Μαγκεμίτης

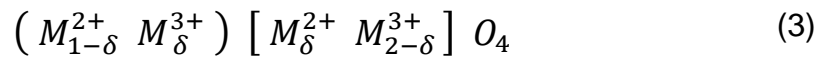
Μαγνητίτης ονομάζεται η ορυκτή μορφή του επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου (Fe₃O₄). Είναι το ορυκτό που παρουσιάζει τον εντονότερο μαγνητισμό και χάρη σε αυτό έγιναν αντιληπτά, ήδη από την αρχαιότητα, τα φαινόμενα του μαγνητισμού. Ο μαγνητίτης ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των φερριτών, δηλαδή οξειδίων με χημικό τύπο MFe₂O₄, όπου M: Fe, Cu, Ba, Co κ.ά. Οι φερρίτες έχουν την χαρακτηριστική δομή του σπινελίου. Η δομή σπινελίου μπορεί να γίνει αντιληπτή ως ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (FCC) ανιόντων οξυγόνου (O²⁻) που εμπεριέχει 16 οκταεδρικά διατεταγμένα (ως προς τα οξυγόνα) τρισθενή μεταλλικά ιόντα και 8 τετραεδρικά δισθενή μεταλλικά ιόντα, σύνολο δηλαδή 24 μεταλλικά ιόντα. Η ακμή της μοναδιαίας κυψελίδας μαγνητίτη έχει μήκος 8.397 Å (διαφοροποιείται ανάλογα με την ακριβή δομή) και περιέχει 8 τυπικές μονάδες ανά μοναδιαία κυψελίδα.⁵ Η διάταξη αυτή αποτυπώνεται συνήθως ως



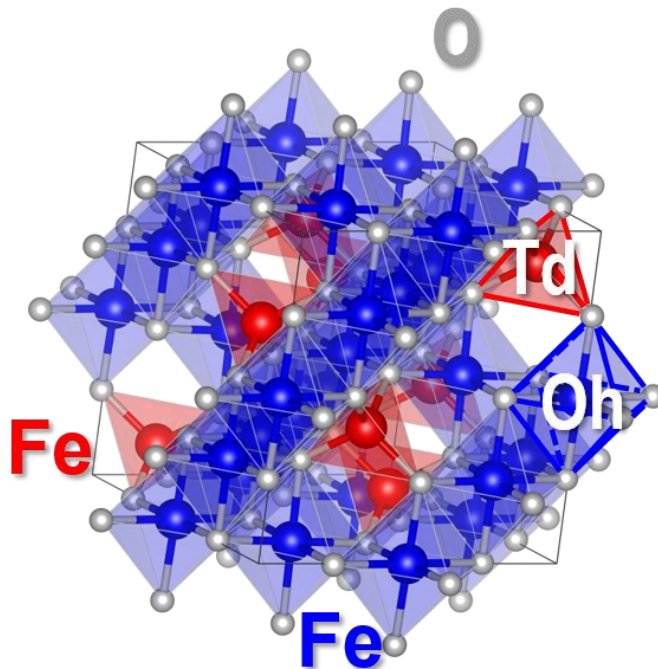
όπου οι παρενθέσεις αντιστοιχούν σε τετραεδρικές θέσεις (A θέσεις) και οι αγκύλες σε οκταεδρικές θέσεις (B θέσεις). Αυτή είναι η δομή του λεγόμενου κανονικού σπινελίου. Ο μαγνητίτης, ο οποίος έχει το χαρακτηριστικό ότι περιλαμβάνει τόσο δισθενή (Fe²⁺) όσο και τρισθενή (Fe³⁺) ιόντα σιδήρου, κρυσταλλώνεται στην δομή του αντίστροφου σπινελίου, έχει δηλαδή όλα τα ιόντα Fe²⁺ σε οκταεδρικές θέσεις, ενώ τα Fe³⁺ είναι μοιρασμένα εξίσου σε οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, ήτοι



στην γενική μορφή ενός φερρίτη. Το κανονικό και το αντίστροφο σπινέλιο αποτελούν δύο ακραίες καταστάσεις μιας ενδιάμεσης κατανομής κατιόντων, που μπορεί να περιγραφεί ως



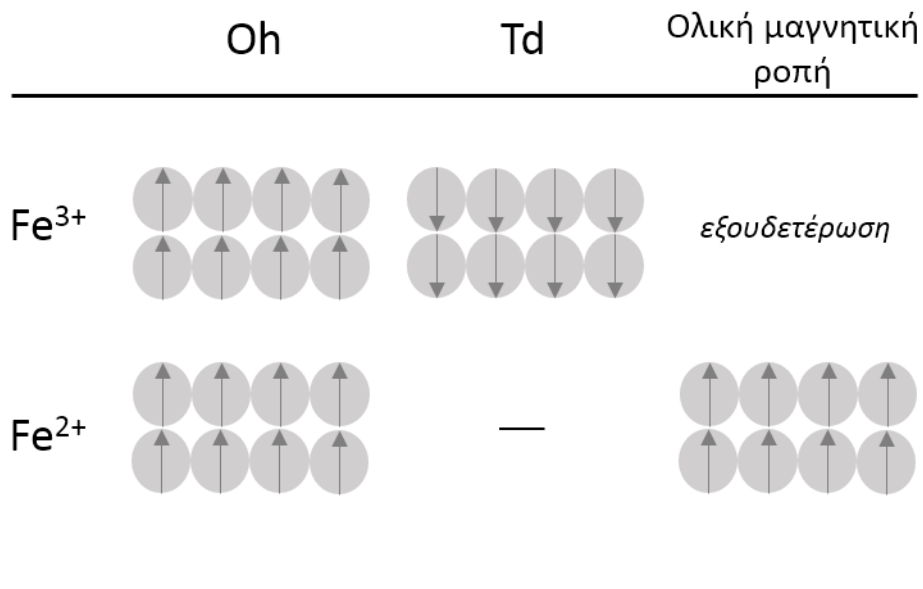
Όπου δ καλείται βαθμός αντιστροφής και μπορεί να πάρει τιμές από 0 έως 1, με δ=0 την κατάσταση που αντιστοιχεί στο κανονικό σπινέλιο και δ=1 αυτή που αντιστοιχεί στο αντίστροφο.



Εικόνα 3. 4 Η κρυσταλλική δομή του μαγνητίτη (τύπου σπινελίου) όπου τονίζεται η οκταεδρική (με μπλε χρώμα) και τετραεδρική (με κόκκινο χρώμα) κατά περίπτωση διευθέτηση των οξυγόνων γύρω από τον σίδηρο.

Οι φερρίτες αποτελούν χαρακτηριστική περίπτωση σιδηριμαγνητικών υλικών (FiM - Ferrimagnetic). Ας πάρουμε το παράδειγμα του Fe₃O₄ στην περίπτωση του αντίστροφου σπινελίου, εντός μαγνητικού πεδίου. Τότε έχουμε 8 ιόντα Fe²⁺, καθένα από τα οποία εμφανίζει μία μαγνητική ροπή που αντιστοιχεί σε 4 μαγνητόνες Bohr και 16 Fe³⁺, καθένα από τα οποία εμφανίζει μαγνητική ροπή που αντιστοιχεί σε 5 μαγνητόνες Bohr, με τις ροπές να προσανατολίζονται παράλληλα με τον άξονα [111]. Τα 32 O²⁻ είναι μαγνητικώς ουδέτερα.

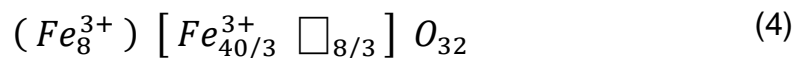
Τα 16 Fe³⁺ καταλαμβάνουν εξίσου οκταεδρικές και τετραεδρικές κρυσταλλικές θέσεις, με αντιπαράλληλη όμως διεύθυνση σπιν στα δύο ήδη κρυσταλλογραφικών θέσεων. Έτσι, οι μαγνητικές τους ροπές αλληλοεξουδετερώνονται, εμφανίζοντας μηδενική συνολική μαγνητική ροπή. Όσον αφορά τα Fe²⁺, αυτά καταλαμβάνουν εξ ολοκλήρου οκταεδρικές πλεγματικές θέσεις, έχοντας όλα τα σπιν τους παράλληλα προσανατολισμένα και εμφανίζοντας τελικά μία συνολική μαγνητική ροπή που αντιστοιχεί σε 8 x 4 = 32 μαγνητόνες Bohr ανά μοναδιαία κυψελίδα (βλ. **Εικόνα 3.5**).



Εικόνα 3.5 Κατανομή των μαγνητικών ροπών των ιόντων Fe στην μοναδιαία κυψελίδα του Fe₃O₄ σε οκταεδρικές (Oh) και τετραεδρικές (Td) πλεγματικές θέσεις. Το κάθε βέλος αναπαριστά την κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής για κάθε κατιόν.

Γίνεται λοιπόν σαφές ότι ο βαθμός αντιστροφής καθώς φυσικά και η έλλειψη κατιόντων από τετραεδρικές ή οκταεδρικές θέσεις λόγω κρυσταλλικών ατελειών επηρεάζει μεταξύ άλλων τον μαγνητισμό του τελικού υλικού, όπως θα συζητηθεί αναλυτικότερα στα αντίστοιχα κεφάλαια.

Η περίπτωση του μαγκεμίτη (γ-Fe₂O₃) έχει ενδιαφέρον γιατί, όπως θα αναφερθεί παρακάτω, αποτέλεσε την βάση για ένα δομικό μοντέλο που επιχειρεί να περιγράψει με μια όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση τη διαταραγμένη κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν. Ο μαγκεμίτης έχει παρόμοια δομή σπινελίου με αυτή του μαγνητίτη και είναι και αυτός σιδηριμαγνητικός. Συχνά περιγράφεται ως ατελής μαγνητίτης, για την ακρίβεια, τα δύο οξείδια διαφοροποιούνται από το γεγονός ότι στον μαγκεμίτη απουσιάζουν πλήρως ή σε ένα βαθμό τα δισθενή ιόντα σιδήρου. Ως αποτέλεσμα των κενών πλεγματικών θέσεων Fe προκύπτει η πλήρης ή μερική οξείδωση των Fe²⁺ προς Fe³⁺ με σκοπό να αντισταθμίσουν την περίσσεια αρνητικού φορτίου. Αν θέλουμε να περιγράψουμε την κυψελίδα του στην ιδανική της μορφή, μπορούμε να την αποτυπώσουμε ως



Όπου το \square συμβολίζει τις κενές πλεγματικές θέσεις. Βλέπουμε ότι στην μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν και πάλι 32 άτομα οξυγόνου, ενώ από τις 24 διαθέσιμες πλεγματικές θέσεις σιδήρου είναι κατειλημμένες οι $21\frac{1}{3}$ και αυτές αποκλειστικά από Fe³⁺, ενώ τα κενά είναι τυχαία κατανεμημένα στις οκταεδρικές θέσεις. Η κυψελίδα του είναι κυβική, με μήκος ακμής περί τα 8.34 Å. Το ενδιαφέρον για την περίπτωση μας είναι ότι ο συνθετικός μαγκεμίτης συχνά εμφανίζει μια τετραγωνική παραμόρφωση της κυψελίδας του, η οποία προκύπτει από διαφοροποιήσεις στην κατανομή ιόντων Fe²⁺ και Fe³⁺ και μία συστηματική παρά τυχαία διάταξη των κενών πλεγματικών του θέσεων.⁵

3.2. Εργαστηριακή σύνθεση νανοκρυστάλλων δομής τύπου πυρήνα-κελύφους FeO-Fe₃O₄

3.2.1. Σύνθεση με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο Fe(acac)₃

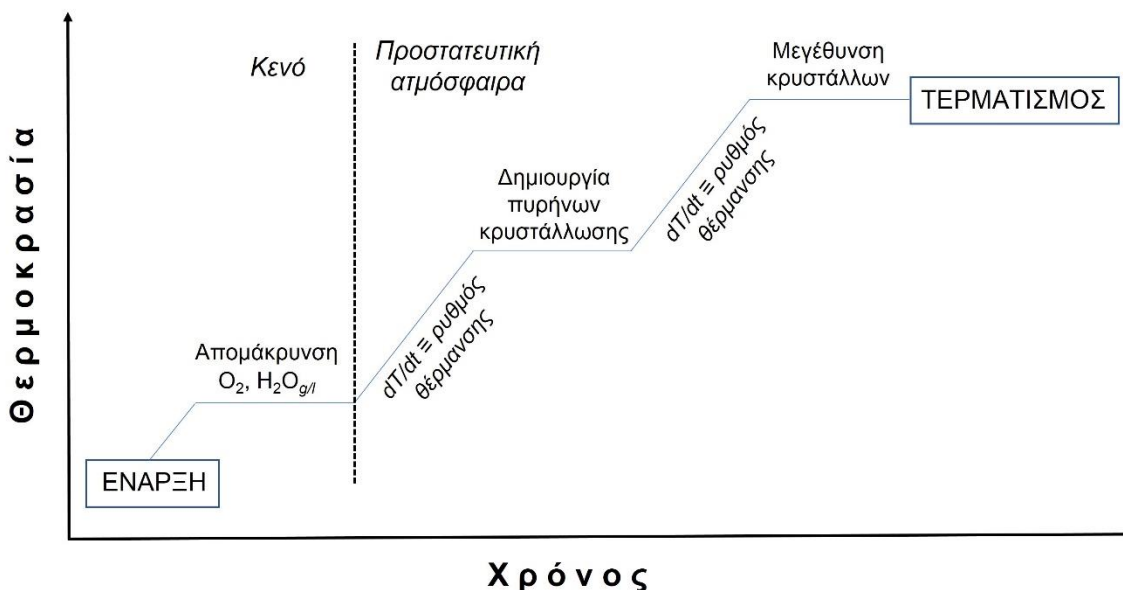
Από τις αρχές της δεκαετίας του '90 είχε αναφερθεί σε πληθώρα δημοσιεύσεων η δυνατότητα παρασκευής σωματιδίων διαφόρων φερριτών και ειδικότερα Fe₃O₄ με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις χλωριούχα άλατα του Fe²⁺ και του Fe³⁺.^{8,9,10} Η μέθοδος είναι αρκετά απλή, αφού περιλαμβάνει αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα και χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εντούτοις, είναι δύσκολο να ελεγχθεί μέσω αυτής της διαδικασίας η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων. Μία άλλη προσέγγιση, που εξασφαλίζει καλύτερο έλεγχο στην μορφολογία και την κρυσταλλική δομή των παραγόμενων σωματιδίων, είναι αυτή που βασίζεται στο μοντέλο κολλοειδούς ανάπτυξης του LaMer μέσω της απότομης αύξησης της συγκέντρωσης μονομερών και της επακόλουθης ακαριαίας δημιουργίας πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτή επιτυγχάνεται με προσθήκη εν θερμώ της διαλυμένης πρόδρομης ένωσης σε προθερμασμένο μίγμα διαλυτών - επιφανειοδραστικών (hot injection).^{11,12,13} Από τις δύο μεθόδους που προαναφέρθηκαν, η πρώτη ούτως ή άλλως απορρίπτεται στην περίπτωση που επιθυμούμε τη σύνθεση FeO, αφού αυτή απαιτεί αυστηρώς ελεγχόμενες συνθήκες για να παραχθεί το ευοξειδωτο οξειδίο του σιδήρου. Η δεύτερη πραγματοποιείται σε ανοξικό περιβάλλον και βασίζεται στο γεγονός ότι το στάδιο της πυρήνωσης είναι σαφώς καθορισμένο και περιορισμένο σε σύντομο χρονικό διάστημα, για να δώσει ομοιόμορφα σωματίδια, παρόλα αυτά περιλαμβάνει μεγέθυνση των πυρήνων μέσω του μηχανισμού ωρίμανσης κατά Ostwald και, καθώς είναι δύσκολο να ελεγχθεί απόλυτα και με καλή επαναληψιμότητα, θεωρείται μάλλον δύσκολο να δώσει τους επιθυμητούς νανοκρυστάλλους ειδικά απ' τη στιγμή που αυτοί πρέπει να έχουν core-shell δομή. Άλλωστε, η πρόσφατη πρόοδος στις μεθόδους σύνθεσης έδειξε ότι νανοκρύσταλλοι οξειδίων μετάλλων με στενή κατανομή

μεγέθους μπορούν να παρασκευαστούν αξιόπιστα και απλούστερα με την προσθήκη όλων των συστατικών, συμπεριλαμβανομένων και των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων, εξ αρχής στο μίγματα της αντίδρασης, το οποίο έπειτα θερμαίνεται, χωρίς να απαιτείται η προσθήκη της πρόδρομης ένωσης εν θερμώ.¹⁴

Έτσι, επιλέχθηκε η μέθοδος της αντίδρασης πρόδρομης ένωσης σε διάλυμα επιφανειοδραστικών, υπό υψηλές θερμοκρασίες. Ως πρόδρομη ένωση (δότης ιόντων σιδήρου δηλαδή) χρησιμοποιήθηκε ο ακετυλοακετονικός σίδηρος (III), μία σύμπλοκη ένωση του σιδήρου με 3 ανιόντα ακετυλοακετόνης (2,4-πεντανοδιόνης) που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως $\text{tris}(\text{acetylacetonato})\text{iron(III)}$ ή χάριν συντομίας $\text{Fe}(\text{acac})_3$.^{15,16} Το μεταλλικό κέντρο σιδήρου υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία και ενώνεται με τους τρεις χηλικούς υποκαταστάστες μέσω των ανιόντων οξυγόνου. Η αντίδραση βασίζεται στη λογική ότι πρέπει να διαχωριστούν σαφώς τα δύο βασικά στάδια της πυρήνωσης και της ανάπτυξης, με κατάλληλη επιλογή θερμοκρασιών και χρόνου παραμονής σε αυτά τα δύο στάδια και ως βάση επιλέχθηκε πρωτόκολλο της διεθνούς βιβλιογραφίας που αποδίδει νανοκρυστάλλους FeO στο επιθυμητό εύρος μεγεθών, οι οποίοι στη συνέχεια με κατάλληλες χημικές διαδικασίες οξειδώνονται κατά βούληση προς Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹⁷ Μια πιο προσεκτική ανάγνωση της συγκεκριμένης δουλειάς δείχνει ότι αν δεν ακολουθήσει κάποια οξειδωτική διαδικασία, τα παραγόμενα σωματίδια μετατρέπονται σε υβριδικά σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους, μάλλον $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$, όπως αποδεικνύεται και από την παρούσα ερευνητική εργασία.

Η δημιουργία της core-shell δομής είναι δηλαδή σε αυτή την περίπτωση μία αυθόρμητη διαδικασία που λαμβάνει χώρα μάλλον μετά το πέρας της σύνθεσης χωρίς να έχουμε απολύτως τη δυνατότητα ελέγχου πάνω σε αυτή. Για άλλα ήδη υβριδικών νανοκρυστάλλων, υπάρχουν ποικίλες, κατάλληλες κατά περίπτωση μέθοδοι διαμόρφωσης του κελύφους σε προϋπάρχον σωματίδιο, όπως για παράδειγμα η κατιοντική αντικατάσταση,¹⁸ που στη δική μας περίπτωση είναι μη εφαρμόσιμες, αφού η δημιουργία κελύφους περιλαμβάνει την μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης του ιδίου ιόντος. Έτσι λοιπόν η μερική οξείδωση του σωματιδίου, δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση σιδήρου σκόνη 4 mmol (1.4 g) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ της εταιρείας Alpha Aesar (Iron(III) 2,4 pentanedionate, 99.8%) η οποία διαλύθηκε σε μίγμα 6mL ελαϊκού οξέος (OA χάριν συντομίας) της εταιρείας Sigma Aldrich (Oleic acid technical grade, 90%) και 10 mL ολεϋλαμίνης (Olam χάριν συντομίας) της Acros Organics (Oleylamine, 97% anhydrous). Το ελαϊκό οξύ και η ολεϋλαμίνη παίζουν εδώ ταυτόχρονα τον ρόλο του επιφανειοδραστικού και του διαλύτη. Ο σχετικός μοριακός λόγος Olam/OA είναι ~1.5. Η ολεϋλαμίνη είναι άνυδρη και μετά την προμήθεια αυτής, μεταφέρεται στο Glovebox χωρίς να ανοιχτεί προηγουμένως, όπου και διατηρείται. Το ελαϊκό οξύ διατηρείται σε ψυγείο, εκτεθειμένο στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Μία μικρή ποσότητα αυτού παραλαμβάνεται, τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη Schlenk και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 110°C για περίπου 2 ώρες υπό κενό στην γραμμή Schlenk για την απομάκρυνση οξυγόνου και υγρασίας. Έπειτα χωρίς να εκτεθεί στην ατμόσφαιρα μεταφέρεται μέσα στο Glovebox όπου και φυλάσσεται για να χρησιμοποιηθεί για μελλοντικές συνθέσεις. Το σύμπλοκο $\text{Fe}(\text{acac})_3$ φυλάσσεται και αυτό μέσα στο Glovebox. Έτσι, πριν τη σύνθεση, εισάγονται μέσα στο Glovebox κατάλληλη φιάλη Schlenk, σπάτουλες, σύριγγες, πιπέτες και λοιπά είδη που απαιτούνται για τις ζυγίσεις και μεταφορές ποσοτήτων υγρών και στερεών με τον τρόπο που έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2. Ζυγίζονται με ζυγό ακριβείας που βρίσκεται τοποθετημένος στο Glovebox και μετρούνται όπου απαιτείται οι απαραίτητοι όγκοι αντιδρώντων και έπειτα μεταφέρονται εκτός θαλάμου αφού σφραγιστεί η φιάλη Schlenk, ώστε να μην εκτεθεί στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου. Ύστερα συνδέεται μέσω του κατάλληλου συνδέσμου σε στήλη αναρροής πάνω στη γραμμή Schlenk. Ενεργοποιείται η αντλία κενού, αφού έχει ήδη πληρωθεί με υγρό άζωτο η παγίδα αερίων και σιγά-σιγά ανοίγεται η αντίστοιχη βαλβίδα τριών θέσεων για να εφαρμοστεί κενό στην στήλη αναρροής. Μετά από λίγα δευτερόλεπτα ανοίγεται με προσοχή και η βαλβίδα της φιάλης Schlenk, οπότε πλέον εφαρμόζεται κενό και στο μίγμα της αντίδρασης. Με αυτά τα διαδοχικά βήματα έχουμε καταφέρει να προστατεύσουμε απολύτως το μίγμα της αντίδρασης από την έκθεσή του στις περιβαλλοντικές συνθήκες.



Εικόνα 3.6 Γενικό σχέδιο θέρμανσης κατά την αντίδραση για τη σύνθεση νανοκρυστάλλων από μίγμα πρόδρομων σύμπλοκων ενώσεων και επιφανειοδραστικών.

Παρόλα αυτά ακολουθεί ένα επιπλέον στάδιο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης που είναι αφιερωμένο στην περαιτέρω απομάκρυνση ιχνών υγρασίας κυρίως. Αυτό φαίνεται στην εικόνα **Εικόνα 3.6** ως «Degassing step» και σε πρώτη φάση επιλέχθηκε να γίνεται στους 140°C για 1-2 ώρες. Σε αυτό το στάδιο εφαρμόζεται κενό, χωρίς φυσικά να είναι ανοιχτό το κύκλωμα ψύξης ύδατος στον σωλήνα αναρροής. Αφού ολοκληρωθεί αυτό το στάδιο, η θερμοκρασία αυξάνει έως ότου φτάσει στην θερμοκρασία που έχει επιλεγεί για το στάδιο της δημιουργίας πυρήνων (nucleation). Επί του προκειμένου το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα συνήθως στους 220°C. Ταυτόχρονα με τη λήξη του προηγούμενου σταδίου γυρνάμε την στρόφιγγα ώστε να σταματήσουμε την εφαρμογή κενού και εισάγουμε στο σύστημα το επιθυμητό αέριο. Εδώ, όπως και στην πλειονότητα των συνθέσεων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια αυτής της διατριβής, χρησιμοποιήθηκε μίγμα 5% H₂ σε Ar₂. Αυτό έγινε για να εκμεταλλευτούμε την αναγωγική δράση του H₂ ώστε να βοηθήσουμε την διατήρηση της ανηγμένης μορφής του σιδήρου (FeO) κατά τη σύνθεση. Τέλος η θερμοκρασία αυξάνει και πάλι, μέχρι τη θερμοκρασία

του σταδίου της μεγέθυνσης των σωματιδίων (growth). Η επιλογή του χρόνου παραμονής στα στάδια ανάπτυξης πυρήνων και μεγέθυνσης είναι καθοριστική για το τελικό μέγεθος των σωματιδίων. Το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται συνήθως μέσω δοκιμών και είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης αυτών των δύο σταδίων. Δηλαδή, ένας ιδιαίτερος αυξημένος χρόνος παραμονής στο τελικό στάδιο, δεν θα φέρει απαραίτητα ως αποτέλεσμα πολύ μεγάλα σωματίδια, αν δεν έχει δοθεί αντιστοίχως επαρκής χρόνος παραμονής στο στάδιο της ανάπτυξης πυρήνων. Από την άλλη αν έχει δοθεί υπερβολικά πολύς χρόνος στο στάδιο της πυρήνωσης, έτσι ώστε να έχουν καταναλωθεί όλα τα μονομερή, αυτά δεν θα είναι διαθέσιμα για τη μεγέθυνση στο δεύτερο στάδιο, οδηγώντας τελικά σε μικρά σωματίδια. Πρέπει λοιπόν να βρεθεί η χρυσή τομή μεταξύ των δύο σταδίων και αυτό διαφέρει ανάλογα με το είδος της σύνθεσης (τι σωματίδια θέλουμε να παράξουμε και ποια μέθοδος ακολουθείται) και ποιο είναι το τελικό επιθυμητό μέγεθος των σωματιδίων. Ο ρυθμός θέρμανσης παίζει και αυτός κάποιο ρόλο, αν και μάλλον όχι τόσο καθοριστικό, πάντως σε κάθε περίπτωση είναι καλό να διατηρείται κατά το δυνατόν σταθερός από σύνθεση σε σύνθεση για να περιορίζουμε τις μεταβλητές της σύνθεσης και να επιτυγχάνουμε καλή επαναληψιμότητα. Μόλις ολοκληρωθεί η σύνθεση, είναι επιθυμητό το μίγμα να ψυχθεί απότομα, δηλαδή να πέσει αρκετά από την θερμοκρασία μεγέθυνσης των σωματιδίων, ώστε να «παγώσουμε» τη διαδικασία ακριβώς στο επιθυμητό σημείο. Αυτό γίνεται με ταχεία απομάκρυνση του θερμαντικού μανδύα, ώστε να αφήσουμε τη φιάλη να ψυχθεί με φυσικό τρόπο στον αέρα. Λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας του τελικού σταδίου, η πτώση της θερμοκρασίας λόγω διαφοράς με την θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι αρκετή ώστε να διασφαλίσουμε ότι η μεγέθυνση των σωματιδίων έχει διακοπεί και έτσι δεν απαιτείται κάποιος μηχανισμός ψύξης. Κατά την ψύξη είναι σκόπιμο να διατηρηθεί η ροή προστατευτικού αερίου, για να προστατευθούν τα σωματίδια από την οξειδωση. Όταν το μίγμα έχει πλέον ψυχθεί, μπορεί να παραληφθεί από τη φιάλη αντίδρασης για να ακολουθήσει η διαδικασία καθαρισμού. Καλό είναι το μίγμα να διατηρεί ακόμα μία θερμοκρασία άνω των 30°C, γιατί αν αφεθεί να ψυχθεί παρατεταμένα σε θερμοκρασία σωματίου, είναι πιθανό να γίνει παχύρρευστο, πράγμα που

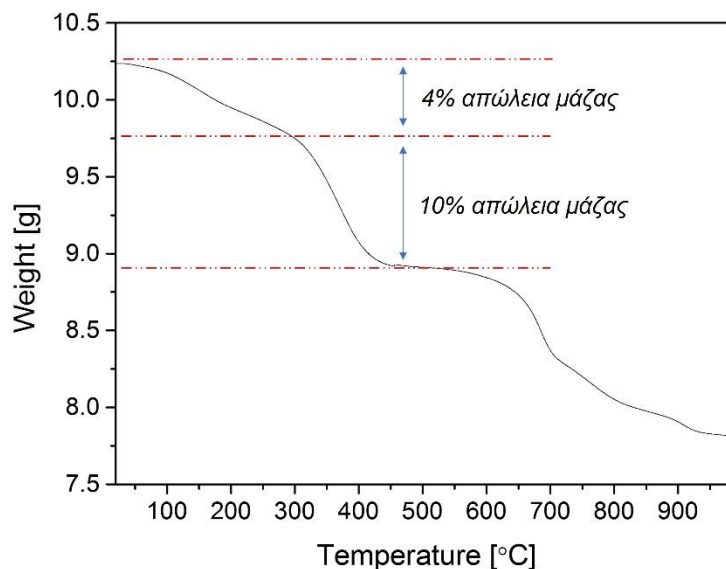
δυσκολεύει τους χειρισμούς. Στις περιπτώσεις που αυτό συνέβη, απαιτήθηκε μία ήπια θέρμανση ώστε να αποκτήσει ξανά τη ρευστότητά του, κάτι τέτοιο είναι όμως καλό να αποφεύγεται. Αυτό που μόλις περιγράφηκε οφείλεται στο γεγονός ότι στο μίγμα υπάρχουν προφανώς πολλά παραπροϊόντα οργανικής προέλευσης, ελαιώδους υφής, τα οποία και πρέπει να απομακρυνθούν.

3.2.1.1. Διαδικασία καθαρισμού

Ο καθαρισμός του προϊόντος αποτελεί στάδιο καθοριστικής σημασίας για την αποτελεσματική παραλαβή των νανοκρυστάλλων, την μελλοντική σταθερότητα αυτών κατά την αποθήκευσή τους και την επιλογή των κρυστάλλων με το επιθυμητό μέγεθος και παρόμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η διαδικασία βασίζεται στη δυνατότητα των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων να δημιουργούν εναιωρήματα σε συμβατούς διαλύτες (μη πολικούς) και να καταβυθίζονται σε άλλους (πολικούς). Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια μετά το πέρας της σύνθεσης, καλύπτονται από ένα στρώμα επιφανειοδραστικών, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ανιόντα ελαϊκού οξέος και μόρια ολεϋλαμίνης. Τα επιφανειοδραστικά εμποδίζουν την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, τα προστατεύουν από την οξειδωση και εν γένει τα βοηθούν να διατηρήσουν τη μορφή και τα χαρακτηριστικά τους προστατεύοντάς τα από αλλοιώσεις. Το ελαϊκό οξύ χάνει ένα πρωτόνιο και συνδέεται με τα ηλεκτροθετικά άτομα σιδήρου στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου μέσω των οξυγόνων του (με το επιπλέον αρνητικό φορτίο να μοιράζεται συζυγικά στους δύο δεσμούς C-O στα άκρα του), ενώ η ολεϋλαμίνη συνδέεται με την επιφάνεια του νανοσωματιδίου μέσω της χαρακτηριστικής αμινομάδας χάρη στο ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του N. Τα δύο αυτά μόρια συνδέονται συνεπώς μέσω των χαρακτηριστικών τους ομάδων στην επιφάνεια του σωματιδίου, αφήνοντας εκτεθειμένες τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες τους, καθιστώντας έτσι τα σωματίδια υδρόφοβα. Το ελαϊκό οξύ αποτελεί συχνά το επιφανειοδραστικό επιλογής κατά τη σύνθεση σωματιδίων μαγνητίτη,^{19,20} αλλά και άλλων μαγνητικών και μη σωματιδίων γενικότερα,^{21,22} ενώ και η ολεϋλαμίνη έχει μελετηθεί για τον τριπλό της ρόλο κατά τη σύνθεση, αφού μπορεί

να δράσει ταυτόχρονα ως διαλύτης, επιφανειοδραστικό και αναγωγικός παράγοντας.^{23,24} Τα υδρόφοβα νανοσωματίδια μπορούν πλέον να σχηματίσουν εναιωρήματα σε οργανικούς διαλύτες. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε κανονικό εξάνιο, ενώ ως μέσω καταβύθισης χρησιμοποιείται γενικά ένας πολικός διαλύτης, επί του προκειμένου αιθανόλη.

Η διαδικασία του καθαρισμού είναι αναλυτικά η εξής: Αφού ψυχθεί το μίγμα της αντίδρασης, απομακρύνεται η προστατευτική ατμόσφαιρα και προστίθενται στη φιάλη 20 mL αιθανόλης για να βοηθήσουν την καταβύθιση των σωματιδίων. Χωρίζεται το προϊόν σε 4 πλαστικά φιαλίδια φυγοκέντρησης με καπάκι των 15 mL που φυγοκεντρούνται στις 1000 rpm για 5 λεπτά. Μετά το πέρας της φυγοκέντρησης αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό και απομένουν στον πάτο του φιαλιδίου τα νανοσωματίδια. Προστίθενται 2 mL εξανίου ανά φιαλίδιο και τοποθετούνται τα φιαλίδια σε λουτρό υπερήχων, όπου και υπερηχοβολούνται για λίγα λεπτά έως ότου να γίνει το εναιώρημα πλήρως ομοιογενές χωρίς να υπάρχουν καταβυθισμένα σωματίδια. Προστίθενται 2 mL αιθανόλης ανά φιαλίδιο και ακολουθεί και πάλι φυγοκέντρηση για 5 λεπτά στις 1000 rpm. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνολικά 4 φορές, ενώ στο τέλος τα νανοσωματίδια φυλάσσονται ως εναιώρημα εξανίου σε γυάλινα φιαλίδια των ~ 4 mL με αεροστεγές πώμα. Έπειτα από κάθε φυγοκέντρηση, το υπερκείμενο υγρό τείνει να γίνεται όλο και πιο διαυγές όσο πλησιάζουμε προς το τελικό στάδιο, ως ένδειξη ότι ο καθαρισμός είναι επιτυχής. Χρειάζεται προσοχή ως προς τον χειρισμό των σωματιδίων και συνιστάται να μην υπερβάλλουμε στους χρόνους υπερηχοβολήσης, για να αποτρέψουμε πιθανή αποκοπή των επιφανειοδραστικών από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων, σε βαθμό που τελικώς υποβαθμίζεται η ποιότητα του εναιωρήματος (τα σωματίδια καθιζάνουν).



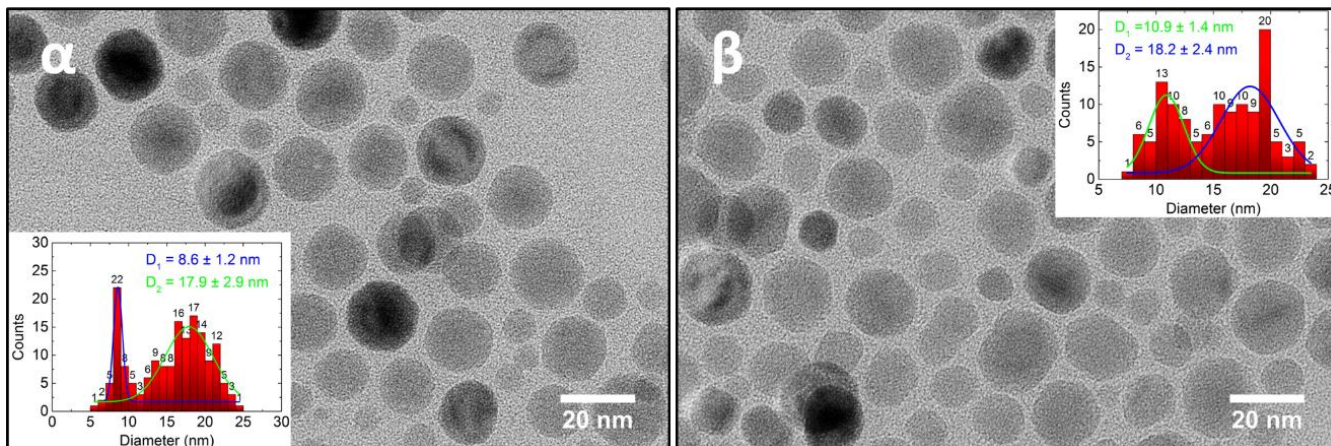
Εικόνα 3. 7 Διάγραμμα απώλειας μάζας κατά τη θέρμανση από θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) δείγματος κρυσταλλικών νανοσωματιδίων με ανιόν ελαϊκού οξέος ως επιφανειδραστικό. Η πρώτη εμφανής μεταβολή (100°C - 300°C) οφείλεται πιθανώς σε απώλεια ιχνών διαλύτη και ίσως μερική απώλεια επιφανειοδραστικού, ενώ η δεύτερη και πιο απότομη μεταβολή πάνω από τους 300°C αποδίδεται με βεβαιότητα στην απώλεια του συνόλου της οργανικής φάσης των ελαϊκών.

Οι τέσσερις επαναλήψεις επιλέχθηκαν ως ιδανικός αριθμός, διότι η εμπειρία έδειξε ότι λιγότερες δεν επιτυγχάνουν αποτελεσματικό καθαρισμό του προϊόντος, ενώ οι περισσότερες πιθανόν να έχουν ως αποτέλεσμα την καταβύθιση των νανοσωματιδίων έπειτα από μακροχρόνια αποθήκευση, που αποτελεί ένδειξη ότι έχει διαταραχθεί η ισορροπία σωματιδίων - επιφανειοδραστικών. Σε καλώς και σταθερώς διεσπαρμένα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν αργότερα με ελαϊκό οξύ ως μοναδικό επιφανειοδραστικό παράγοντα, έγινε ανάλυση TGA, που υποδεικνύει ότι τα επιφανειοδραστικά αποτελούν ένα 10-15% της ολικής μάζας του σωματιδίου (**Εικόνα 3. 7**).

3.2.2. Αποτελέσματα σύνθεσης με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο $\text{Fe}(\text{acac})_3$

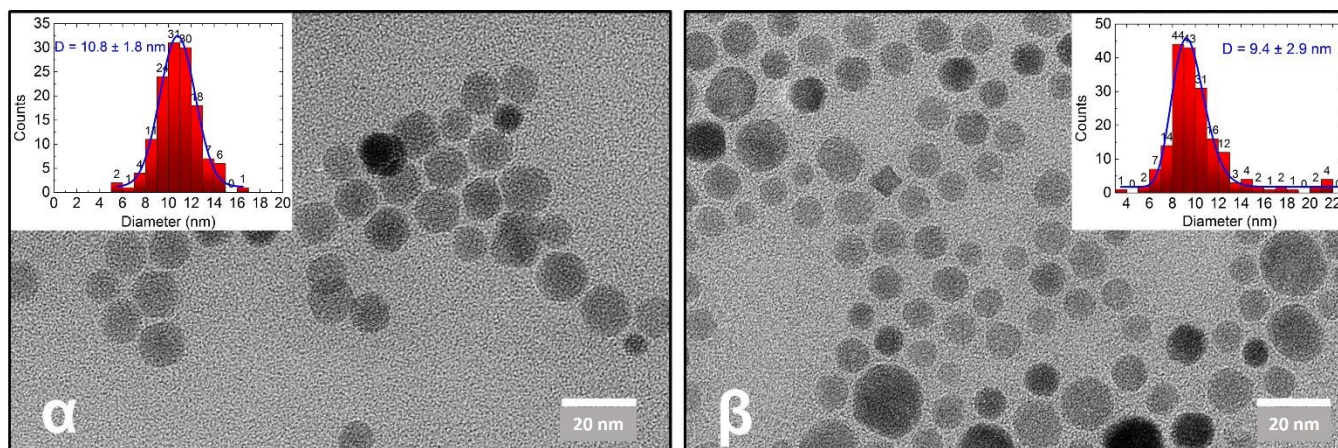
Οι πρώτες συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν με αντίδραση του συμπλόκου $\text{Fe}(\text{acac})_3$ με ολεϋλαμίνη και ελαϊκό οξύ, μπορούν να εκληφθούν μάλλον ως δοκιμαστικές συνθέσεις, που στόχο είχαν την εξοικείωση με τις πειραματικές διατάξεις και τα σχετικά πρωτόκολλα παρασκευής νανοκρυστάλλων, αλλά και την διερεύνηση και κατανόηση σε ένα βαθμό των παραγόντων που επιδρούν στην μορφολογία και τη χημική σύσταση των παραγόμενων σωματιδίων. Βασίστηκαν δε σε σχετικά πρωτόκολλα της βιβλιογραφίας και σε προκαταρκτικές συνθέσεις και δοκιμές που είχαν λάβει χώρα από την ερευνητική μας ομάδα στο εργαστήριο. Σε όλες τις περιπτώσεις παρήχθησαν κρυσταλλικά νανοσωματίδια σε ένα εύρος μεγεθών από 7 έως και λίγο πάνω από 20 nm, που άλλοτε εμφάνιζαν δομή πυρήνα κελύφους και άλλοτε όχι. Η κρυσταλλική τους δομή επομένως δεν ήταν πάντα η επιθυμητή, αφού σε αρκετές περιπτώσεις, ακόμα και σε μεγάλα σωματίδια, απουσίαζε η φάση του FeO και η περίθλαση ακτίνων X πιστοποίησε σε κάποιες συνθέσεις την ύπαρξη ιχνών μεταλλικού σιδήρου (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.1). Ένα βασικό πρόβλημα που έγινε εμφανές από την αρχή, αφορούσε την ομοιομορφία των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Τα σωματίδια παρουσίαζαν ακανόνιστα σχήματα, κάτι που στη συνέχεια όμως ελέγχθηκε, ώσπου πήραμε καλοσχηματισμένα σφαιρικά σωματίδια, αλλά εμφάνιζαν και μία ευρεία κατανομή μεγεθών. Στις πρώτες εικόνες από TEM, παρατηρήσαμε έναν μεγάλο αριθμό σωματιδίων παραπλήσιων μεγεθών να συνυπάρχουν με αρκετά μικρότερα ή και κατά πολύ μεγαλύτερα σωματίδια.

Όταν τελικά ελέγχθηκε κάπως η μορφολογία, ήταν χαρακτηριστικό ότι η συνθετική διαδικασία συχνά κατέληγε σε δύο διακριτές κατανομές μεγεθών. Η μέτρηση δηλαδή της διαμέτρου των σωματιδίων και η επακόλουθη στατιστική ανάλυση, έδινε κατανομή μεγεθών με δύο διακριτά μέγιστα.



Εικόνα 3.8 Ενδεικτικές εικόνες TEM σε μεγέθυνση 150k, νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν από αντίδραση του συμπλόκου $\text{Fe}(\text{acac})_3$ σε διάλυμα ελαϊκού οξέος και ολεϋλαμίνης, σε διαφορετικές συνθετικές διαδικασίες. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα σωματίδια παρουσιάζουν δύο διακριτές κατανομές μεγεθών, μία με μέγιστο περίπου στα 10 nm και μία με μέγιστο κοντά στα 20 nm (α : $D_1 = 8.6$ nm, $D_2 = 17.9$ nm και β : $D_1 = 10.9$ nm, $D_2 = 18.2$ nm).

Σύντομα έγινε εμφανές, με βάση την θεωρία περί ανάπτυξης νανοκρυστάλλων μέσω του σχηματισμού και της μεγέθυνσης πυρήνων κρυστάλλωσης, ότι είναι πιθανόν να λαμβάνουν χώρα κατά τη συνθετική διαδικασία δύο διακριτά συμβάντα δημιουργίας πυρήνων, ίσως σε διαφορετικά στάδια της σύνθεσης. Στις πρώιμες δοκιμές, το στάδιο της εφαρμογής κενού με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας και του πιθανώς διαλυμένου οξυγόνου, ήταν, όπως αποδείχτηκε, υπερβολικά μακροσκελές, ειδικά αν λάβουμε υπόψη ότι τα αντιδρώντα φυλάσσονταν στο glovebox ή είχαν υποβληθεί σε προκαταρκτική επεξεργασία με σκοπό την αφυδάτωσή τους (προετοιμασία του ελαϊκού οξέος για παράδειγμα). Μάλιστα, το συγκεκριμένο στάδιο πραγματοποιούνταν σε θερμοκρασία αρκετά υψηλή (140°C) συγκριτικά με το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού, ειδικά από την στιγμή που αυτό ελαττωνόταν με την εφαρμογή κενού. Η προηγούμενη υπόθεση αποδείχθηκε ακριβής, αφού περιορισμός του πρώτου σταδίου σε μία ώρα και επακόλουθη μείωση της θερμοκρασίας σε μόλις 100°C έδωσαν σωματίδια με στενές κατανομές μεγεθών. Παρόλα αυτά όμως δεν επιτεύχθηκαν ακόμα σωματίδια με την επιθυμητή ομοιομορφία.



Εικόνα 3.9 Ενδεικτικές εικόνες TEM σε μεγέθυνση 150k, όπου φαίνεται η αντιμετώπιση του προβλήματος της διπλής κατανομής μεγεθών με κατάλληλη τροποποίηση του πρωτοκόλλου σύνθεσης, ώστε να παράγει συστηματικά σωματίδια με μέγεθος περί τα 10 nm (**α**: $D = 10.8$ nm, **β**: $D = 9.4$ nm). Ο έλεγχος της μορφολογίας και συγκεκριμένα η επίτευξη υψηλού βαθμού ομοιομορφίας αποτελεί ακόμα πρόβλημα.

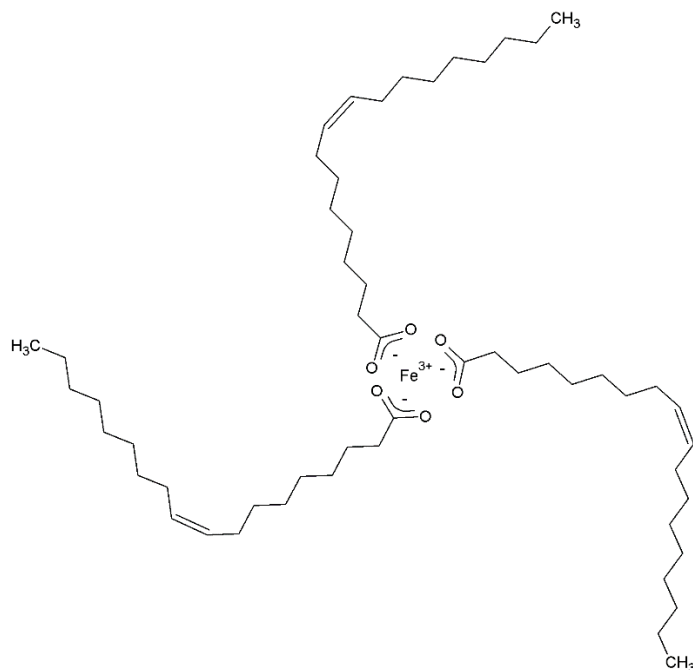
Για να παραχθούν σωματίδια μεγέθους < 20 nm που ήταν και ο στόχος, πρέπει να αποφεύγονται οι υπερβολές και στα στάδια της δημιουργίας πυρήνων και της ανάπτυξης των σωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται πως χρόνοι παραμονής σε αυτά τα στάδια κοντά στη 1 ώρα, είναι ικανοί να φέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Μικρές διαφοροποιήσεις από αυτούς τους χρόνους (45-75 min) φάνηκαν ικανές για να ελέγξουν το μέγεθος των σωματιδίων. Παρόλα αυτά, στα πλαίσια αυτού του συνθετικού πρωτοκόλλου και αφού περιορίστηκαν τα προβλήματα που αφορούσαν την μορφολογία και την κρυσταλλική δομή, δεν κατέστη δυνατόν να φτάσουμε σε μεγέθη άνω των 11 nm. Αυτός ήταν και ο λόγος που τα σωματίδια αυτά ήταν κατά βάση Fe_3O_4 και δεν υιοθετούσαν τη δομή τύπου πυρήνα-κελύφους.

Αντίστοιχη δοκιμή έγινε και με οξικό σίδηρο(II) ($\text{Fe}[\text{OAc}]_2$) ως πρόδρομη ένωση, όπου και πάλι απουσίαζε η φάση του FeO και το δείγμα έπασχε από ανομοιομορφία μεγεθών και ακανόνιστα σχήματα.

Εν κατακλείδι, χρήσιμα συμπεράσματα εξήχθησαν από τις δοκιμές αυτές, έγινε όμως σαφές ότι απαιτείται μία διαφορετική προσέγγιση, που να δίνει περισσότερες δυνατότητες στον έλεγχο των παραγόμενων σωματιδίων και να απλοποιεί αν είναι δυνατόν τη διαδικασία, ώστε αυτή να γίνει πιο αποδοτική και να δοθεί η δυνατότητα πραγματοποίησης περισσότερων πειραμάτων σε δεδομένο χρονικό πλαίσιο.

3.2.3. Σύνθεση με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο ελαϊκού σιδήρου

Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση του συμπλόκου ελαϊκού σιδήρου (Fe^{III} -oleate) ως πρόδρομης ένωσης για τη σύνθεση νανοκρυστάλλων οξειδίου του σιδήρου, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νανοκρυσταλλικών σωματιδίων με εξαιρετική ομοιομορφία ως προς την μορφολογία και πολύ στενή κατανομή μεγεθών. Δίνει επίσης τη δυνατότητα μαζικότερης παραγωγής, αυξάνοντας την ποσότητα του παραγόμενου προϊόντος χωρίς να θυσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, ενώ είναι μία σχετικά εύκολη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.²⁵ Το σύμπλοκο δεν ταξινομείται ως επικίνδυνη ή τοξική ουσία, ενώ και οι περισσότερες από τις ενώσεις που απαιτούνται για την παρασκευή του, δηλαδή ελαϊκό νάτριο (Na-oleate/ Z-οκταδεκ-9-ενοϊκό νάτριο), αιθανόλη και νερό, είναι ακίνδυνες, με μόνη εξαίρεση τον ένυδρο τριχλωριούχο σίδηρο ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), που είναι ερεθιστικός και τοξικός, αλλά εμφανίζει σαφώς χαμηλότερη οξεία τοξικότητα από την πρόδρομη ένωση $\text{Fe}(\text{acac})_3$.



Εικόνα 3.10 Το σύμπλοκο του ελαϊκού σιδήρου. Ο τρισθενής σίδηρος αποτελεί το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου και σταθεροποιείται με τρία ανιόντα του ελαϊκού οξέος

3.2.3.1. Σύνθεση πρόδρομης ένωσης

Η σύνθεση του συγκεκριμένου συμπλόκου είναι μια καθιερωμένη διαδικασία για την οποία μάλιστα είχε κατατεθεί και σχετική πατέντα που πλέον έχει αποσυρθεί²⁶ και αν και μπορεί να υπάρχουν μικρές διαφοροποιήσεις στη βιβλιογραφία, περιλαμβάνει εν γένει την αντίδραση χλωριούχου σιδήρου και ελαϊκού νατρίου σε μίγμα διαλυτών, αποτελούμενο από μία πρωτοταγή αλκοόλη, νερό και εξάνιο. Το μίγμα αυτό επιτυγχάνει την αποτελεσματική ανάμειξη των υδατοδιαλυτών και μη υδατοδιαλυτών συστατικών των αντιδρώντων. Η αναλογία $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Na-oleate}$ κατά κανόνα ρυθμίζεται στο 1:3 για να επιτευχθεί η επιθυμητή στοιχειομετρία στο σύμπλοκο, ενώ οι διαλύτες έχουν συνήθως αναλογία $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}} : \text{hexane} = 4 : 3 : 7$.^{27,28,29} Η παρασκευή αυτή είναι μια διαδικασία που σχετικά εύκολα μπορεί να πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο, ώστε το παραγόμενο σύμπλοκο να χρησιμοποιηθεί σε δεύτερη φάση ως πρόδρομη ένωση

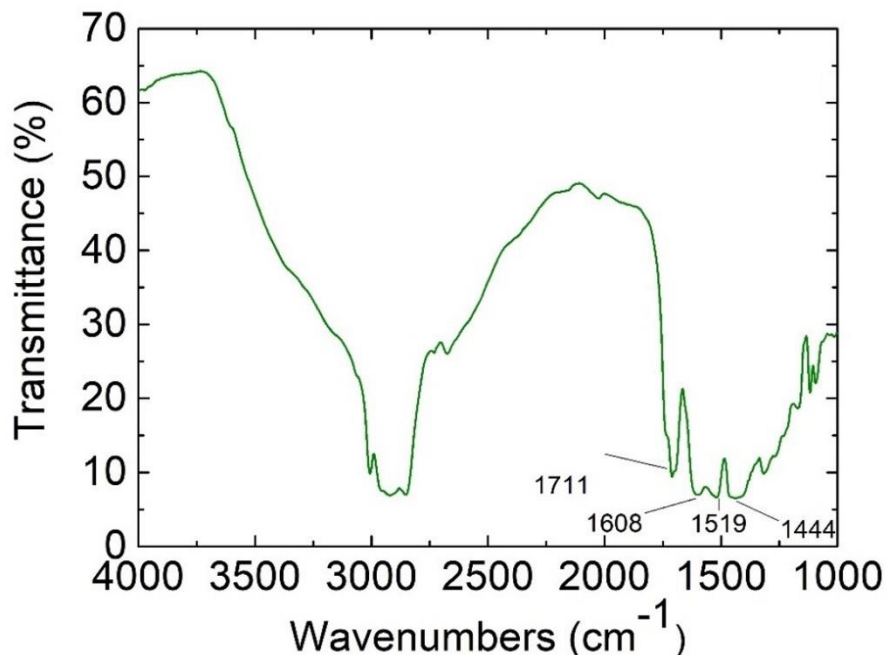
για την παρασκευή νανοκρυστάλλων. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε στη δική μας περίπτωση, έχει ως εξής: 16 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 48 mmol Na-oleate προστίθενται σε μίγμα 32 mL αιθανόλης, 24 mL απιονισμένου νερού και 56 mL κανονικού εξάνιου, σε σφαιρική φιάλη των 250 mL και θερμαίνονται στους 60 - 70°C υπό ανάδευση για 4 ώρες, με αναρροή.



Εικόνα 3.11 Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης. Η οργανική (πάνω) φάση περιέχει το επιθυμητό σύμπλοκο σιδήρου - ελαϊκών

Στο τέλος και αφού αφηθεί το μίγμα να ηρεμήσει, διαχωρίζονται δύο φάσεις, μία υδατική άχρωμη στο κάτω μέρος και μία οργανική σκούρου κόκκινου προς καφέ χρώματος στο πάνω μέρος, που περιέχει το επιθυμητό σύμπλοκο. Με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης παραλαμβάνεται η οργανική φάση και ακολουθεί έκπλυση με ~ 30 mL απιονισμένου νερού και εκ νέου διαχωρισμός για 3-5 φορές συνολικά. Η οργανική αυτή φάση περιέχει εξάνιο το οποίο και πρέπει να απομακρυνθεί. Για το σκοπό αυτό μεταφέρεται το προϊόν σε ποτήρι ζέσεως, τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και θερμαίνεται ήπια υπό ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, έως ότου εξατμιστεί πλήρως το εξάνιο και τυχόν ίχνη νερού. Απαιτείται έλεγχος της θερμοκρασίας, ώστε αυτή να μην υπερβεί τη θερμοκρασία παρασκευής. Μία θερμοκρασία γύρω στους 50°C είναι αρκετή, ενώ η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει έως και 2 ώρες. Ιδανικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί περιστροφικός

εξαμιστήρας, αλλά δυστυχώς δεν είχαμε στη διάθεσή μας τέτοια συσκευή. Η παραπάνω περιγραφείσα διάταξη παρόλα αυτά, λειτουργεί ικανοποιητικά. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία, το προϊόν έχει την μορφή μιας κηρώδους, παχύρρευστης ουσίας σκούρου κόκκινου χρώματος, η οποία φυλάσσεται σε γυάλινο σκεύος σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, καλό όμως είναι να αποφεύγεται η έκθεσή της στο φως. Ένα κομμάτι αλουμινόχαρτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τυλιχτεί καλά το σκεύος και ιδανικά φυλάσσεται σε σκοτεινό ερμάριο. Σε αυτή τη φάση το σύμπλοκο σιδήρου – ελαϊκών ανιόντων είναι έτοιμο προς χρήση. Για να διευκολυνθεί ο χειρισμός και η ζύγισή του πριν από κάθε σύνθεση, ίσως να απαιτηθεί μια πολύ ήπια ολιγόλεπτη θέρμανση για να γίνει πιο ρευστό, ανάλογα και με τις επικρατούσες θερμοκρασιακές συνθήκες. Η παραγόμενη ποσότητα πρόδρομου συμπλόκου, ακολουθώντας τα παραπάνω, είναι αρκετή για 3 τουλάχιστον συνθέσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι επιχειρήθηκε αύξηση της ποσότητας του προϊόντος με διπλασιασμό των αντιδρώντων, ελλείψει όμως μεγαλύτερης των 250 mL φιάλης και του σχετικού θερμαντικού μανδύα, η ιδέα σύντομα εγκαταλείφθηκε. Παρατηρήθηκε έντονος βρασμός και αφρισμός από τα παραγόμενα αέρια, σε βαθμό που η αντίδραση δεν μπορούσε να ελεγχθεί. Έγινε λοιπόν εμφανές ότι η υπάρχουσα οργανολογία δεν μπορούσε να διαχειριστεί αυτές τις ποσότητες. Η επιτυχία του παραπάνω πρωτοκόλλου στην παρασκευή του Fe(III) – oleate πιστοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας FTIR. Μικρή ποσότητα του προϊόντος απλώθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία σε υπόστρωμα Teflon, έτσι ώστε να σχηματίσει ένα πολύ λεπτό και διαπερατό υμένιο και ελήφθη φάσμα σε ένα εύρος 4000 - 1000 κυματαριθμούς.



Εικόνα 3.12 Φάσμα FTIR του συμπλόκου Fe(III) – oleate

Τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν παρουσιάζουν την αναμενόμενη εικόνα για Fe-oleate με βάση τη βιβλιογραφία, εμφανίζοντας τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των καρβοξυλικών ομάδων στα 1444, 1519, 1608 cm⁻¹ και αυτή στα 1711 που μπορεί να αποδοθεί είτε στις καρβονυλομάδες του ελαϊκού ανιόντος είτε σε ασύμμετρες δονήσεις του καρβοξυλίου μέσω του οποίου συνδέεται το ανιόν στο μεταλλικό κέντρο.²⁷ Έγινε επίσης προσπάθεια να παραχθεί σύμπλοκο δισθενούς ελαϊκού σιδήρου Fe(II)-oleate, μεταβάλλοντας αντιστοίχως την στοιχειομετρία της αντίδρασης σε FeCl₃.6H₂O : Na-oleate = 1 : 2, η οποία ήταν επιτυχής, ως προς τη σύνθεση προϊόντος με τα αναμενόμενα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Με τα διαθέσιμα μέσα ήταν πρακτικά αδύνατο να επιβεβαιωθεί το σθένος του παραγόμενου συμπλόκου, καθώς στο φάσμα FTIR παρουσίαζε τα ίδια χαρακτηριστικά, καθώς διέθετε τις ίδιες λειτουργικές ομάδες. Είναι πάντως γεγονός ότι το αρχικά παραχθέν σύμπλοκο ήταν μαύρου χρώματος, ενώ έπειτα από λίγες ημέρες παραμονής στην ατμόσφαιρα απέκτησε σταδιακά το χαρακτηριστικό

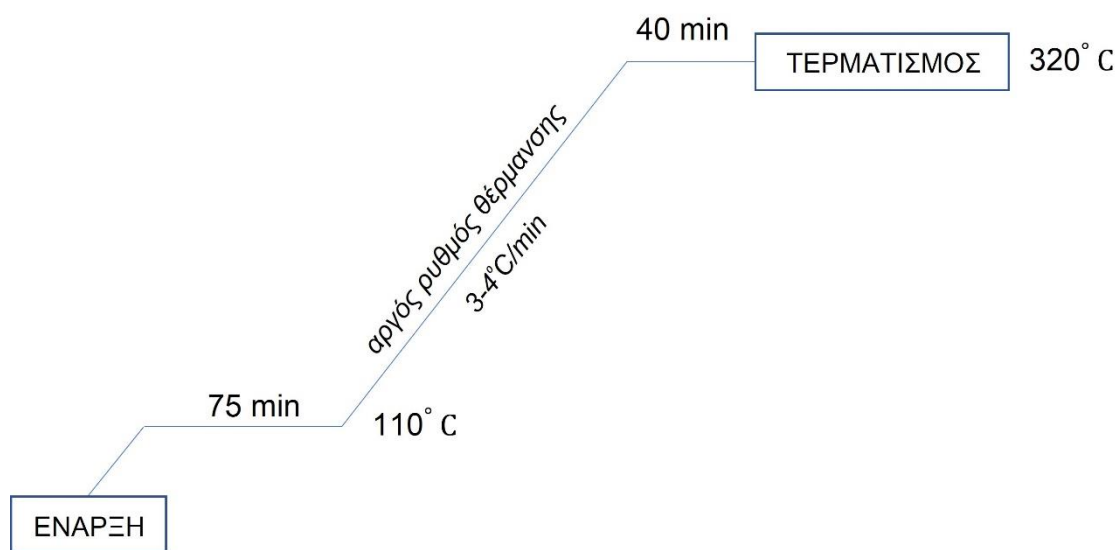
κόκκινο χρώμα του Fe(III) - oleate, κάτι που υποδηλώνει μάλλον οξείδωση από Fe²⁺ σε Fe³⁺. Η προσπάθεια αυτή βασίστηκε στην υπόθεση ότι ξεκινώντας από πρόδρομη ένωση δισθενούς σιδήρου, θα αυξήσουμε την πιθανότητα παρασκευής ναοκρυστάλλων βουσίτη (FeO), σύντομα όμως εγκαταλείφθηκε καθώς η ήδη καθιερωμένη μέθοδος του Fe(III)-oleate είχε εξαιρετικά αποτέλεσμα ως προς αυτό.

3.2.3.2. Σύνθεση ναοκρυστάλλων

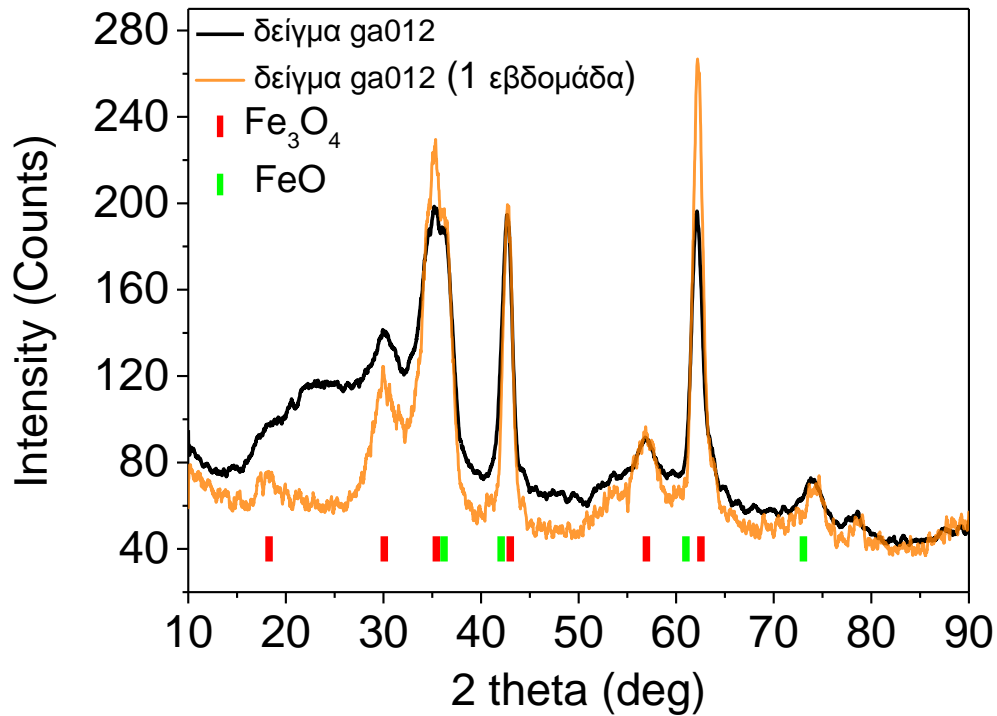
Η σύνθεση ναοκρυστάλλων με χρήση συμπλόκου Fe-oleate ως πρόδρομη ένωση εισάγει φυσικά ένα επιπλέον στάδιο, αυτό της παρασκευής της πρόδρομης ένωσης, εκτός όμως από τον καλύτερο έλεγχο της μορφολογίας των σωματιδίων όπως θα δούμε στη συνέχεια, έχει το πλεονέκτημα ότι όλοι οι χειρισμοί γίνονται σε κανονική ατμόσφαιρα. Σε κανένα στάδιο, τόσο κατά τη σύνθεση της πρόδρομης ένωσης αυτής καθαυτής, όσο και των ναοσωματιδίων στη συνέχεια, δεν απαιτείται η χρήση Glovebox. Όλοι οι χειρισμοί γίνονται στον πάγκο χωρίς ιδιαίτερη μέριμνα, διατηρείται μόνο το στάδιο της εφαρμογής κενού υπό θέρμανση στην έναρξη της συνθετικής διαδικασίας, το οποίο σε αυτή την περίπτωση είναι επιτακτικό για την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, αλλά ιδιαίτερος της υγρασίας, που πιθανώς να έχει απομείνει έπειτα από τη σύνθεση της πρόδρομης ένωσης και πιθανώς μιας ατελούς ξήρανσής της. Αυτό απλοποιεί και επιταχύνει την όλη διαδικασία, ενώ όπως αναφέρθηκε η πρόδρομη ένωση επαρκεί για 3 - 4 συνθέσεις.

Σε πρώτη φάση έγινε μια απόπειρα σύνθεσης ναοκρυστάλλων με βάση σχετικά πρωτόκολλα της βιβλιογραφίας,^{30,25} όπου 4.44 mmol Fe(III) - oleate και 2.22 mmol OA διαλύθηκαν σε 22.27 mL οκταδεκένιο (octadecene) και έπειτα από θέρμανση υπό κενό στους 110°C για 75 λεπτά, η θερμοκρασία ανέβηκε με αργό ρυθμό (3 - 4°C / min) και υπό ροή αερίου μείγματος 5% H₂/Ar₂ στους 320°C, όπου και παρέμεινε το μείγμα για 40 min, αποφεύγοντας την παραμονή σε ενδιάμεσο στάδιο δημιουργίας πυρήνων κρυστάλλωσης (**Εικόνα 3.13**). Το αρχικό στάδιο των 110°C κρίνεται απαραίτητο για την παρασκευή core@shell ναοκρυστάλλων, καθώς έχει αποδειχθεί ότι τυχόν παράληψη αυτού οδηγεί στο σχηματισμό

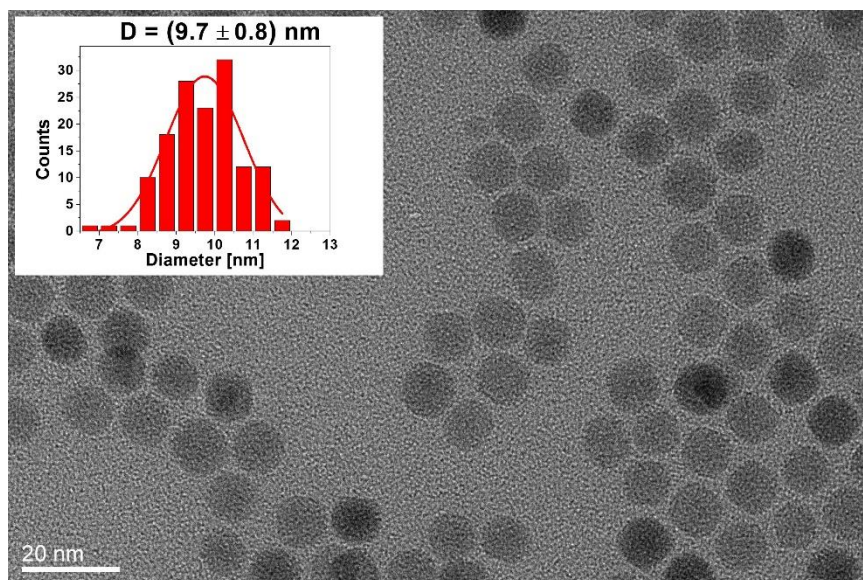
μονοφασικών σωματιδίων τύπου φερρίτη.³¹ Το σημαντικό είναι ο λόγος Fe-oleate/OA να διατηρηθεί ίσος με 2 : 1 και η μοριακή συγκέντρωση του Fe-oleate να είναι 0.2 mol ανά kg διαλύματος. Ακολούθησε κατά τα γνωστά καθαρισμός του προϊόντος της σύνθεσης, οπότε και παρελήφθησαν σφαιρικοί νανοκρύσταλλοι με μέσο μέγεθος (9.74 ± 0.85) nm (απόκλιση 8.7%) και εξαιρετική μορφολογία (**Εικόνα 3.15**), ενώ παρά το μικρό τους μέγεθος διαπιστώθηκαν ίχνη FeO που μάλιστα διατηρήθηκαν σε βάθος μερικών ημερών, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι νανοκρύσταλλοι επέδειξαν μία αξιοσημείωτη αντίσταση στην οξείδωση (**Εικόνα 3.14**).



Εικόνα 3.13 Σχέδιο θέρμανσης κατά την αντίδραση για τη σύνθεση νανοκρυστάλλων από πρόδρομη ένωση Fe-oleate σε οκταδεκένιο, παρουσία ελαϊκού οξέος, με απουσία διακριτού σταδίου ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης

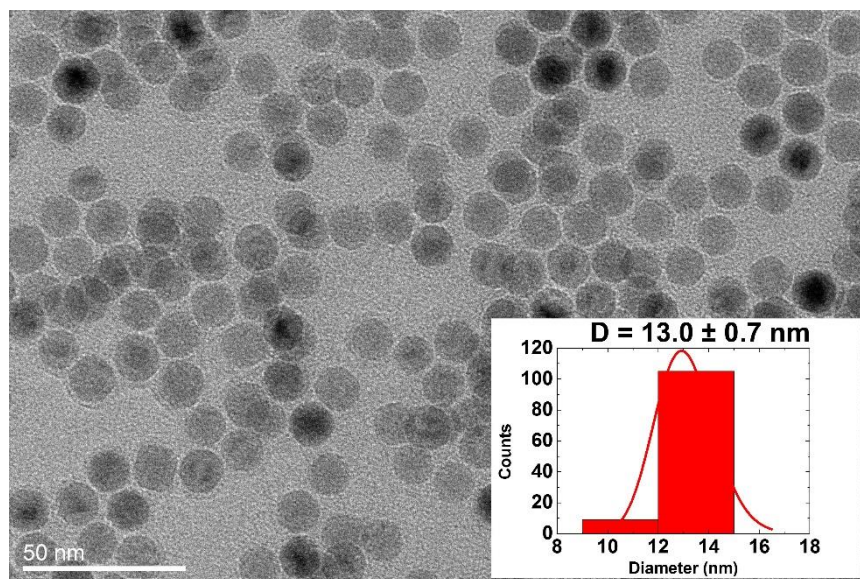


Εικόνα 3.14 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων που αποτυπώνονται στην Εικόνα 3.15, αμέσως μετά τη σύνθεση (με μαύρο χρώμα) και έπειτα από μία εβδομάδα (με πορτοκαλί χρώμα). Στην δεύτερη περίπτωση οι κορυφές είναι περισσότερο οξείες και έχει αποφευχθεί το σήμα που οφείλεται στο άμορφο κομμάτι (15° - 30°) λόγω καλύτερης εναπόθεσης δείγματος στον γυάλινο δειγματοφορέα. Ως προς την κρυσταλλική δομή δεν παρατηρούνται αλλοιώσεις.



Εικόνα 3.15 Εικόνα TEM σε μεγέθυνση 100k, νανοκρυστάλλων που παρασκευάστηκαν από αντίδραση Fe-oleate σε οκταδεκένιο παρουσία ελαϊκού οξέος, χωρίς την ύπαρξη διακριτού σταδίου ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης.

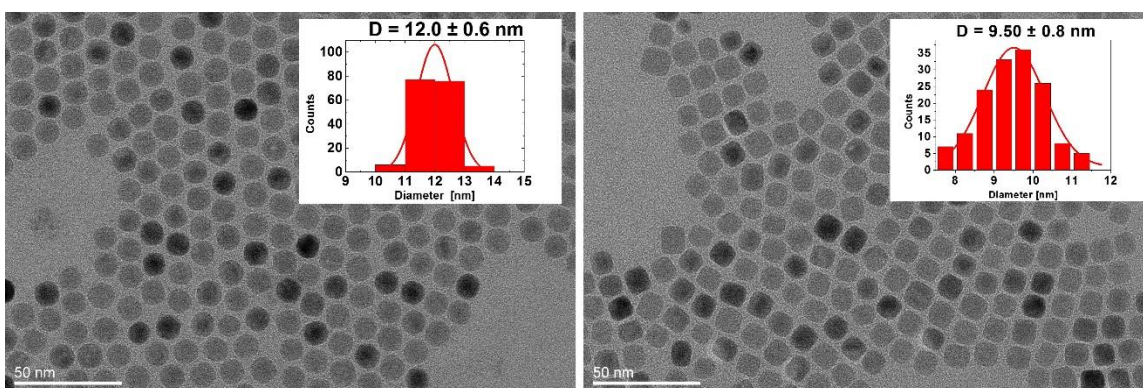
Σε δεύτερη φάση, ενσωματώθηκε στην εν λόγω συνθετική διαδικασία και το στάδιο της ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης στους 220°C, όπως είχε γίνει και σε άλλες συνθέσεις, κρατώντας αμετάβλητες τις αναλογίες των αντιδρώντων. Άμεσα έγινε εμφανές ότι αυτή η προσέγγιση δίνει μάλλον πιο στενές ή εν γένει περισσότερο κανονικές (κωδωνοειδείς) κατανομές μεγεθών, αφού παρασκευάστηκαν σφαιρικά σωματίδια μεγέθους $(13.0 \pm 0.7) \text{ nm}$ (απόκλιση 5.4%), επίσης εξαιρετικής μορφολογίας (**Εικόνα 3.16**). Με κατάλληλη ρύθμιση των δύο αυτών σταδίων μπορεί να γίνει επιλογή του επιθυμητού μεγέθους. Έτσι, αυτό το πρωτόκολλο καθιερώθηκε και γενικά με παραμονή μίας ώρας στους 220°C και ρύθμιση του χρόνου του τελικού σταδίου (320°C) από 40 min έως 60 min μπορέσαμε να παρασκευάσουμε σωματίδια από ~ 10 nm έως ~ 17 nm, που ήταν και το εύρος μεγεθών στο οποίο στοχεύαμε.



Εικόνα 3.16 Εικόνα TEM σε μεγέθυνση 100k, νανοκρυστάλλων που παρασκευάστηκαν από αντίδραση ελαϊκού σιδήρου σε οκταδεκένιο παρουσία ελαϊκού οξέος, με την ύπαρξη διακριτού σταδίου ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης. Είναι αξιοσημείωτο πώς η κατανομή μεγεθών γίνεται ιδιαίτερα στενή και ομοιόμορφη.

Ενδιαφέρον έχει η δυνατότητα μορφοποίησης του σχήματος των παραγόμενων σωματιδίων. Στη δική μας περίπτωση, επιλέξαμε να επιχειρήσουμε τη διαμόρφωση κυβικών σωματιδίων, ανάλογου μεγέθους ή πιο σωστά όγκου με τα σφαιρικά, ώστε να μελετηθούν στη συνέχεια οι μαγνητικές ιδιότητες σε συνάρτηση με τα δομικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών μορφολογιών, απ' όπου προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα. Όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, η προσθήκη άλατος ελαϊκού νατρίου κατά τη σύνθεση, ευνοεί το σχηματισμό κυβικών νανοκρυστάλλων.^{32,33} Χωρίς να τροποποιηθεί το πρωτόκολλο σύνθεσης και χωρίς να αλλάξουν οι προηγούμενες αναλογίες αντιδρώντων, προστέθηκαν κατά την προετοιμασία του μίγματος της αντίδρασης περίπου 0.3 mmol ελαϊκό νάτριο 82%. Χωρίς να ληφθεί υπόψη η καθαρότητα των αντιδρώντων, μιας και ο ελαϊκός σίδηρος είναι προϊόν εργαστηριακής παρασκευής, άγνωστη τελικής καθαρότητας, η αναλογία Na-oleate : Fe^(III) – oleate κρατήθηκε σε όλες τις παρασκευές που ακολούθησαν περίπου στο 1 : 7 κατά βάρος. Το

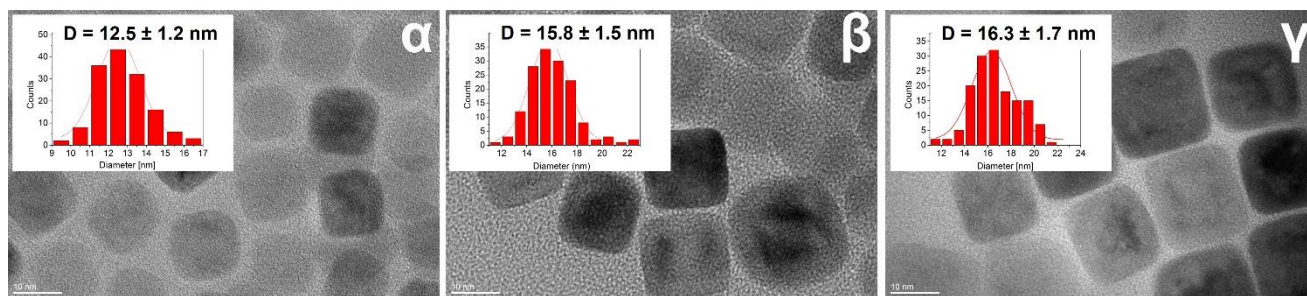
πλεόνασμα ελεύθερων ελαϊκών ανιόντων που προκύπτει από την διάσπαση του άλατος, φαίνεται να ευνοεί την ανάπτυξη του κρυστάλλου προς συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις έναντι άλλων (αργότερος ρυθμός ανάπτυξης επιπέδων {100}), με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό κυβικών κρυστάλλων.³⁴ Κυβόμορφοι νανοκρύσταλλοι ελήφθησαν επίσης χωρίς την προσθήκη ελαϊκού νατρίου, σε περιπτώσεις όπου η μοριακή αναλογία αντιδρώντων μεταβλήθηκε κατάλληλα έτσι ώστε να προκύψει πλεόνασμα ελαϊκών, από το ελαϊκό οξύ που προστίθεται σε κάθε περίπτωση ως επιφανειοδραστικός παράγοντας. Παρόλα αυτά, για την παρασκευή καλοσχηματισμένων κυβικών νανοκρυστάλλων με ελεγχόμενο τρόπο, συστήνεται η προσθήκη άλατος νατρίου κατά τα προαναφερθέντα.



Εικόνα 3.17 Εικόνα TEM σε μεγέθυνση 100k νανοκρυστάλλων που έχουν προκύψει από πανομοιότυπες συνθετικές διαδικασίες, με μόνη διαφορά την προσθήκη άλατος ελαϊκού νατρίου στην περίπτωση των κυβικών (δεξιά). Οι σφαιρικοί έχουν μέση διάμετρο 12 nm (ήτοι μέσο όγκο $\sim 900 \text{ nm}^3$), ενώ οι κυβικοί μέση ακμή 9.5 nm (ήτοι μέσο όγκο $\sim 860 \text{ nm}^3$). Δηλαδή ακολουθώντας παρόμοιες συνθετικές πορείες, ο μέσος όγκος των νανοκρυστάλλων που προκύπτουν, ακόμα κι αν έχουν διαφορετική μορφολογία, είναι πρακτικά ίδιος.

Στα σωματίδια που φαίνονται στην Εικόνα 3.17, έχει ακολουθηθεί επακριβώς το ίδιο πρωτόκολλο σύνθεσης, δηλαδή ίδιες ποσότητες αντιδρώντων, ίδιοι χρόνοι παραμονής στα διάφορα στάδια και ρυθμοί θέρμανσης, με μοναδική διαφορά την προσθήκη μικρής ποσότητας ελαϊκού νατρίου στη σύνθεση που αφορά τα σωματίδια της δεξιάς εικόνας. Τα μεν σφαιρικά μετρήθηκαν με μέση

διάμετρο 12 nm, συνεπώς μέσο όγκο σωματιδίου περίπου 900 nm^3 , τα δε κυβικά μετρήθηκαν με μέση ακμή 9.5 nm, δηλαδή μέσο όγκο περίπου 860 nm^3 . Οι όγκοι των σωματιδίων των δύο δειγμάτων είναι κατά μέσο όρο πρακτικά οι ίδιοι, κάτι που αποδεικνύει τη συνέπεια του πρωτοκόλλου σύνθεσης και της διαδικασίας που ακολουθήθηκε εν γένει, ώστε να παρασκευάζονται σωματίδια με καλή επαναληψιμότητα και δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους. Επειδή το σχήμα των κυβικών σωματιδίων δεν ήταν απόλυτα ικανοποιητικό, καθώς στις εικόνες του μικροσκοπίου φαίνονταν αρκετά που δεν είχαν τέλεια κυβική μορφή, με ελαφρώς στρογγυλεμένες γωνίες και ακμές, αυξήθηκε σταδιακά η ποσότητα του προστιθέμενου ελαϊκού άλατος, ώστε να φτάσει στην προαναφερθείσα αναλογία 1:7 και παράλληλα επιχειρήθηκε ρύθμιση του μεγέθους τους με μεταβολή του χρόνου παραμονής στο τελικό στάδιο της σύνθεσης (στάδιο μεγέθυνσης).



Εικόνα 3.18 Εικόνα TEM σε μεγέθυνση 300k νανοκρυστάλλων που προέκυψαν από διαφοροποίηση του χρόνου παραμονής στο τελικό στάδιο της σύνθεσης. Αύξηση του χρόνου παραμονής σε αυτό το στάδιο (από το α στο γ) οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, όπως είναι αναμενόμενο. Στις εικόνες υψηλής ανάλυσης και ειδικότερα στα μεγαλύτερα σωματίδια (β, γ) είναι εμφανής η ύπαρξη διαφορετικής φάσης στον πυρήνα, χάρη στην διαφορετική κρυσταλλική πυκνότητα του βουσίτη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι όταν επιχειρήθηκε αύξηση της παραγωγής, με αύξηση των ποσοτήτων των αντιδρώντων, κρατώντας σταθερές τις σχετικές αναλογίες, τα αποτελέσματα ήταν εξαιρετικά, καθώς παρήχθησαν σωματίδια με το αναμενόμενο σχήμα και μέγεθος. Φαίνεται ότι η συνθετική διαδικασία μπορεί να

κλιμακωθεί κατά βούληση, αρκεί να υπάρχει η κατάλληλη οργανολογία, όπως π.χ. μεγαλύτερου μεγέθους σφαιρικές φιάλες, θερμαντικοί μανδύες κλπ.

3.2.4. Συμπεράσματα και αξιολόγηση πρωτοκόλλου σύνθεσης με πρόδρομη ένωση σύμπλοκο ελαϊκού σιδήρου

Θα ήταν μάλλον αφελές να υποστηρίξει κάποιος ότι το τελικό μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να ρυθμιστεί κατά βούληση και με απόλυτη ακρίβεια. Δεν ήταν σπάνιες οι περιπτώσεις όπου σε διαφορετικές συνθέσεις, έχει τηρηθεί ακριβώς το ίδιο πρωτόκολλο και οι χρόνοι σύνθεσης, ενώ τελικά τα προϊόντα διέφεραν ως προς το μέγεθος κατά περίπου 3 nm. Η διαφοροποίηση αυτή δεν φαντάζει μεγάλη, αλλά λόγω μικρής κλίμακας μεγέθους και της απαίτησής μας για αυστηρό έλεγχο των συνθηκών της σύνθεσης, είναι αξιοσημείωτη. Για να είμαστε πιο ακριβείς, ένας χρόνος παραμονής 60 min στο στάδιο της πυρήνωσης και 40 min στο στάδιο της ανάπτυξης έδωσε για παράδειγμα σωματίδια από 10 - 13 nm περίπου. Σε καμία περίπτωση δεν παρήγαγε σωματίδια 15 ή 20 nm φυσικά. Προφανώς και οι διαφορές αυτές είναι σχετικά μικρές και τελικά δεν επηρεάζουν τον τελικό στόχο της διατριβής και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν, ενώ από τις συνθέσεις που έλαβαν χώρα, που για το σύστημα $\text{FeO}@Fe_3O_4$ μόνο, ήταν περισσότερες από 50, παρήχθη ένας σημαντικός αριθμός δειγμάτων σε ένα εύρος μεγεθών, από τα οποία επιλέχθηκαν τα καταλληλότερα για την περαιτέρω ανάλυση των δομικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, ώστε να ικανοποιηθούν οι στόχοι αυτής της εργασίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παραγωγή νανοκρυστάλλων είναι μία ευαίσθητη διεργασία, ειδικά όταν στοχεύουμε σε στενές κατανομές μεγεθών και ομοιομορφία. Είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία και οποιαδήποτε, έστω και μικρή μεταβολή, που οφείλεται σε τυχαία, μη συστηματικά σφάλματα, περιβαλλοντικούς παράγοντες κλπ μπορεί να διαφοροποιήσει το αποτέλεσμα. Αυτός ήταν και ο λόγος που επιλέξαμε να κρατήσουμε κατά το δυνατόν σταθερές τις μεταβλητές που είχαμε υπό τον έλεγχό μας και να επιχειρούμε την μεταβολή των μορφολογικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων επεμβαίνοντας ήπια σε συγκεκριμένα στάδια της διαδικασίας. Εν γένει, η σύνθεση

με πρόδρομη ένωση τρισθενούς ελαϊκού σιδήρου είχε εξαιρετικά αποτελέσματα. Έδωσε υβριδικά νανοκρυσταλλικά σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους, με την επιθυμητή κρυσταλλική δομή, δηλαδή FeO στον πυρήνα και Fe₃O₄ στο κέλυφος, με συνέπεια και επαναληψιμότητα, υψηλό βαθμό ομοιομορφίας ως προς την μορφολογία και πολύ στενή κατανομή μεγεθών, ενώ ο έλεγχος μεγέθους και σχήματος μέσω μεταβολής κάποιων παραμέτρων της σύνθεσης ήταν πολύ ικανοποιητικός. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο του σιδήρου, εκτός από τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα, έχει υψηλή χημική συνάφεια με το επιθυμητό προϊόν, καθώς διασπάται σταδιακά κατά τη θέρμανση σε ιόν σιδήρου και ελεύθερα ανιόντα ελαϊκού άλατος, που παίζουν το ρόλο επιφανειοδραστικού για τα παραχθέντα σωματίδια. Σχετική μελέτη²⁵ έχει δείξει ότι η πρόδρομη ένωση διασπάται σε δύο στάδια, συγκεκριμένα μεταξύ 200 - 240°C, δηλαδή στο στάδιο της κρυστάλλωσης, χάνει έναν υποκαταστάτη (ελαϊκό ανιόν) με τους δύο εναπομείναντες υποκαταστάτες να απομακρύνονται περίπου στους 300 °C, κατά τη διαδικασία της θέρμανσης δηλαδή προς το τελικό στάδιο της σύνθεσης, όπου σχηματίζονται τα τελικά σωματίδια.

Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η πρόδρομη ένωση αποτελεί και αυτή προϊόν εργαστηριακής παρασκευής. Αυτό σημαίνει ότι το συγκεκριμένο προϊόν δεν είναι υψηλής, σταθερής και γνωστής καθαρότητας και οι όποιες μεταβολές εισάγουν μία επιπλέον μεταβλητή στη σύνθεση των νανοκρυστάλλων, καθώς ανά 3 περίπου συνθέσεις νανοκρυστάλλων, με τα διαθέσιμα μέσα και οργανολογία, απαιτείται η παρασκευή νέας, διαφορετικής πρόδρομης ένωσης. Σε κάποιες περιπτώσεις για παράδειγμα, παρασκευάστηκαν ακούσια κυβόμορφοι νανοκρύσταλλοι, ενώ είχε ακολουθηθεί το πρωτόκολλο που θεωρητικά θα έδινε σφαιρικούς. Αυτό οφείλεται πιθανότατα σε περίσσεια ελαϊκών, ίσως και άλατος ελαϊκού νατρίου, που προήλθε από υπολείμματα που δεν αντέδρασαν στο σύμπλοκο του σιδήρου. Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις δε, ενώ ακολουθήθηκε κατά γράμμα το πρωτόκολλο σύνθεσης του πρόδρομου συμπλόκου και το προϊόν της σύνθεσης είχε όλα τα αναμενόμενα χαρακτηριστικά ως προς την υφή και την εμφάνισή του, απέτυχε συστηματικά να παράξει νανοκρυστάλλους.

3.3. Βιβλιογραφία

- (1) Darkin, L. S.; Gurry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *47*, 2876.
- (2) Stølen, S.; Glöckner, R.; Grønvold, F. Nearly Stoichiometric Iron Monoxide Formed as a Metastable Intermediate in a Two-Stage Disproportionation of Quenched Wüstite. Thermodynamic and Kinetic Aspects. *Thermochim. Acta* **1995**, *256*, 91–106.
- (3) Hazen, R. M.; Jeanloz, R. Wüstite (Fe_{1-x}O): A Review of Its Defect Structure and Physical Properties. *Rev. Geophys.* **1984**, *22* (1), 37–46. <https://doi.org/10.1029/RG022i001p00037>.
- (4) Yin, M.; Chen, Z.; Deegan, B.; O'Brien, S. *Wüstite Nanocrystals: Synthesis, Structure and Superlattice Formation*; 2007; Vol. 22. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0247>.
- (4) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; Wiley-VCH: New York, 2003, p. 32
- (6) Koch, F.; Cohen, J. B. The Defect Structure of Fe_{1-x}O. *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25* (2), 275–287. <https://doi.org/10.1107/S0567740869002111>.
- (7) Catlow, C. R. A.; Fender, B. E. F. Calculations of Defect Clustering in Fe_{1-x}O. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1975**, *8* (20), 3267–3279. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/20/005>.
- (8) Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ Particles. 3.
- (9) Fried, T.; Shemer, G.; Markovich, G. Ordered Two-Dimensional Arrays of Ferrite Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (15), 1158–1161. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200108\)13:15<1158::AID-ADMA1158>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:15<1158::AID-ADMA1158>3.0.CO;2-6).
- (10) Tang, Z. X.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. Preparation of Manganese Ferrite Fine Particles from Aqueous Solution. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *146* (1), 38–52. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90004-R](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90004-R).
- (11) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- (12) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30* (1), 545–610. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545>.
- (13) Zhang, S. Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Nanoparticles in Solution Phase. *Open Surf. Sci. J.* **2012**, *4* (1), 26–34. <https://doi.org/10.2174/1876531901204010026>.
- (14) Lee, J.; Zhang, S.; Sun, S. High-Temperature Solution-Phase Syntheses of Metal-Oxide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1293–1304. <https://doi.org/10.1021/cm3040517>.

- (15) Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (1), 273–279. <https://doi.org/10.1021/ja0380852>.
- (16) Sun, S.; Zeng, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (28), 8204–8205. <https://doi.org/10.1021/ja026501x>.
- (17) Hou, Y.; Xu, Z.; Sun, S. Controlled Synthesis and Chemical Conversions of FeO Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (33), 6329–6332. <https://doi.org/10.1002/anie.200701694>.
- (18) Ethayaraja, M.; Bandyopadhyaya, R. Model for Core–Shell Nanoparticle Formation by Ion-Exchange Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (16), 5982–5985. <https://doi.org/10.1021/ie0715106>.
- (19) Jadhav, N. V.; Prasad, A. I.; Kumar, A.; Mishra, R.; Dhara, S.; Babu, K. R.; Prajapat, C. L.; Misra, N. L.; Ningthoujam, R. S.; Pandey, B. N.; Vatsa, R. K. Synthesis of Oleic Acid Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles and Studying Their Interaction with Tumor Cells for Potential Hyperthermia Applications. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2013**, *108*, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.035>.
- (20) Zhang, L.; He, R.; Gu, H.-C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (5), 2611–2617. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.023>.
- (21) Sun, S. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* **2000**, *287* (5460), 1989–1992. <https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
- (22) de la Presa, P.; Multigner, M.; de la Venta, J.; García, M. A.; Ruiz-González, M. L. Structural and Magnetic Characterization of Oleic Acid and Oleylamine-Capped Gold Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (12), 123915. <https://doi.org/10.1063/1.2401314>.
- (23) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476. <https://doi.org/10.1021/cm4000476>.
- (24) Xu, Z.; Shen, C.; Hou, Y.; Gao, H.; Sun, S. Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (9), 1778–1780.
- (25) Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. Ultra-Large-Scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (12), 891–895. <https://doi.org/10.1038/nmat1251>.
- (26) Burdinski, D.; Bohlender, C. Synthesis and Use of Iron Oleate. WO 2012/001577 A1 (Withdrawn), January 5, 2012.
- (27) Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dagnea, B. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (15), 3624–3632. <https://doi.org/10.1021/cm062948j>.
- (28) Hufschmid, R.; Arami, H.; Ferguson, R. M.; Gonzales, M.; Teeman, E.; Brush, L. N.; Browning, N. D.; Krishnan, K. M. Synthesis of Phase-Pure and Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition.

- Nanoscale* **2015**, 7 (25), 11142–11154. <https://doi.org/10.1039/C5NR01651G>.
- (29) Kavich, D. W.; Dickerson, J. H.; Mahajan, S. V.; Hasan, S. A.; Park, J.-H. Exchange Bias of Singly Inverted FeO / Fe₃O₄ Core-Shell Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2008**, 78 (17). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174414>.
- (30) Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Groiss, H.; Resel, R.; Reissner, M.; Hesser, G.; Lechner, R. T.; Steiner, W.; Schäffler, F.; Heiss, W. Exchange-Coupled Bimagnetic Wüstite/Metal Ferrite Core/Shell Nanocrystals: Size, Shape, and Compositional Control. *Small* **2009**, 5 (20), 2247–2252. <https://doi.org/10.1002/smll.200900635>.
- (31) Lohr, J.; Vasquez Mansilla, M.; Gerbaldo, M. V.; Moreno, M. S.; Tobia, D.; Goya, G. F.; Winkler, E. L.; Zysler, R. D.; Lima, E. Dependence of the Composition, Morphology and Magnetic Properties with the Water and Air Exposure during the Fe₁-YO/Fe₃O₄ Core–Shell Nanoparticles Synthesis. *J. Nanoparticle Res.* **2021**, 23 (7), 140. <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05275-5>.
- (32) Shavel, A.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Liz-Marzan, L. M. Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (18), 3870–3876. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700494>.
- (33) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (20), 6352–6353. <https://doi.org/10.1021/ja0692478>.
- (34) Wang, Z. L. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (6), 1153–1175. <https://doi.org/10.1021/jp993593c>.

4

Σύστημα FeO-Fe₃O₄ Δομή, ιδιότητες και προοπτικές

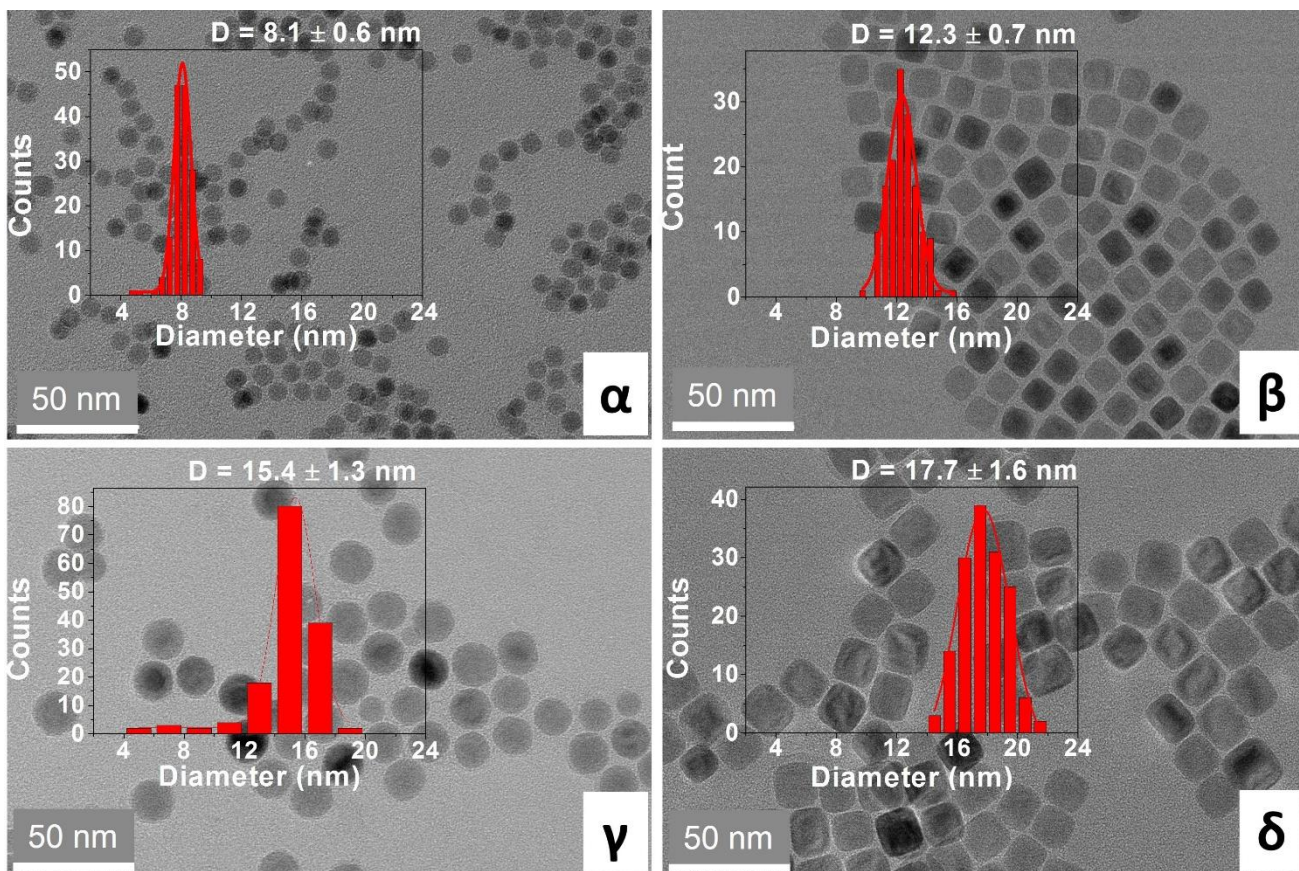
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μία σειρά επιλεγμένων δειγμάτων νανοκρυστάλλων, ως προς τη δομή και τις ιδιότητες. Μελετώνται νανοκρυσταλλικά σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους FeO-Fe₃O₄, αλλά και πλήρως οξειδωμένα (Fe₃O₄), διαφορετικών μεγεθών και διαφορετικών μορφολογιών (σφαιρικά, κυβικά). Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ έχουν προκύψει από τεχνικές χαρακτηρισμού ρουτίνας, όπως ο επί τόπου χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να πιστοποιηθεί η επιτυχία της συνθετικής διαδικασίας, αλλά και από ανάλυση με προηγμένες τεχνικές (x-PDF) που επέτρεψαν μια εις βάθος μελέτη της δομής σε ατομικό επίπεδο και ανέδειξαν αποκλίσεις από την ιδανική δομή, που διαφορετικά δεν θα μπορούσαν να αποκαλυφθούν. Είναι μάλιστα αυτές οι αποκλίσεις που είναι υπεύθυνες για τις διαφοροποιήσεις των ιδιοτήτων, όπως αυτές αποτυπώνονται στις μαγνητικές

μετρήσεις, τις προσομοιώσεις μοντέλων με την μέθοδο Monte Carlo και τους υπολογισμούς της μαγνητικά επαγόμενης θερμικής απόκρισης που επίσης παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο. Τελικώς, από τη σύγκριση νανοκρυστάλλων διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων με συστηματικό τρόπο, προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο η μορφολογία επιδρά στην κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες, ανοίγοντας το δρόμο για πιθανές εφαρμογές.

4.1. Μελέτη και συσχέτισμός δομής – μαγνητικών ιδιοτήτων

4.1.1. Μέγεθος, μορφολογία, επιλογή δειγμάτων

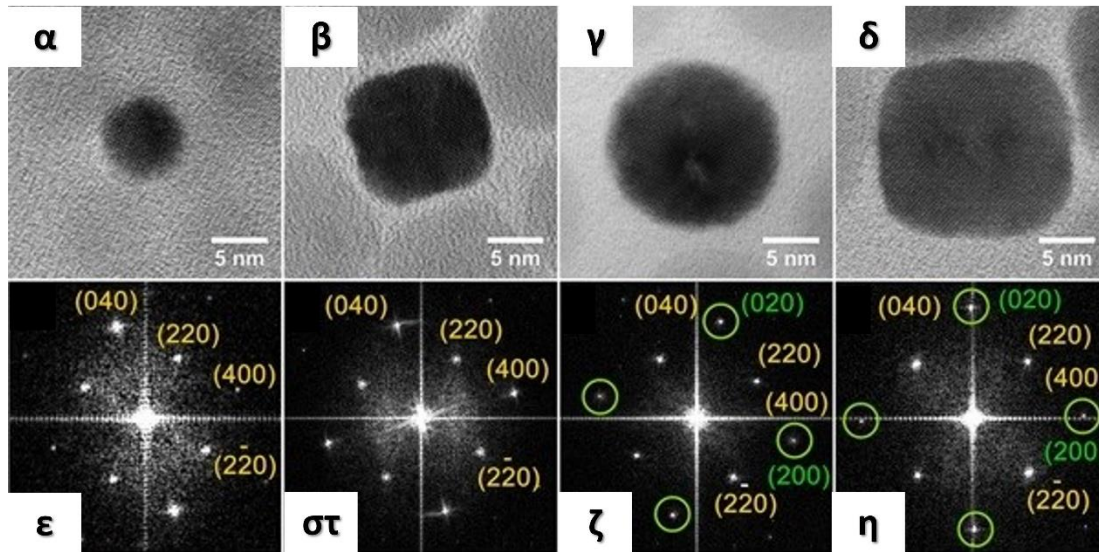
Από τη στιγμή που καθιερώθηκαν τα πρωτόκολλα για τη σύνθεση των σχετικών νανοκρυστάλλων και κατέστη δυνατό να ελεγχθούν οι παράμετροι που μπορούν να τροποποιήσουν το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων, το επόμενο βήμα ήταν η συστηματική μελέτη σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες και τα δομικά τους χαρακτηριστικά.



Εικόνα 4.1 Εικόνες TEM των σφαιρικών S8 (α), S15 (γ) και των κυβικών δειγμάτων C12 (β) και C18 (δ) που μελετήθηκαν διεξοδικά ως προς τη δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες, με τις αντίστοιχες κατανομές μεγεθών.

Ο απώτερος στόχος ήταν να συσχετιστούν οι μαγνητικές ιδιότητες με τη δομή και να διερευνηθεί κατά πόσον μπορεί να ελεγχθεί ο μαγνητισμός μέσω του ελέγχου της μορφολογίας και συνεπώς της δομής του σωματιδίου, σε μεγέθη < 20 nm. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν διεξοδικά 4 δείγματα, σε ένα εύρος μεγεθών 8 - 18 nm. Συγκεκριμένα δύο σφαιρικά με μεγέθη 8.1 ± 0.6 nm και 15.4 ± 1.3 nm και δύο κυβικά με μεγέθη 12.3 ± 0.7 nm και 17.7 ± 1.6 nm. Χάριν απλότητας, από εδώ και στο εξής αυτά θα καλούνται S8, S15, C12, C18, όπου S και C το αρχικό γράμμα του “spheres” (σφαίρες) και “cubes” (κύβοι) αντίστοιχα, που υποδηλώνει την μορφολογία, ενώ ο αριθμός που ακολουθεί αντιστοιχεί στο μέσο μήκος της διαμέτρου των σφαιρικών και της ακμής των κυβικών σωματιδίων. Τα συγκεκριμένα σωματίδια παρασκευάστηκαν από πρόδρομη ένωση ελαϊκού σιδήρου, όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM) υποδεικνύει ότι τα μικρά σωματίδια S8 αποτελούνται από μία κρυσταλλική φάση, ενώ στα μεγάλα S15 και C18 η διαφορετική αντίθεση φανερώνει την ύπαρξη δύο φάσεων, πρόκειται δηλαδή για σωματίδια τύπου πυρήνα κελύφους, όπως είναι αναμενόμενο. Η αντίθεση αυτή, η εμφάνιση δηλαδή μιας πιο σκούρας περιοχής στον πυρήνα του σωματιδίου και μιας πιο ανοιχτής στο κέλυφος, οφείλεται στην διαφορετική κρυσταλλική πυκνότητα των δύο φάσεων ($\rho_{\text{FeO}} = 5.7 \text{ g/cm}^3$ και $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.2 \text{ g/cm}^3$). Όσον αφορά το δείγμα C12, αυτό αμέσως μετά την παρασκευή του εμφάνιζε χαρακτηριστικά core-shell (βλ. **Εικόνα 4.1**), αλλά σύντομα οξειδώθηκε λόγω του σχετικά μικρού του μεγέθους και έτσι όλοι οι χαρακτηρισμοί και αναλύσεις που ακολούθησαν αφορούν ουσιαστικά ένα δείγμα μίας φάσης. Η ανάλυση Fast Fourier Transform (FFT) από την περίθλαση ηλεκτρονίων σε μεμονωμένα σωματίδια, δεν μπορεί δυστυχώς να υποστηρίξει με βεβαιότητα την ύπαρξη δεύτερης φάσης βουσίτη στον πυρήνα του εκάστοτε σωματιδίου, καθώς η διακριτική ικανότητα μεταξύ των δύο τύπων πλεγμάτων είναι περιορισμένη. Ενώ οι 4 ανακλάσεις της οικογένειας επιπέδων (220) μπορούν με βεβαιότητα να αποδοθούν στον μαγνητίτη, δεν συμβαίνει το ίδιο με τις ανακλάσεις που αφορούν τα επίπεδα (400) ή/και (200), καθώς μπορούν να οφείλονται τόσο στον μαγνητίτη



Εικόνα 4.2 Εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης έπειτα από παρατήρηση κατά μήκος του άξονα ζώνης [001] μεμονωμένων σωματιδίων των δειγμάτων S8 (α), C12 (β), S15 (γ) και C18 (δ). Στις εικόνες ε-η φαίνονται τα αντίστοιχα μοτίβα που προέκυψαν από μετασχηματισμό FFT (Fast Fourier Transform), όπου με κίτρινο επισημαίνονται οι ανακλάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος μαγνητίτη και με πράσινο αυτές που πιθανώς οφείλονται και στον βουσιτίτη.

($d_{(400)} = 2.1 \text{ \AA}$), όσο και στο βουσιτίτη ($d_{(200)} = 2.1 \text{ \AA}$). Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) μπορεί εύκολα και αξιόπιστα να επιβεβαιώσει την συνύπαρξη βουσιτίτη-μαγνητίτη και χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον στα αρχικά στάδια της έρευνας, έως ότου καθιερωθεί το συνθετικό πρωτόκολλο, καταναλώνει όμως σημαντική ποσότητα δείγματος και γι' αυτόν τον λόγο απεφεύχθει για τα εν λόγω δείγματα.

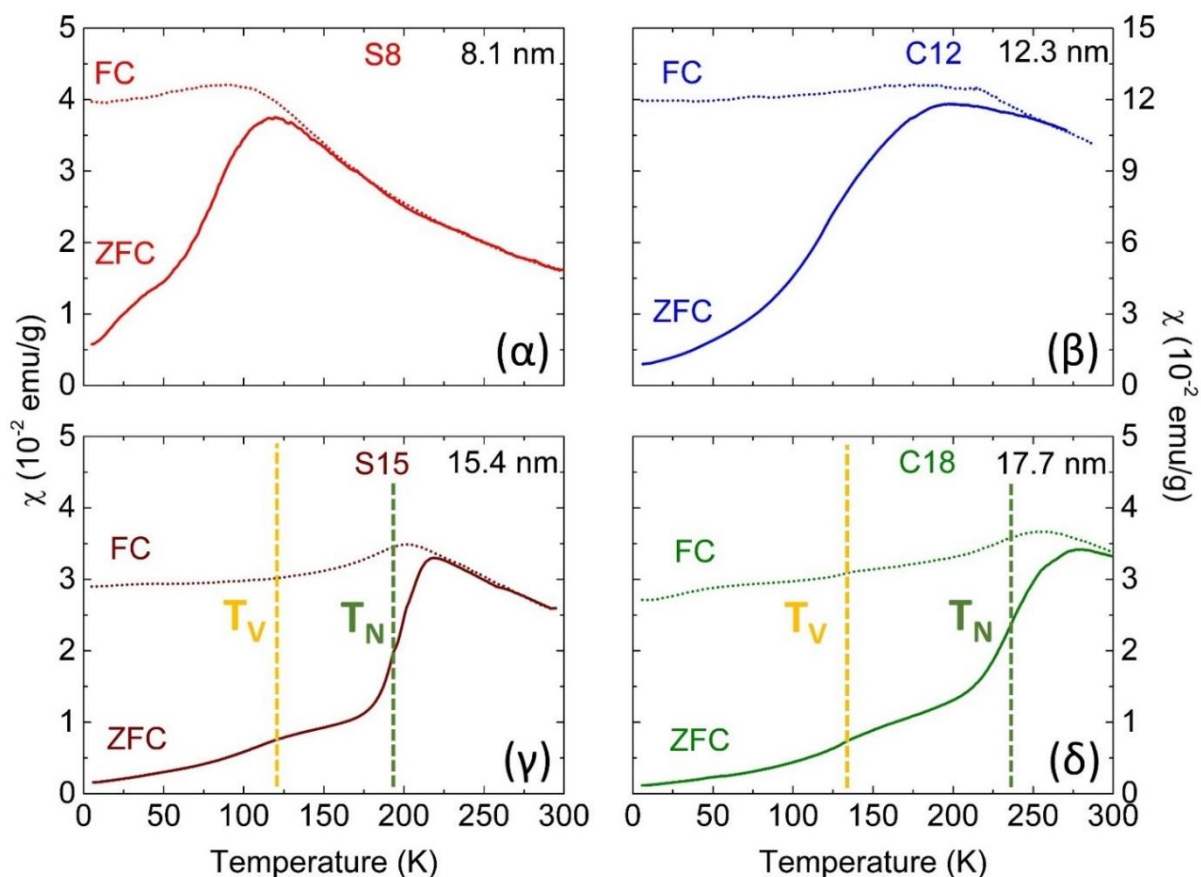
Οι υπόλοιπες μετρήσεις (μαγνητικές, περίθλαση ακτινών X σε σύγχροτρο) ήταν εξαιρετικά κρίσιμες για την εξαγωγή συμπερασμάτων και απαιτούσαν και αυτές σημαντικές ποσότητες δείγματος, οπότε επιλέξαμε να μην αναλώσουμε ποσότητα δείγματος σε μικρότερης αξίας τεχνικές, θέτοντας σε κίνδυνο την εξέλιξη όλου του έργου. Εξάλλου, από τη στιγμή που το συνθετικό πρωτόκολλο είχε αποδείξει την επιτυχία του, είμασταν σε θέση με την εμπειρία που είχε αποκτηθεί και συμπληρωματικά με τις διαθέσιμες τεχνικές να συμπεράνουμε με βεβαιότητα τη φύση των νανοκρυστάλλων, ενώ αυτή επιβεβαιώθηκε τελικά και μέσω της τεχνικής x-PDF στο σύγχροτρο, για τα υπό μελέτη δείγματα.

Παρομοίως με τη σταδιακή οξειδωση του C12, δυστυχώς φαίνεται πως το ίδιο έγινε και για το C18, το οποίο υπό κανονικές συνθήκες θα διατηρούσε την core-shell δομή του, λόγω τυχαίας έκθεσής του όμως στην ατμόσφαιρα για ένα διάστημα, πριν το πείραμα x-PDF, τελικά οξειδώθηκε (αστοχία φιαλιδίου αποθήκευσης και μη αεροστεγής σφράγιση που οδήγησε σε εξάτμιση του εξανίου). Παρόλα αυτά η μελέτη του ήταν κρίσιμη για το συσχετισμό μορφολογίας - ιδιοτήτων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένα ελάχιστο μέγεθος περί τα 13 nm απαιτείται για να διατηρήσει ένας νανοκρύσταλλος χαρακτηριστικά δομής πυρήνα-κελύφους σε βάθος χρόνου. Τα πειραματικά δεδομένα που ακολουθούν υποδεικνύουν ότι αυτή ακριβώς η διαδικασία της σταδιακής οξειδωσης των μικρότερων σωματιδίων, αφήνει στην κρυσταλλική δομή αυτών κατάλοιπα, που δικαιολογούν σε μεγάλο βαθμό κάποια μάλλον μη αναμενόμενα μαγνητικά χαρακτηριστικά.

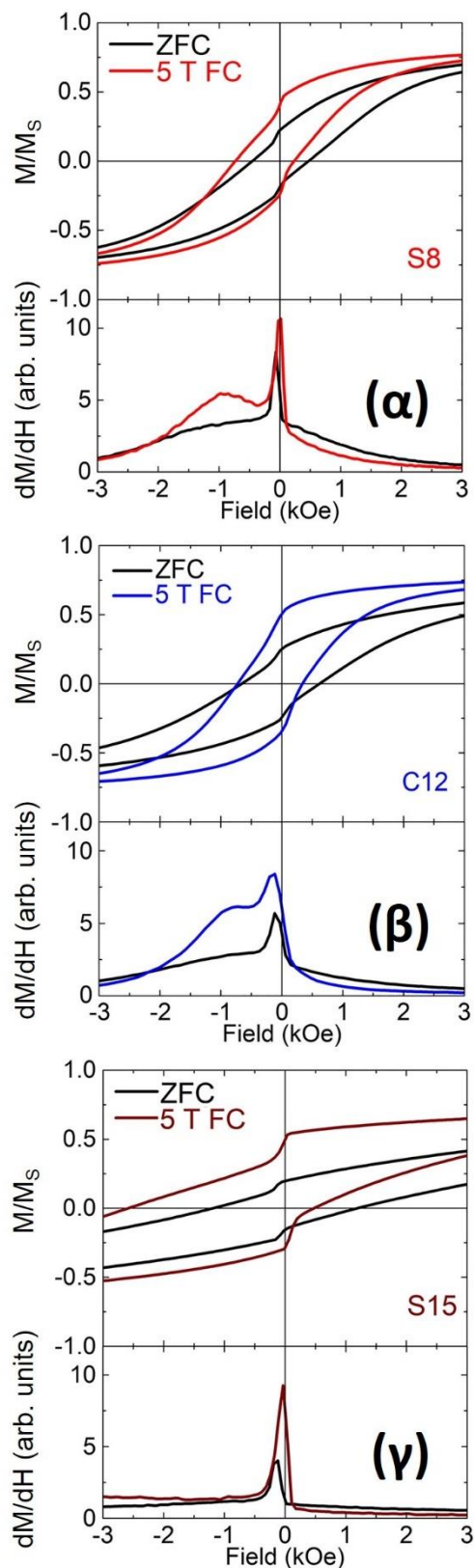
4.1.2. Μαγνητικά φαινόμενα που υποδεικνύουν πιθανές διαταραχές κρυσταλλικής δομής

Από μαγνητικές μελέτες που έγιναν σε επιλεγμένα δείγματα, ώστε να ολοκληρωθεί η εικόνα σχετικά με τα μαγνητικά φαινόμενα που εμφανίζουν σωματίδια διαφορετικών μορφολογιών και μεγεθών, προκύπτουν κάποια συμπεράσματα, σύμφωνα με τα οποία η συμπεριφορά των σωματιδίων διαφοροποιείται ανάλογα με το μέγεθος (σωματίδια μέσου μεγέθους 8 – 13 nm εμφανίζουν συστηματικά διαφορετική -και συχνά μη αναμενόμενη συμπεριφορά- από μεγαλύτερα σωματίδια > 15 nm), αλλά και το σχήμα (σφαιρικά - κυβικά).¹ Καταρχάς τα μικρά σωματίδια S8 και C12, εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά με θερμοκρασίες μπλοκαρίσματος T_B ανάλογες του μεγέθους και πάντως αρκετά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου (119.4 K και 197.6 K αντίστοιχα), κάτι που αναμένεται από το μικρό τους μέγεθος και την μονοφασική τους φύση (πλήρως οξειδωμένα – Fe₃O₄). Η μαγνητική επιδεκτικότητα σε αυτά τα σωματίδια αυξάνει με αύξηση του όγκου του σωματιδίου (βλ. α→β στην **Εικόνα 4.3**). Στα μεγαλύτερα σωματίδια ανιχνεύεται μία πολύ μικρή ανωμαλία περί τους

120 K και άλλη μία λίγο χαμηλότερα από τους 200 K για το S15 και αρκετά υψηλότερα για το C18, που μπορούν να αντιστοιχιστούν στην μετάβαση Verwey (T_V) και Néel (T_N) αντίστοιχα, εξαιτίας του μαγνητίτη στην πρώτη περίπτωση και του αντισιδηρομαγνητικού βουσίτη στη δεύτερη. Οι μεταβολές αυτές εμφανίζονται πιο ξεκάθαρα συνήθως σε σωματίδια > 20 nm. Η T_V παρόλα αυτά εμφανίζεται σχεδόν στην αναμενόμενη θεωρητική τιμή για bulk υλικά (~ 125 K). Η T_N για το S15 εμφανίζεται και αυτή γύρω από την αναμενόμενη τιμή για bulk FeO (~ 198 K) (Εικόνα 4.3 γ), ενώ περιέργως για το δείγμα C18 εμφανίζει μια πολύ σημαντική μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές (δ), αν δεχτούμε πως πράγματι αυτές οι ανωμαλίες συσχετίζονται με τις προαναφερθείσες μεταβάσεις.



Εικόνα 4.3 Διαγράμματα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας, μετρούμενης κατά τη θέρμανση έπειτα από ψύξη χωρίς πεδίο (ZFC - συμπαγής γραμμή) και έπειτα από ψύξη υπό πεδίο (FC - διακεκομμένη γραμμή). Η κίτρινη και πράσινη διακεκομμένη γραμμή στο δείγμα S15 (γ) και C18 (δ) υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες των πιθανών μεταβάσεων Verwey (T_V) για τον μαγνητίτη και Néel (T_N) για τον βουσίτη αντίστοιχα.



Εικόνα 4. 4 Τμήματα των κανονικοποιημένων βρόχων υστέρησης στους 5 K που ελήφθησαν και πάλι έπειτα από ψύξη χωρίς πεδίο (ZFC) και με πεδίο 5 T (FC) για τα δείγματα S8 (α), C12 (β) και S15 (γ). Τα αντίστοιχα πλαίσια κάτω από τους βρόχους αποτυπώνουν τις παραγωγούς dM/dH που υποδεικνύουν μη ομαλή αντιστροφή της μαγνήτισης.

Τα μεγάλα σωματίδια (S15, C18) παρουσιάζουν μικρότερη μαγνητική επιδεκτικότητα από τα μικρά (S8, C12), ενδεικτικό της συνεισφοράς της AFM φάσης του Fe_{1-x}O. Κατά τη χρονική στιγμή της μέτρησης των μαγνητικών ιδιοτήτων, όπως αυτές απεικονίζονται στην **Εικόνα 4.3** τα μεγαλύτερα σωματίδια, τόσο το σφαιρικό S15 όσο και το κυβικό C18 εμφανίζουν χαρακτηριστικά core@shell δομής, που δυστυχώς όμως το C18 λόγω ατυχούς έκθεσής του στην ατμόσφαιρα, απώλεσε. Γι' αυτό δεν επιχειρείται συσχέτιση της δομής του C18 με τις μαγνητικές ιδιότητες, καθώς δομή και μαγνητισμός όπως μετρήθηκαν αντιστοιχούν σε διαφορετική φάση εξέλιξης του σωματιδίου. Η εικόνα των βρόχων υστέρηση (Εικόνα 4. 4) υποδεικνύει μη ομαλή αντιστροφή της μαγνήτισης M . Πεδίο ανταλλαγής (exchange bias - H_{EB}) που εν γένει σχετίζεται με την ύπαρξη διεπιφανειών, κάνει την εμφάνισή του για όλα τα δείγματα, ακόμα και τα μίας φάσης (**Εικόνα 4. 4** α,β). Αυτό υποδεικνύει μάλλον αλληλεπιδράσεις σύζευξης-ανταλλαγής μέσα σε αυτά τα σωματίδια, που οφείλονται σε διαφορετικά είδη διεπιφανειών, σε σχέση με μια τυπική διεπιφάνεια AFM/FiM, όπως αυτή που κατά κύριο λόγο προκαλεί την ευρεία οριζόντια μετατόπιση του βρόχου του διφασικού σωματιδίου core@shell (**Εικόνα 4. 4** γ). Επιπροσθέτως όλα τα δείγματα εμφανίζουν μία ασυνέχεια της μαγνήτισης κοντά σε μηδενικά εφαρμοζόμενα πεδία, που αποτυπώνεται στους βρόχους σαν αντιστροφή της μαγνήτισης με την μορφή σκαλοπατιού. Ο ρυθμός μεταβολής της μαγνήτισης μάλιστα ως προς το πεδίο, όπως εκφράζεται από την παράγωγο dM/dH στα αντίστοιχα πλαίσια κάτω από τους βρόχους στην **Εικόνα 4. 4** και συγκεκριμένα τα ξεχωριστά διακριτά μέγιστα των καμπυλών dM/dH (δύο διαφορετικά πεδία αντιστροφής της μαγνήτισης), υποδηλώνουν ανομοιογενή μαγνητική συμπεριφορά που προκαλείται από συνυπάρχουσες μαγνητικές συνιστώσες με αντιτιθέμενα συνεκτικά πεδία H_C . Από τη στιγμή που έχουμε στενές κατανομές μεγεθών γι' αυτά τα δείγματα, αυτό ίσως να οφείλεται σε διαφοροποίηση της σύστασης², υπό την έννοια τοπικής διαφοροποίησης λόγω κρυσταλλικών ατελειών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η οξειδωση του FeO προς Fe₃O₄ με τον μηχανισμό που έχει περιγραφεί, προκαλεί σε βάθος χρόνου δομικές αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του υλικού που επηρεάζουν την μαγνητική του απόκριση,

οι οποίες είναι εμφανείς στις αντίστοιχες μετρήσεις. Για παράδειγμα σωματίδιο που βρισκόταν στο όριο για την διατήρηση της core/shell δομής (13 nm) μετρήθηκε μέσα σε διάστημα κάποιων εβδομάδων μετά την παρασκευή και έπειτα ξαναμετρήθηκε μετά την πάροδο ενός έτους, οπότε και εμφάνισε αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας, αύξηση της θερμοκρασίας T_B, ενώ αξιοσημείωτη ήταν και η εμφάνιση ανωμαλίας στην θερμοκρασιακή περιοχή 5 – 50 K, αντίστοιχη με αυτή που φαίνεται στην **Εικόνα 4.3** (α), που αποδίδεται σε επιφανειακή διαταραχή των σπιν, φαινόμενο που φαίνεται να συνδέεται με τις ατέλειες στη δομή και να ενισχύεται από την οξειδωση, ειδικά σε μικρά σωματίδια που ο λόγος επιφανείας/όγκου είναι αυξημένος (βλ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.1).

Τα σφαιρικά εν γένει εμφανίζουν αρκετά μικρότερες τιμές μαγνήτισης κορεσμού σε σχέση με αντίστοιχα κυβικά και σίγουρα μικρότερες από την τιμή για δείγματα bulk μαγνητίτη, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με μελέτες αντίστοιχων φερριτών που εμφανίζουν καλή κρυσταλλικότητα και οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε περισσότερες δομικές ατέλειες συγκριτικά με τα κυβικά.³ Ταυτόχρονα εμφανίζουν αυξημένες τιμές συνεκτικού πεδίου σε σχέση με τα κυβικά, γεγονός που είναι σύμφωνο με τη βιβλιογραφία και αποδίδεται στη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος σπιν, τα οποία λόγω της καμπυλότητας της επιφάνειας αδυνατούν να προσανατολιστούν πλήρως, σχηματίζοντας έτσι ένα επιπλέον κέλυφος στο σωματίδιο που επηρεάζει την μαγνήτιση.⁴ Το κέλυφος αυτό υπολογίστηκε στο 15% της συνολικής διαμέτρου για την περίπτωση του σφαιρικού S8 και στο 7% στην περίπτωση του κυβικού C12 με βάση την εξίσωση

$$M_S = M_0 \left(1 - \frac{2d}{D}\right)^3 \quad (1)$$

Όπου M_0 η μαγνήτιση κορεσμού του συμπαγούς μαγνητίτη (90 emu/g), d το πάχος του κελύφους των διαταραγμένων μαγνητικών ροπών και D το μέγεθος του νανοκρυστάλλου.^{5,6}

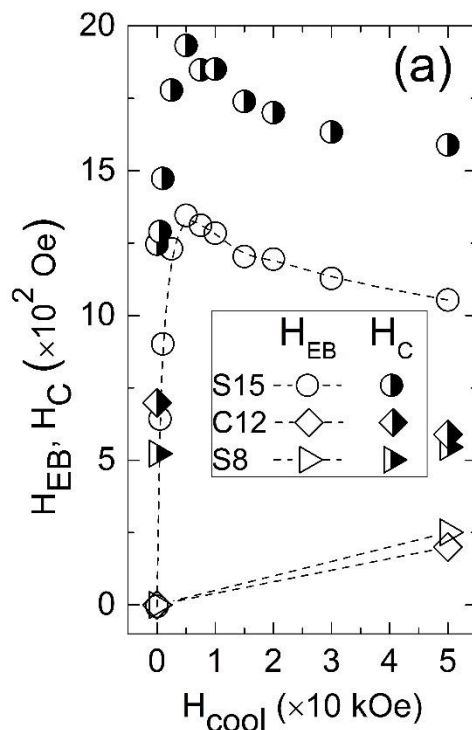
Στα σφαιρικά core@shell σωματίδια όπως το S15 τα φαινόμενα αυτά ενισχύονται λόγω της ύπαρξης της αντισιδηρομαγνητικής φάσης (Fe_{1-x}O). Ένα

άλλο στοιχείο που υποδεικνύει δομικές ατέλειες, προκύπτει από τον υπολογισμό της σταθεράς αποτελεσματικής ανισοτροπίας (effective anisotropy constant) από τον τύπο

$$K_{eff} = \frac{25 \cdot k_B \cdot T_B}{V} \quad (2)$$

Όπου $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ η σταθερά του Boltzmann, T_B η θερμοκρασία μπλοκαρίσματος και V ο όγκος του νανοκρυστάλλου.⁴ Ο τύπος αυτός δίνει μεγαλύτερες τιμές για τα σφαιρικά σωματίδια συγκριτικά με κυβικά αντίστοιχου μεγέθους, οι οποίες έχουν μια αυξητική τάση καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει. (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.2)

Πολύ ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι ακόμα και τα μικρά σωματίδια που αποτελούνται από μία κρυσταλλική φάση και δεν έχουν εσωτερικές διεπιφάνειες σιδηριμαγνήτη – αντισιδηρομαγνήτη, εμφανίζουν φαινόμενα πόλωσης λόγω ανταλλαγής (exchange bias) (βλ. **Εικόνα 4. 4** & **Εικόνα 4. 5**). Μία πιθανή εξήγηση γι' αυτό είναι ότι οι ατέλειες κρυσταλλικής δομής λειτουργούν ως πυρήνες για τη δημιουργία νησίδων μη αντισταθμισμένων μαγνητικών ροπών (uncompensated spins) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του μαγνητίτη οι οποίες συζεύγνυνται μέσω πόλωσης ανταλλαγής με το σιδηριμαγνητικό μέρος της κρυσταλλικής δομής. Σε αυτή την περίπτωση και πάλι τα σφαιρικά εμφανίζουν πιο έντονο το φαινόμενο, ενώ χαρακτηριστικό είναι ότι η μεγαλύτερη πόλωση λόγω ανταλλαγής μετράται στο σφαιρικό σωματίδιο τύπου πυρήνα κελύφους, όπου τόσο οι εσωτερικές δομικές ατέλειες όσο και η AFM/FiM διεπιφάνεια εμφανίζουν φαινόμενα σύζευξης/ ανταλλαγής. Exchange bias σε μονοφασικά σωματίδια έχει αναφερθεί ξανά στην βιβλιογραφία και έχει αποδοθεί πιθανώς στον σχηματισμό αντιφασικών ορίων (Antiphase Boundaries - APB), ενώ γενικά η εμφάνιση ποικίλων και διαφοροποιημένων, σε σχέση με τα αναμενόμενα, μαγνητικών φαινομένων δεν είναι κάτι καινούριο για τα εν λόγω συστήματα.⁷



Εικόνα 4. 5 Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} :ανοιχτά σύμβολα – διακεκομμένες γραμμές) και συνεκτικού πεδίου (H_C : μισογεμάτα σύμβολα) για το σφαιρικό core@shell δείγμα S15, το σφαιρικό δείγμα S8 και το κυβικό C12 έπειτα από βρόχους υστέρησης στους 5 K με πρωτόκολλα ψύξης υπό πεδίο (FC) για διαδοχικά αυξανόμενα πεδία ψύξης.

Πίνακας 4. 1 Μαγνητικές ποσότητες που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν για τα δύο σφαιρικά δείγματα S8, S12 και τα δύο κυβικά C12 και C18.

Δείγμα	Μέγεθος (nm)	T_B (K)	M_s (emu/g), 300K	H_C (Oe), 300K	M_s (emu/g), 5K	H_C (Oe), 5K	M_s (emu/g), FC curve, 5K	H_C (Oe), FC curve, 5K	H_{EB} (Oe)
S8	8.1	119	32.3	101	37.3	523	37.8	545	251
C12	12.3	198	58.4	86	62.5	698	62.8	589	200
S15	15.4	218	30	177	32.5	1246	33	1589	1050
C18	17.7	277	22.7	145	23.5	1184	23.5	1368	725

4.1.3. Δομικός χαρακτηρισμός νανοκρυστάλλων και αποκλίσεις από την ιδανική δομή

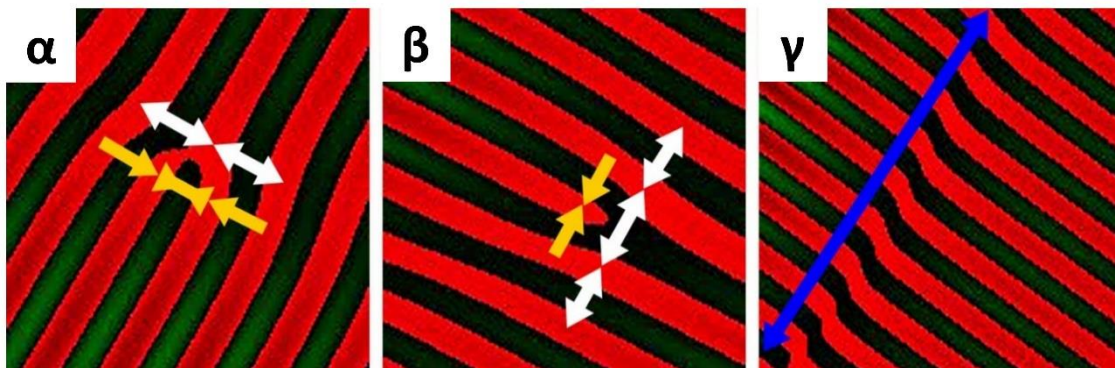
Η προαναφερθείσα μαγνητική ανάλυση λοιπόν, παρουσιάζει μία μη αναμενόμενη συμπεριφορά σε κάποιες περιπτώσεις, η οποία σε έναν βαθμό οφείλεται στη μορφολογία των σωματιδίων, αλλά υποδεικνύει και πιθανές κρυσταλλικές ατέλειες. Οι διαταραχές στη δομή φαίνεται να είναι εντονότερες στα σφαιρικά σωματίδια, ενώ συνδέονται και με το μέγεθος αφού τα σωματίδια που έχουν οξειδωθεί πλήρως σε όλον τον όγκο τους, παρουσιάζουν εντονότερα τα σχετικά φαινόμενα. Αυτό είναι μια ένδειξη ότι οι δομικές διαταραχές σχετίζονται με τη διαδικασία της οξειδωσης. Όλα αυτά, κάνουν επιτακτική μια ενδελεχή μελέτη της δομής των σωματιδίων, τόσο με μέσα άμεσα διαθέσιμα στην καθημερινή εργαστηριακή ρουτίνα, όσο και με περισσότερο εξεζητημένες τεχνικές.

4.1.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Ανάλυσης (HRTEM): FFT και GPA

Η καθιερωμένη παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, εκτός από την πιστοποίηση της επιτυχίας μιας σύνθεσης, της μορφολογίας των σωματιδίων του δείγματος και της εξαγωγής του μέσου μεγέθους αυτών μέσω στατιστικής ανάλυσης, μας δίνει και επιπλέον εργαλεία για τον χαρακτηρισμό της δομής, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM). Με την παρατήρηση TEM μεμονωμένων σωματιδίων σε υψηλή ανάλυση και με τη βοήθεια τεχνικών και αλγορίθμων που μας δίνουν τη δυνατότητα παραγωγής εικόνων από τα μοτίβα περίθλασης σε αντίστροφο χώρο, που είναι αντιπροσωπευτικές των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος σε ευθύ χώρο (inverse FFT), μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα και για την κρυσταλλική δομή, ειδικά αν αυτά συνδυαστούν και με άλλες τεχνικές.

Σε αυτές τις εικόνες απεικονίζονται με ψευδοχρωματικό κώδικα τα πιθανά κρυσταλλικά επίπεδα (κόκκινο χρώμα) και ο ενδιάμεσος των επιπέδων αυτών κενός χώρος (σκούρο πράσινο χρώμα), ώστε να γίνονται τελικά εύκολα αντιληπτές οι σχετικές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής και πιο συγκεκριμένα διαταραχές

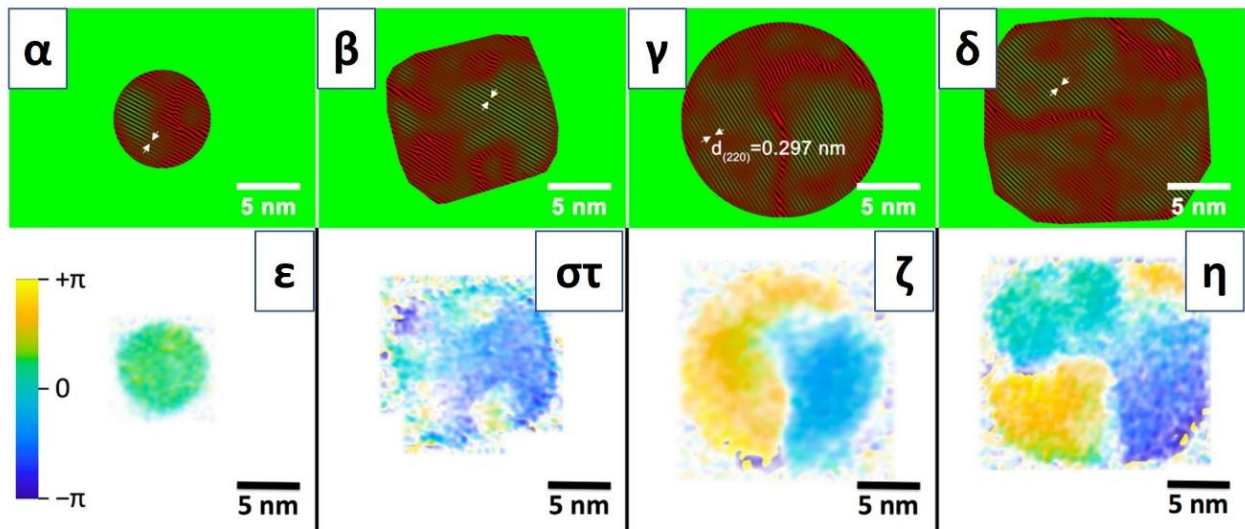
ακμής και ελικοειδείς διαταραχές (βλ. ενδεικτικά **Εικόνα 4.6**). Οι σημειακές ατέλειες, όπως για παράδειγμα οι κενές πλεγματικές θέσεις, δεν είναι δυνατόν να εντοπιστούν με αυτή την μέθοδο, αντίθετα θα γίνει εκτενής συζήτηση επί του θέματος στο κομμάτι της τεχνικής x-PDF που θα ακολουθήσει.



Εικόνα 4.6 Επιλεγμένες ενδεικτικές ατέλειες των υπό μελέτη δειγμάτων, κατά την παρατήρηση της οικογένειας επιπέδων (220) του μαγνητίτη με την τεχνική IFFT. Διακρίνονται διαταραχές ακμής (α & β) και τύπου κοχλία (γ), όπως αποτυπώνονται με ψευδοχρωματικό κώδικα (βλ. κείμενο). Με λευκά βέλη υποδεικνύονται οι εφελκυστικές και με κίτρινα οι συμπιεστικές τάσεις που συνοδεύουν συνήθως τέτοιου είδους διαταραχές.

Κατά την ανάλυση αυτή, μπορεί να γίνει επιλογή των απεικονιζόμενων οικογενειών επιπέδων (hkl). Τα επίπεδα (400) του σπινελίου ή (200) του βουσίτη (δεν είναι δυνατή η διάκριση στην περίπτωση των σωματιδίων τύπου πυρήνα/κελύφους) δεν φαίνεται να εμφανίζουν για τα υπό μελέτη σωματίδια ιδιαίτερες παραμορφώσεις. Αντιθέτως η οικογένεια επιπέδων (220) που σχετίζεται με τα τετραεδρικά διατεταγμένα κατιόντα σιδήρου στο σπινέλιο, έχουν εμφανείς διαταραχές. Τα διάφορα είδη διαταραχών ή ατελειών συχνά συνυπάρχουν σε τμήματα του κρυστάλλου ή η ύπαρξη μιας ατέλειας κινητοποιεί τον μηχανισμό δημιουργίας μιας άλλου είδους ατέλειας. Οι διαταραχές ακμής αφορούν ουσιαστικά την παρεμβολή ενός ημιεπιπέδου ατόμων στο πλέγμα. Η ακμή του ημιεπιπέδου αυτού σηματοδοτεί τη γραμμή διαταραχής ακμής. Η εντοπισμένη παραμόρφωση του κρυστάλλου γύρω από τη γραμμή ακμής έγκειται στο γεγονός ότι τα άτομα που βρίσκονται από την μεριά της γραμμής διαταραχής όπου παρεμβάλλεται το ημιεπίπεδο, συμπιέζονται, ώστε να δημιουργηθεί επιπλέον χώρος γι' αυτό το

ημιεπίπεδο, ενώ τα υπόλοιπα από την αντίθετη μεριά της γραμμής διαταραχής τείνουν να απομακρύνονται σε σχέση με την προβλεπόμενη απόσταση επιπέδων, που είναι $d_{(220)} = 0.297$ nm σε αυτή την περίπτωση. Αυτές οι ελαφρές μετατοπίσεις του κρυσταλλικού πλέγματος από την ιδανική δομή μπορούν να συνεισφέρουν στην ανάπτυξη συμπιεστικών ή εφελκυστικών τάσεων. Οι ελικοειδείς διαταραχές θα μπορούσαν να θεωρηθούν αποτέλεσμα διατμητικών τάσεων, που όταν εφαρμοστούν έχουν ως συνέπεια την ολίσθηση ενός τμήματος του κρυστάλλου σε σχέση με κάποιο άλλο κατά μία ατομική απόσταση. Το μέγεθος και η διεύθυνση της παραμόρφωσης του πλέγματος που συνδέεται με κάποια από τις παραπάνω διαταραχές, εκφράζεται με το διάνυσμα Burgers b . Ένας τρόπος κατά προσέγγιση εκτίμησης του διανύσματος αυτού ή των τάσεων που αναπτύσσονται εξαιτίας μιας διαταραχής για την περίπτωση των διαταραχών ακμής, είναι η μέτρηση με κατάλληλο λογισμικό των αποστάσεων μεταξύ των επιπέδων πριν και μετά τη διαταραχή, ουσιαστικά εγκάρσια προς τη γραμμή διαταραχής σε μία μικρή περιοχή γύρω από αυτή και σε ένα εύρος 3 - 4 επιπέδων.⁸ Αυτή η διαδικασία καθώς και η μέτρηση των συνολικών αντιληπτών διαταραχών στις εικόνες IFFT έγινε για έναν αριθμό λίγων νανοκρυστάλλων, αντιπροσωπευτικών για κάθε δείγμα (S8, S15, C12, C18), σε μια προσπάθεια να γίνει μια στατιστική εκτίμηση των διαταραχών στα επίπεδα (220) που κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι διαταραχές ακμής συνοδεύονται μάλλον από ανάπτυξη κυρίως συμπιεστικών τάσεων όπως είναι αναμενόμενο και ότι τα περισσότερα διαταραγμένα σωματίδια προέρχονται από το δείγμα S8, ακολουθούμενα με διαφορά από το S15, ενώ τα κυβικά C12 και C18 εμφανίζουν παρόμοιο αριθμό διαταραχών παρά την μεταξύ τους διαφορά μεγέθους και σίγουρα σημαντικά μικρότερο από αυτό των σφαιρικών.¹ Λόγω των ιδιαίτερων απαιτήσεων αυτή της χρονοβόρας διαδικασίας, προφανώς και δεν μπορεί να μελετηθεί ένα στατιστικά αποδεκτό δείγμα σωματιδίων, όπως π.χ. κατά την εκτίμηση του μέσου μεγέθους αυτών και σε κάθε περίπτωση τα συμπεράσματα πρέπει να παρουσιάζονται με επιφύλαξη και να λειτουργούν επικουρικά στα ποσοτικοποιημένα αποτελέσματα από τις λοιπές, περισσότερο αξιόπιστες τεχνικές.



Εικόνα 4.7 Αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις των επιπέδων (220)_{Spinel} σε πραγματικό χώρο χρησιμοποιώντας ψευδοχρωματικό κώδικα για τα δείγματα S8 (α), C12 (β), S15 (γ), C18 (δ) χρησιμοποιώντας την μέθοδο IFFT. Οι αντίστοιχες εικόνες που αποτυπώνουν τις τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των επιπέδων της οικογενείας (220), εφαρμόζοντας την μέθοδο GPA (ε-η).

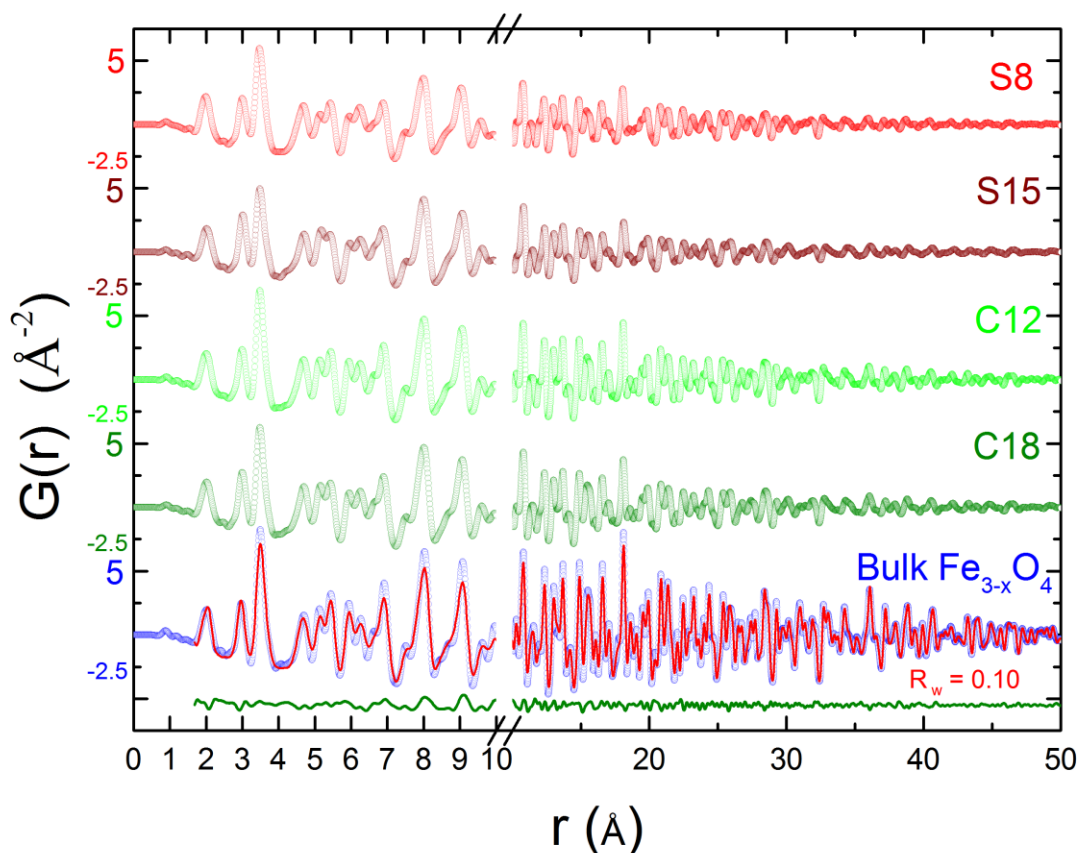
Μια πιο συνολική εκτίμηση των τάσεων που αναπτύσσονται σε έναν νανοκρύσταλλο δίνεται και πάλι από τις εικόνες TEM και την ανάλυση FFT μέσω της τεχνικής Geometric Phase Analysis (GPA) (**Εικόνα 4.7**). Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά στην ανάπτυξη σημαντικών τάσεων όσον αφορά την οικογένεια επιπέδων (220) σε αντίστοιχα συστήματα Core/Shell, η οποία μάλιστα συνδέεται με τη διαδικασία οξείδωσης από διαφασικά κρυσταλλικά συστήματα FeO/Fe₃O₄ σε σωματίδια μίας κρυσταλλικής φάσης Fe₃O₄.⁹

Στη δική μας περίπτωση, τα μεγαλύτερα, δύο φάσεων σωματίδια (S15, C18) εμφανίζουν μεγάλες διακριτές και εσωτερικά ομοιόμορφες περιοχές όπου επικρατούν κυρίως είτε συμπιεστικές είτε εφελκυστικές τάσεις και θα μπορούσε να πει κανείς ότι υποδεικνύουν την ύπαρξη διεπιφανειών. Για την περίπτωση των core@shell σωματιδίων, οφείλονται πιθανώς στις τάσεις που επάγει ο πυρήνας FeO στο κέλυφος Fe₃O₄, λόγω της αναντιστοιχίας των σταθερών πλέγματος.

Το διπλάσιο της σταθεράς πλέγματος του βουσίτη είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από την σταθερά πλέγματος του μαγνητίτη, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται τάσεις σε αυτά τα συστήματα και συγκεκριμένα συμπιεστικές τάσεις στον πυρήνα προκαλούμενες από το κέλυφος και εφελκυστικές τάσεις στο κέλυφος, προκαλούμενες από τον πυρήνα, ιδίως κοντά στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων, οι οποίες τείνουν να χαλαρώνουν καθώς απομακρυνόμαστε από την διεπιφάνεια προς το εξωτερικό του σωματιδίου και η μέση δομή ανακτά την φυσιολογική της διάταξη. Ίσως μάλιστα αυτές οι συμπιεστικές τάσεις στον ασταθή υπό κανονικές συνθήκες πυρήνα, βοηθούν στη διατήρησή του. Στο σωματίδιο C12, που ακολούθησε μία σχετικά αργή διαδικασία οξειδωσης από αρχικά core/shell σε πλήρως οξειδωμένο σωματίδιο, παρατηρείται ένα περισσότερο τυχαίο μοτίβο τάσεων σε όλο τον όγκο του, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, που μάλλον επιβεβαιώνει το συσχετισμό οξειδωσης – ανάπτυξης τάσεων. Τέλος το μικρό σφαιρικό S8, εμφανίζει μία μάλλον ομοιογενή κατανομή ελαφρώς συμπιεστικών τάσεων, παρά την απουσία πυρήνα FeO, οι οποίες πιθανόν να οφείλονται στην ισχυρά διαταραγμένη κρυσταλλική δομή του, όπως θα δούμε εν συνεχεία, ενώ δεν είναι εν γένει ασυνήθιστες σε τέτοιου είδους νανοκρυσταλλικά συστήματα.

4.1.3.2. Σκέδαση Ακτίνων-X σε Σύγχροτρο και Ανάλυση Pair Distribution Function (x-PDF)

Με την τεχνική PDF μας δόθηκε η δυνατότητα να συλλέξουμε δομικές πληροφορίες αντιπροσωπευτικές του συνόλου του κάθε δείγματος, σε αντίθεση με την ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής ανάλυσης που εστιάζει σε μεμονωμένα σωματίδια. Επίσης μπορέσαμε να πάμε ένα βήμα παραπέρα την ανάλυση, καθώς



Εικόνα 4.8 Πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν με την τεχνική PDF στους 80 K για τα υπό μελέτη δείγματα ναοκρυστάλλων και επιπλέον δείγμα αναφοράς συμπαγούς μαγνητίτη, για ακτινικές διατομικές αποστάσεις έως 50 Å, στους 80 K. Με διαδοχικά σημεία (ανοιχτές τελείες) απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα για όλα τα δείγματα, ενώ στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς Bulk Fe_{3-x}O₄, αποτυπώνεται με κόκκινη γραμμή η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά σημεία και με πράσινη η αντίστοιχη διαφορά πειράματος - μοντέλου.

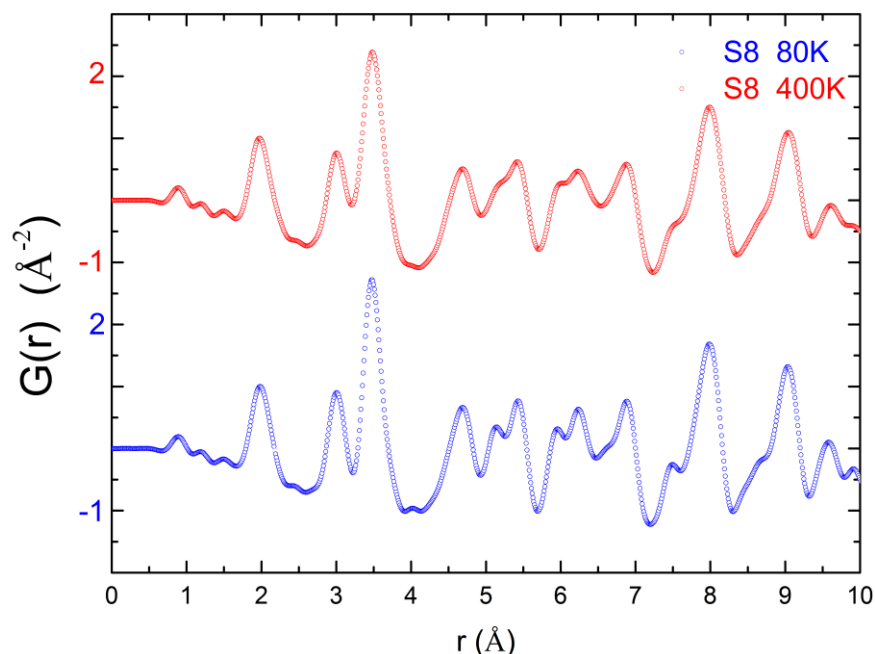
εντοπίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν σε ένα βαθμό, αποκλίσεις από την ιδανική δομή σε ατομικό επίπεδο, που σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες τεχνικές συμπλήρωσαν την εικόνα.

Τα δείγματα S8, C12, S15, C18 μετρήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών 80 – 400 K, ενώ ελήφθησαν δεδομένα σε επιλεγμένο εύρος θερμοκρασιών και για ένα δείγμα αναφοράς συμπαγούς μαγνητίτη. Λόγω της σχετικά χαμηλής διακριτικής ικανότητας (Q-space resolution) της πειραματικής διάταξης, η μελέτη εστιάζει κυρίως στην περιοχή διατομικών αποστάσεων $r = 1 - 10 \text{ \AA}$, καθώς σε μεγαλύτερες αποστάσεις τα δεδομένα δεν μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα.

Εκτός όμως από τους περιορισμούς της οργανολογίας αυτής καθαυτής, στους ναοκρυστάλλους, λόγω της ιδιαίτερης φύσης τους, απουσιάζει η κρυσταλλική τάξη μακράς εμβέλειας, με αποτέλεσμα το σήμα να φθίνει πιο έντονα σε σχέση με τα κλασικά κρυσταλλικά υλικά σε μεγαλύτερες αποστάσεις r , ενώ οι κορυφές είναι χαμηλότερης έντασης και πιο διευρυμένες. Αυτό γίνεται εμφανές στην **Εικόνα 4.8**, συγκρίνοντας τα δεδομένα που ελήφθησαν για τα δείγματα S8, S15, C12, C18 με αυτά του bulk Fe₃O₄. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι η ένταση του σήματος φθίνει ταχύτερα και με παρόμοιο τρόπο για τα σφαιρικά δείγματα S8, S15 συγκριτικά με τα κυβικά C12, C18. Το γεγονός αυτό αποτελεί άλλη μία ένδειξη καλύτερης κρυσταλλικής τάξης στα κυβικά, ως αποτέλεσμα των λιγότερων δομικών ατελειών σε αυτά, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με την προηγηθείσα ανάλυση. Για να γίνει η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με το λογισμικό PDFgui, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο του κανονικού, κυβικού σπινελίου, που στην περίπτωση του μαγνητίτη είναι $(Fe^{3+})_8[Fe^{3+}, Fe^{2+}]_{16}O_{32}$. Ο τύπος αυτός αντιπροσωπεύει τη διάταξη ατόμων σε μία μοναδιαία κυψελίδα του μαγνητίτη και χρησιμοποιείται ως βάση για την προσαρμογή των δεδομένων. Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της σχεδόν ίδιας ηλεκτρονιακής κατανομής των ιόντων Fe³⁺ και Fe²⁺ (διαφέρουν μόνο κατά 1 ηλεκτρόνιο), οι ατομικοί παράγοντες σκέδασης (atomic scattering factors) είναι σχεδόν ίδιοι, με αποτέλεσμα η τεχνική να μην μπορεί να διακρίνει ουσιαστικά τα δύο ιόντα. Πρακτικά ο τύπος που χρησιμοποιεί το μοντέλο είναι $(Fe)_8[Fe]_{16}O_{32}$ με την μόνη διάκριση να αφορά τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις που συμβολίζονται με παρένθεση και αγκύλη αντίστοιχα.

Για τους παραπάνω λόγους δεν μπορεί να γίνει διάκριση ούτε του αντίστροφου σπινελίου και εκτίμηση του βαθμού αντιστροφής. Για τους λόγους που προαναφέρθησαν, το μοντέλο μας δυσκολεύεται στην προσαρμογή των δεδομένων για αποστάσεις $r > 10 \text{ \AA}$, όπου τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της προσαρμογής χειροτερεύουν, ενώ ουσιαστικά αποτυγχάνει τελείως όταν το εύρος αποστάσεων που χρησιμοποιείται μεγαλώνει αρκετά. Ακολουθήθηκε κατά κανόνα μια συντηρητική προσέγγιση, ξεκινώντας από το απλούστερο δυνατό μοντέλο μίας φάσης κλασικού κυβικού σπινελίου. Τα άτομα Fe και O τοποθετήθηκαν στις θέσεις που προβλέπονται από το μοντέλο αυτό,¹⁰ οι οποίες και θεωρήθηκαν καταρχάς σταθερές (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.3). Οι παράγοντες που έχουν να κάνουν με τις θερμικές δονήσεις των ατόμων (temperature factors U_{ij}) δεν ελήφθησαν υπόψη και οι μόνες παράμετροι που αφέθησαν ελεύθερες να υπολογιστούν από το μοντέλο, εισάγοντας ως αρχικές τιμές τις προβλεπόμενες από το κυβικό σπινέλιο, ήταν αυτές που αφορούν τις διαστάσεις τις μοναδιαίας κυψελίδας a , b και c . Ως επιπλέον παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν και κάποιες απαραίτητες για την πραγματοποίηση του υπολογισμού, που σχετίζονται με τον ρυθμό απόσβεσης της έντασης του σήματος συναρτήσει της απόστασης r , την προσαρμογή της κλίμακας των πειραματικών δεδομένων και το μέγεθος των κρυσταλλινών, δηλ. ουσιαστικά το μέγεθος των σωματιδίων στην περίπτωση μας (Qdamp, Scale Factor, spdiameter με βάση το συμβολισμό του λογισμικού PDFgui). Στις αρχικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα τόσο σε θερμοκρασία δωματίου (300 K) ή και μέχρι τους 400 K, όσο και στους 80 K.

Στους 80 K λόγω του περιορισμού των θερμικών δονήσεων, οι κορυφές είναι περισσότερο οξείες και ευδιάκριτες, με αποτέλεσμα τα μοντέλα μας να δίνουν συνήθως καλύτερα αποτελέσματα (**Εικόνα 4.9**). Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα αναφοράς του μαγνητίτη, το οποίο σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μια πολύ μικρή επιδείνωση της προσαρμογής, πιθανότατα οφειλόμενη στην μετάβαση Verwey (~ 120 K) και στην συνεπαγόμενη μείωση συμμετρίας, που η διακριτική ικανότητα της χρησιμοποιούμενης τεχνικής δεν μας επιτρέπει να μοντελοποιήσουμε.



Εικόνα 4.9 Πειραματικά δεδομένα για το δείγμα νανοκρυστάλλων S8, που ελήφθησαν στους 80 K (μπλε σημεία) και στους 400 K (κόκκινα σημεία). Δεν παρατηρείται καμία απολύτως δομική διαφοροποίηση που να εκφράζεται με μετατοπίσεις, αυξομειώσεις ή εν γένει μεταβολές της σχετικής έντασης των κορυφών, στους 80 K όμως η δομή «παγώνει» και έτσι οι κορυφές ξεχωρίζουν καλύτερα. Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται για όλα τα υπό μελέτη δείγματα.

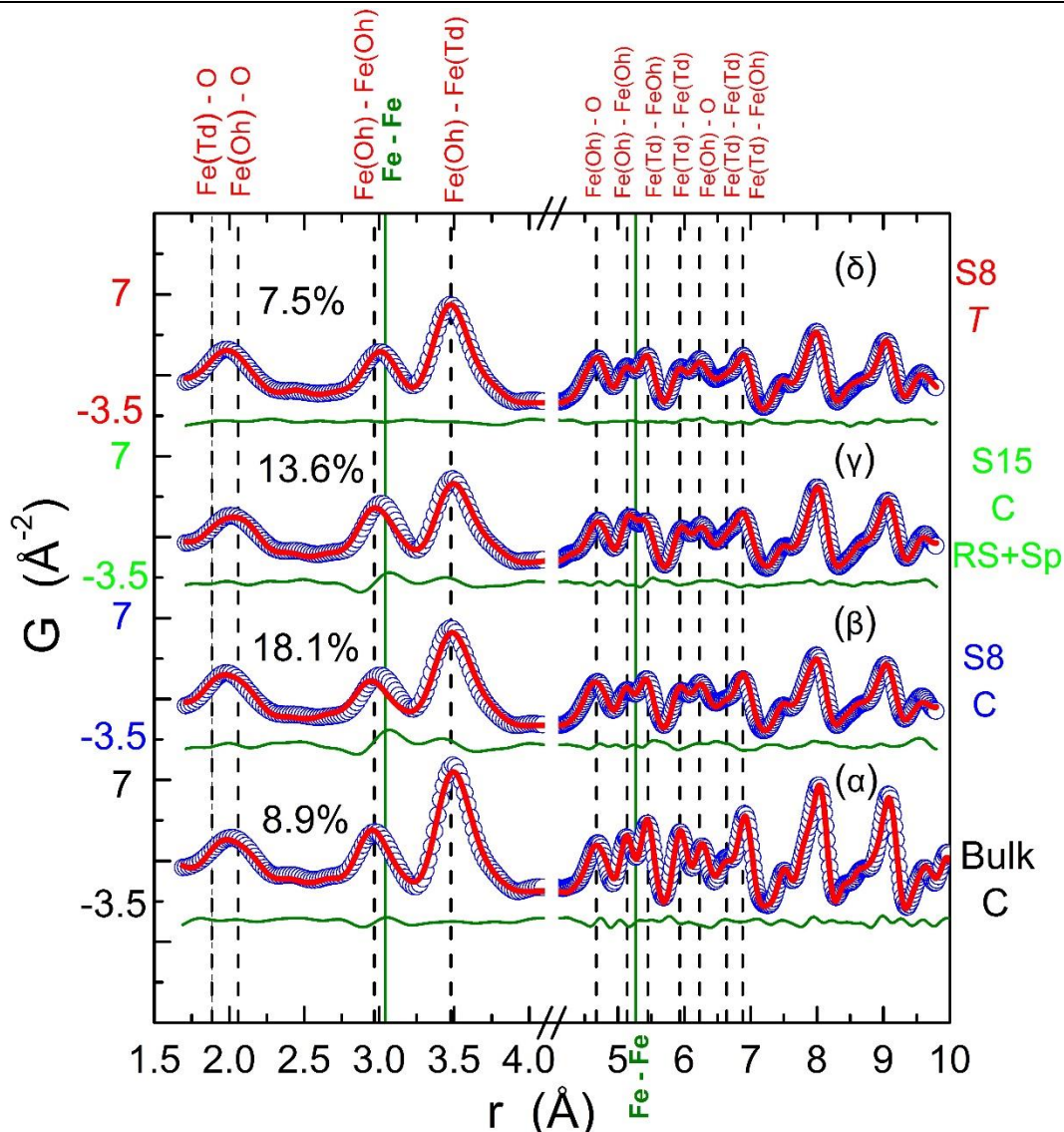
Όσο προχωρούσε η διαδικασία, κλειδώνονταν όσες μεταβλητές θεωρήθηκε απαραίτητο, στις τιμές που υπολογίστηκαν από το λογισμικό και αφήνονταν ελεύθερες ή εισάγονταν νέες μεταβλητές που έκαναν το μοντέλο λίγο πιο σύνθετο, αλλά και πιο αποτελεσματικό, όπως λ.χ. μετατοπίσεις ατόμων από τις ιδανικές τους θέσεις, θερμικές δονήσεις κλπ. Ιδιαίτερη προσοχή δινόταν ώστε να μην αφήνονται ανεξέλεγκτες μεταβλητές που παρουσιάζουν συσχέτιση μεταξύ τους, ειδικά όταν στη συνέχεια απαιτήθηκε ο υπολογισμός της αριθμητικής τιμής κάποιων εξ αυτών με σκοπό την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Να σημειωθεί ότι οι ατομικές δονήσεις θεωρήθηκαν συμμετρικές και ίδιου εύρους για

όμοια άτομα σε παρόμοιο χημικό περιβάλλον. Έτσι υπολογίστηκαν διαφορετικοί ιστροπικοί παράγοντες (isotropic temperature factors U_{ii}) λ.χ. για όλα τα τετραεδρικά άτομα σιδήρου και διαφορετικοί για τα οκταεδρικά. Τα τετραεδρικά διατεταγμένα άτομα θεωρήθηκε δηλαδή ότι δονούνται ιστροπικά και με παρόμοιο τρόπο μεταξύ τους, αλλά με διαφορετικό εύρος από τα οκταεδρικά. Για τα ελαφρύτερα άτομα οξυγόνου δεν εισήχθησαν αντίστοιχες μεταβλητές, διότι ο υπολογισμός τους θεωρήθηκε αναξιόπιστος λόγω μικρότερης ευαισθησίας της τεχνικής και μη απαραίτητος για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Το ίδιο μοντέλο και η ίδια προσέγγιση ακολουθήθηκε και κατά την επεξεργασία των δεδομένων που αφορούσαν τα δύο διφασικά δείγματα νανοκρυστάλλων, τύπου πυρήνα – κελύφους (S15, C18), με μόνη διαφορά την προσθήκη μίας επιπλέον φάσης δομής ορυκτού άλατος, αυτής του βουσίτη. Η σχετική αναλογία των δύο φάσεων υπολογίστηκε μέσω της διαδικασίας προσαρμογής και συγκεκριμένα στην περίπτωση του S15 η φάση του FeO κυμάνθηκε γύρω στο 15%, ανάλογα με τις επιμέρους μικρότερες ή μεγαλύτερες αλλαγές στο μοντέλο και στην περίπτωση του S18 ήταν περί το 10%. Τα νούμερα δίνονται με επιφύλαξη, καθώς η εισαγωγή δεύτερης φάσης δίνει κάποια επιπλέον ελευθερία στο μοντέλο και το αφήνει να αποδώσει ψευδώς κάποιες αποκλίσεις από την ιδανική δομή στην ύπαρξη της επιπλέον φάσης, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Πάντως στην περίπτωση του μεγάλου σφαιρικού δείγματος (S15) η χρήση δεύτερης φάσης είναι απαραίτητη και βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα της προσαρμογής, ενώ στην περίπτωση του μεγάλου κυβικού (C18) δεν κάνει διαφορά, καθώς όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, λόγω εσφαλμένου χειρισμού και ατυχούς έκθεσής του στην ατμόσφαιρα, αυτό μάλλον οξειδώθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά προς Fe₃O₄.

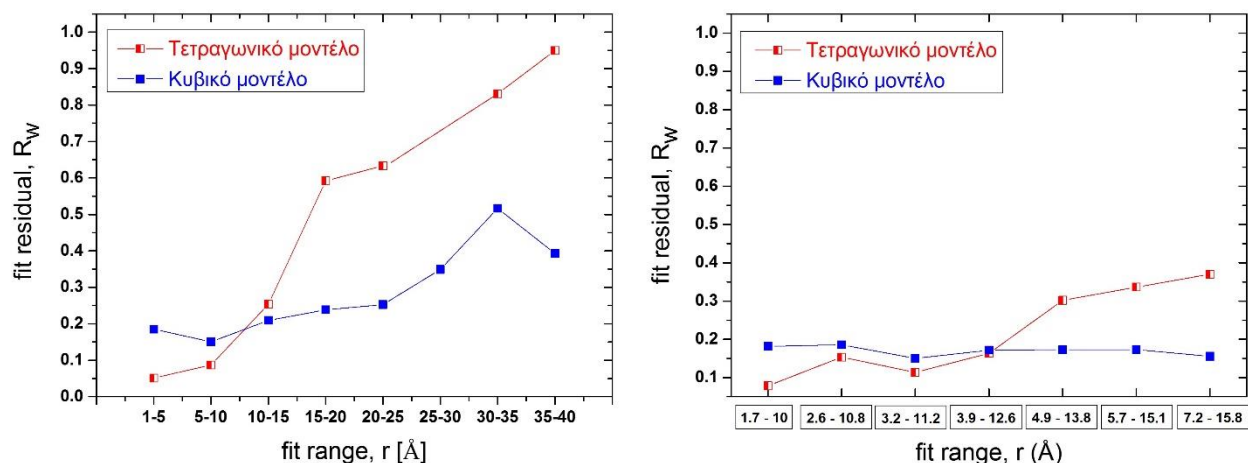
Περίεργως, το μοντέλο αυτό (μονοφασικό ή διφασικό), δεν μπορούσε να περιγράψει απολύτως τα πειραματικά δεδομένα και συγκεκριμένα το πρόβλημα εντοπίστηκε στην κορυφή σε απόσταση $r \sim 3 \text{ \AA}$, στην οποία και αποτύγχανε να προσαρμοστεί συστηματικά, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και για όλα τα δείγματα.

Το πρόβλημα λοιπόν δεν αφορούσε κάποια θερμοκρασιακά σχετιζόμενη μετάβαση και έγινε εμφανές ότι η κρυσταλλική δομή των δειγμάτων παρουσίαζε μία ελαφρά διαφοροποίηση σε σχέση με την ιδανική δομή κυβικού σπινελίου. Η εν λόγω κορυφή αντιστοιχεί στην μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών οκταεδρικά διατεταγμένων ιόντων σιδήρου στη δομή του μαγνητίτη. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι και στη δομή του βουσίτη, η κοντινότερη απόσταση Fe – Fe είναι περί τα 3 Å, θεωρήθηκε ότι η εισαγωγή και δεύτερης φάσης (FeO) στο μοντέλο, ενδεχομένως να βελτιώνει τα αποτελέσματα τόσο στα μεγάλα core/shell σωματίδια όσο και στα μικρότερα που δεν έχουν εμφανή core/shell δομή, θα μπορούσαν όμως να έχουν υπολείμματα δομής FeO. Αν και η προσαρμογή των δεδομένων έδειξε σημαντική βελτίωση, ειδικά στο σωματίδιο S15 με την ξεκάθαρη core@shell δομή, ούτε αυτή η προσέγγιση κατάφερε τελικά να βελτιώσει την κατάσταση και συγκεκριμένα την αναντιστοιχία μοντέλου-δεδομένων στην κορυφή στα 3 Å, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην **Εικόνα 4.10** και την **Εικόνα 4.13 a,b**. Με βάση την προηγούμενη εμπειρία με σύστημα νανοδομημένου συμπλέγματος κρυστάλλων μαγκεμίτη (σπινελίου παρόμοιας δομής με αυτή του μαγνητίτη) που είχε παρασκευαστεί στο Εργαστήριο Κβαντικών Υλικών & Μαγνητισμού του ΙΗΔΛ του ΙΤΕ^{11,12} και του σχετικού υποβιβασμού της συμμετρίας από κυβική σε τετραγωνική (κάτι που αντανακλάται στην σχετική κορυφή στα 3 Å), που είχε φέρει στο φως η δομική ανάλυσή του, επίσης με την τεχνική PDF (βλ.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.4), αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί και εδώ η μοναδιαία κυψελίδα του τετραγωνικού μαγκεμίτη ως βάση για τη δημιουργία ενός νέου μοντέλου και να διερευνηθεί κατά πόσον αυτό βελτιώνει την προσαρμογή. Αν και στη βιβλιογραφία και τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές βάσεις δεδομένων δεν συναντήσαμε σχετική αναφορά για τετραγωνική δομή μαγνητίτη, αυτό το μοντέλο θεωρήθηκε καλή προσέγγιση, μιας και τα δύο οξείδια του σιδήρου έχουν παρόμοια δομή και διαφέρουν μόνο στην στοιχειομετρία.



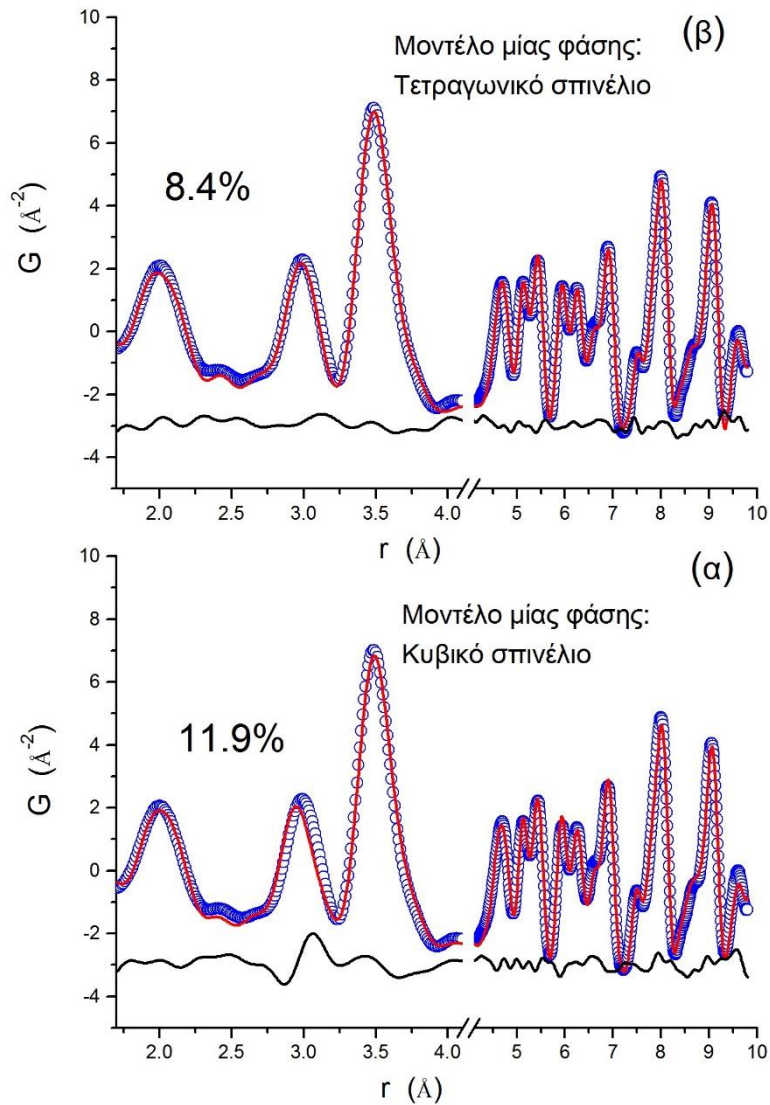
Εικόνα 4.10 Πειραματικά δεδομένα (μπλε σημεία) στους 80 K και η αντίστοιχη προσαρμογή (κόκκινη γραμμή) για (α) το δείγμα αναφοράς με κυβικό μοντέλο, (β) το δείγμα S8 με το ίδιο κυβικό μοντέλο και (γ) το διφασικό δείγμα S15 με κυβικό μοντέλο σπινελίου και προσθήκη δεύτερης φάσης ορυκτού άλατος. Σε καμία από τις περιπτώσεις (β) και (γ) δεν καταφέρνει το μοντέλο να προσεγγίσει τα πειραματικά δεδομένα, όπως στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς. Αυτό επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιηθεί τετραγωνικό μοντέλο, όπως στο (δ) για το δείγμα S8. Οι πράσινες γραμμές δίνουν τη διαφορά μοντέλου – πειραματικών δεδομένων, η ποιότητα της προσαρμογής εκτιμάται από τον παράγοντα R_w που δίνεται για την κάθε περίπτωση εκφρασμένος επί τοις εκατό. Με τις κάθετες διακεκομμένες γραμμές δίνονται κάποιες χαρακτηριστικές διατομικές αποστάσεις στην κρυσταλλική δομή του μαγνητίτη (κόκκινο χρώμα) και του βουσιτίτη (πράσινο χρώμα). Το κυβικό μοντέλο συμβολίζεται με «C» το τετραγωνικό με «T», η δομή ορυκτού άλατος με «RS» και του σπινελίου με «Sp»

Πράγματι, το τετραγωνικό μοντέλο αποδείχθηκε ικανό να προσομοιάσει τα πειραματικά δεδομένα για το σύνολο των δειγμάτων ναοκρυστάλλων, εξαλείφοντας το πρόβλημα της αναντιστοιχίας με την κορυφή στα 3 Å. Να σημειωθεί ότι η χρήση του τετραγωνικού μοντέλου δεν βελτιώνει την εικόνα πάνω από τα 10 Å, αντίθετα μάλλον την επιδεινώνει, κάτι που υποδεικνύει ότι έχουμε να κάνουμε πιθανότατα με μία τοπικής εμβέλειας διαταραχή της κυβικής δομής, η οποία εκφράζεται ως κάποιου είδους εντοπισμένη τετραγωνική παραμόρφωση, η προέλευση της οποίας δεν είναι απολύτως κατανοητή και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις η δομή τείνει να ανακτήσει την κανονική κυβική διάταξη. Αυτό αποδεικνύεται στην **Εικόνα 4.11**, όπου αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής δεδομένων τόσο με κυβικό, όσο και με τετραγωνικό μοντέλο, σε μια διαδικασία που είναι γνωστή ως «boxcar refinement». Σε αυτού του είδους την διαδικασία, περιγράφουμε τα δεδομένα με συγκεκριμένο μοντέλο διατηρώντας ίδιες όλες τις παραμέτρους, σε διαδοχικά διαστήματα που αφορούν διαφορετικά, διαδοχικά εύρη διατομικών αποστάσεων. Στην αριστερή εικόνα φαίνεται η κλασική περίπτωση αυτής της προσέγγισης, όπου το νέο τμήμα προσαρμογής ξεκινά εκεί που τελειώνει το προηγούμενο (με εξαίρεση τα πρώτα δύο σημεία), ενώ το κάθε τμήμα έχει εύρος 5 Å. Στην δεξιά εικόνα έχουμε μια διαφορετική προσέγγιση, όπου υπάρχει αλληλεπικάλυψη μεταξύ των τμημάτων, τα οποία απλά μετακινούνται προς μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, κατά απόσταση που αντιστοιχεί χονδρικά σε μία σφαίρα κοντινότερων γειτόνων κάθε φορά. Αν και η προσαρμογή δίνει φτωχά αποτελέσματα, ειδικά όταν μετακινηθούμε σε αποστάσεις άνω των 15 Å, είναι πασιφανές ότι το κυβικό μοντέλο είναι πιο συνεπές, αντίθετα με το τετραγωνικό που φαίνεται να αποτυγχάνει πλήρως. Αυτό υποδεικνύει ότι η δομή αν και τοπικά διαταραγμένη, κατά μέσο όρο, στο σύνολο του όγκου του σωματιδίου, διατηρεί την προβλεπόμενη δομή κυβικού σπινελίου.

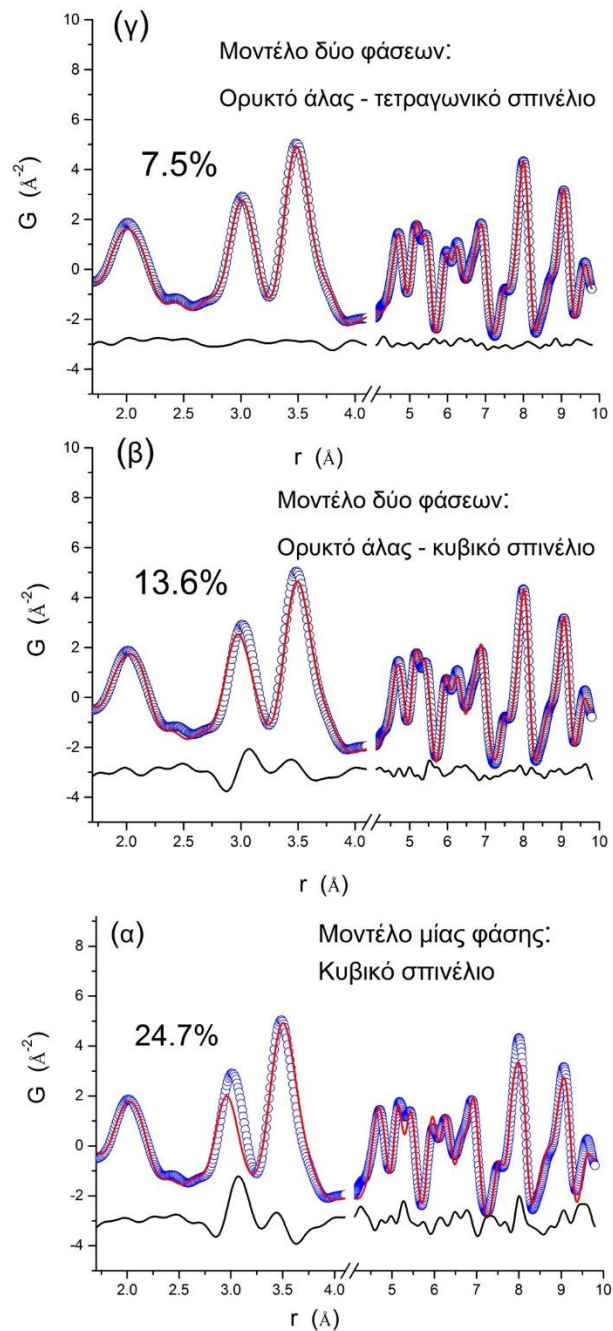


Εικόνα 4.11 Αποτύπωση της ποιότητας της προσαρμογής του μοντέλου σπινελίου στο δείγμα S8 στους 80 K, εκφρασμένης με τον παράγοντα R_w , συναρτήσει του εύρους προσαρμογής, έπειτα από τη λεγόμενη διαδικασία «boxcar refinement», με προσαρμογή δηλαδή σε διαφορετικά διαδοχικά διαστήματα διατομικών αποστάσεων r .

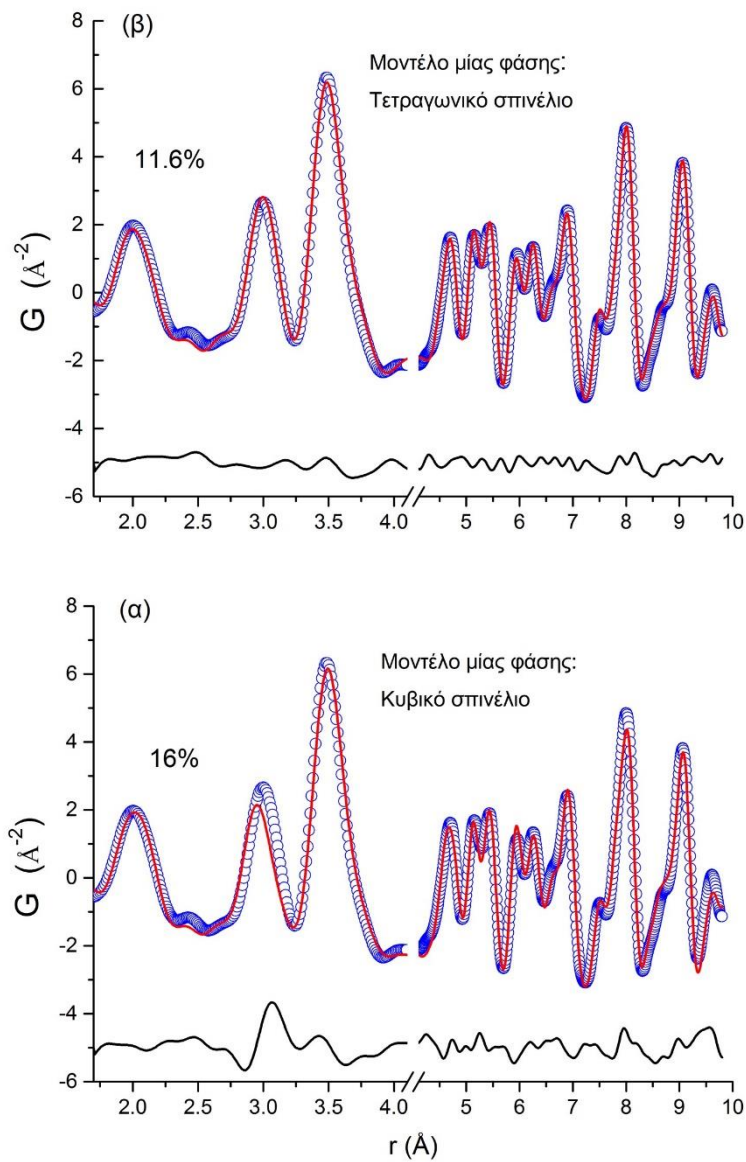
Η υιοθέτηση του τετραγωνικού μοντέλου λοιπόν βελτιώνει την προσαρμογή σε όλα τα δείγματα μονοφασικών νανοσωκρυστάλλων, σε αποστάσεις που αφορούν την τοπική δομή (**Εικόνα 4.10**, **Εικόνα 4.12** & **Εικόνα 4.14**), ενώ στην περίπτωση του μεγάλου σφαιρικού που έχει ξεκάθαρη δομή πυρήνα-κελύφους (S15) διατηρείται και εδώ η δεύτερη φάση του βουσιτίτη, όπως έγινε προηγουμένως με το κυβικό μοντέλο, για να περιγραφούν επιτυχώς τα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται ενδεικτικά στην **Εικόνα 4.13** η υιοθέτηση του διφασικού μοντέλου ορυκτού άλατος – τετραγωνικού σπινελίου βελτιώνει εμφανώς την προσαρμογή. Σε αυτή την περίπτωση, το διφασικό μοντέλο με τετραγωνικό σπινέλιο δίνει αναλογία φάσης βουσιτίτη περίπου 22%, διατηρώντας την επιφύλαξη που διατυπώθηκε προηγουμένως ως προς την ακρίβεια του αριθμητικού αποτελέσματος. Αντιθέτως στο δείγμα C18 κρίθηκε περιττή η χρήση διφασικού μοντέλου και έτσι από εδώ και στο εξής θα αντιμετωπίζεται ως δείγμα μίας φάσης (μαγνητίτη). Τα αριθμητικά αποτελέσματα της προσαρμογής ως προς τις διάφορες παραμέτρους που υπολογίσθηκαν, δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.5.



Εικόνα 4.12 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε $T=80\text{K}$ για τα μονοφασικά κυβικά σωματίδια του δείγματος **C12** (α) με το κυβικό μοντέλο ($Fd-3m$) και (β) με το τετραγωνικό μοντέλο ($P4_32_12$). Οι μπλε κύκλοι και η κόκκινη γραμμή αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και την μοντελοποίηση αντίστοιχα, ενώ η μαύρη γραμμή αποτυπώνει τη διαφορά μεταξύ πειράματος και μοντέλου.

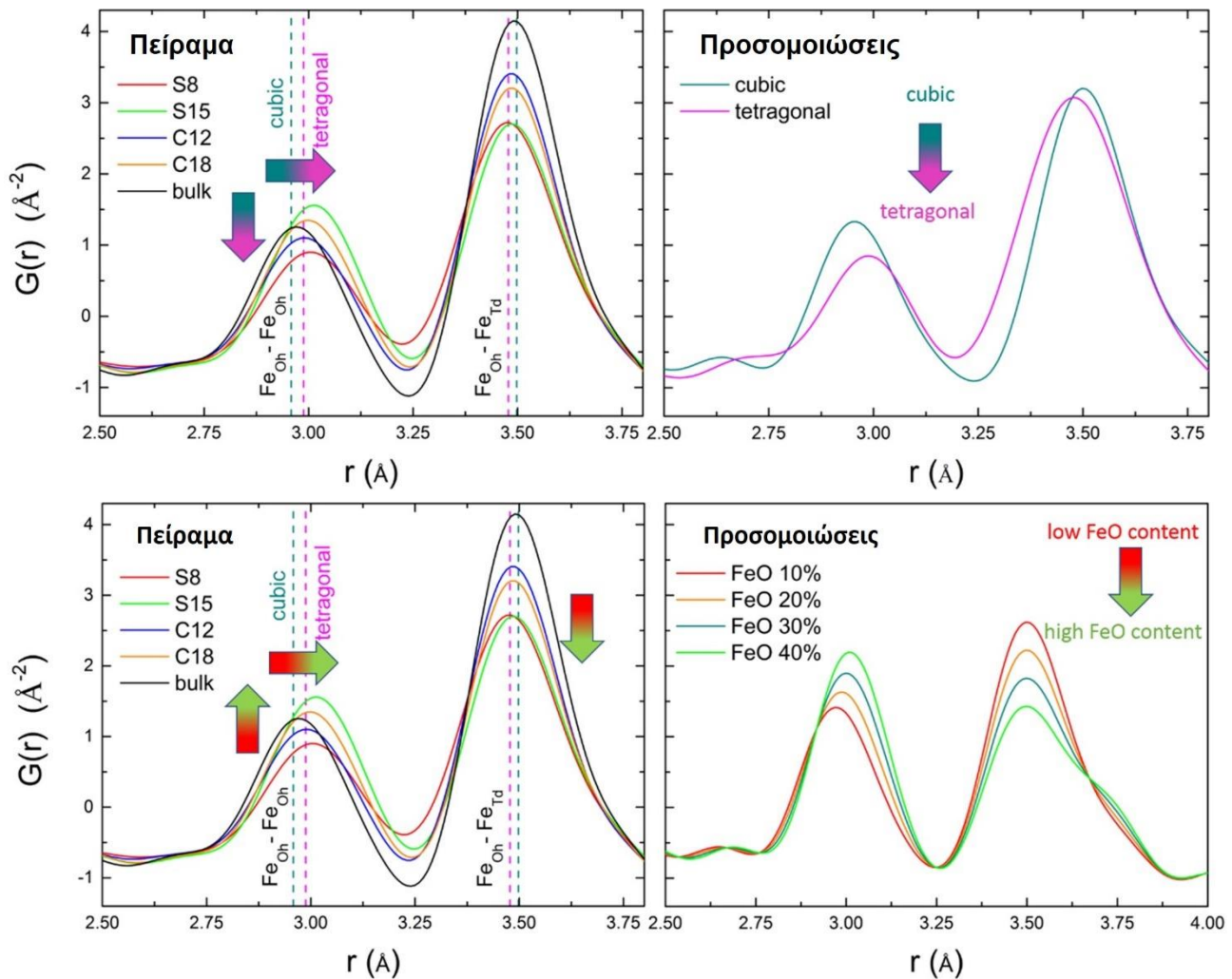


Εικόνα 4.13 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε $T = 80$ K για τα διφασικά σφαιρικά σωματίδια του δείγματος **S15** (α) με κυβικό μονοφασικό (Fd-3m), (β) κυβικό διφασικό και (γ) τετραγωνικό διφασικό μοντέλο ($P4_32_12$).



Εικόνα 4.14 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε $T = 80 \text{ K}$ για τα κυβικά σωματίδια του δείγματος **C18** (α) με κυβικό μονοφασικό (Fd-3m) και (β) τετραγωνικό μονοφασικό μοντέλο ($P4_32_12$).

Παρατηρώντας τα διαγράμματα που αποτυπώνουν τα πειραματικά δεδομένα και αν επικεντρωθούμε για λόγους καλύτερης παρατήρησης σε ένα στενό εύρος αποστάσεων από 2.5 Å έως 4 Å, μπορούμε να επισημάνουμε κάποια πολύ σημαντικά στοιχεία. Καταρχάς το γεγονός ότι η κορυφή στα 3 Å παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς την οριζόντια μετατόπισή της σε σχέση με την αναμενόμενη θέση της από δείγμα σε δείγμα. Αν θεωρήσουμε δύο ακραίες καταστάσεις, που αφορούν την τέλεια κυβική δομή σπινελίου στο ένα άκρο και την τέλεια τετραγωνική δομή στο άλλο, όπως αυτές προκύπτουν από σχετικές προσομοιώσεις που έγιναν (Εικόνα 4.15 πάνω), βλέπουμε ότι το δείγμα αναφοράς τείνει να ταυτιστεί με την περίπτωση του κυβικού μοντέλου, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερες ή μεγαλύτερες αποκλίσεις τείνοντας περισσότερο ή λιγότερο προς το τετραγωνικό μοντέλο. Αυτό αποδεικνύει ότι η εν λόγω τετραγωνική παραμόρφωση ενδεχομένως σχετίζεται και μάλλον προκαλείται από το ποσοστό δομικών ατελειών που συσχετίστηκε με την μορφολογία των σωματιδίων στην προηγούμενη ανάλυση. Επίσης οι δύο διαφορετικές δομές, κυβική και τετραγωνική, διαφέρουν και ως προς την ένταση της κορυφής, κυρίως αυτής στα 3 Å. Η κατάσταση περιπλέκεται αν λάβουμε υπόψη ότι έχουμε ένα διφασικό σύστημα, αφού οι σχετικές προσομοιώσεις δείχνουν ότι το ποσοστό της φάσης του βουσίτη σχετίζεται και αυτό με μια συστηματική ολίσθηση της συγκεκριμένης κορυφής δεξιότερα, αλλά και με μια αύξηση της έντασής της (Εικόνα 4.15 κάτω). Αν παρατηρήσουμε και την κορυφή που αντιστοιχεί στην ελάχιστη απόσταση οκταεδρικών – τετραεδρικών σιδήρων στο σπινέλιο (3.5 Å), βλέπουμε ότι εκτός από μια μικρή ολίσθηση προς τα αριστερά όταν η δομή από κυβική γίνεται τετραγωνική υπάρχει αντιστοίχως και μια μείωση της έντασής της. Για την ακρίβεια η σχετική αναλογία των εντάσεων αυτών των δύο κορυφών μεταβάλλεται υπέρ της πρώτης (3 Å) με αύξηση του ποσοστού FeO.

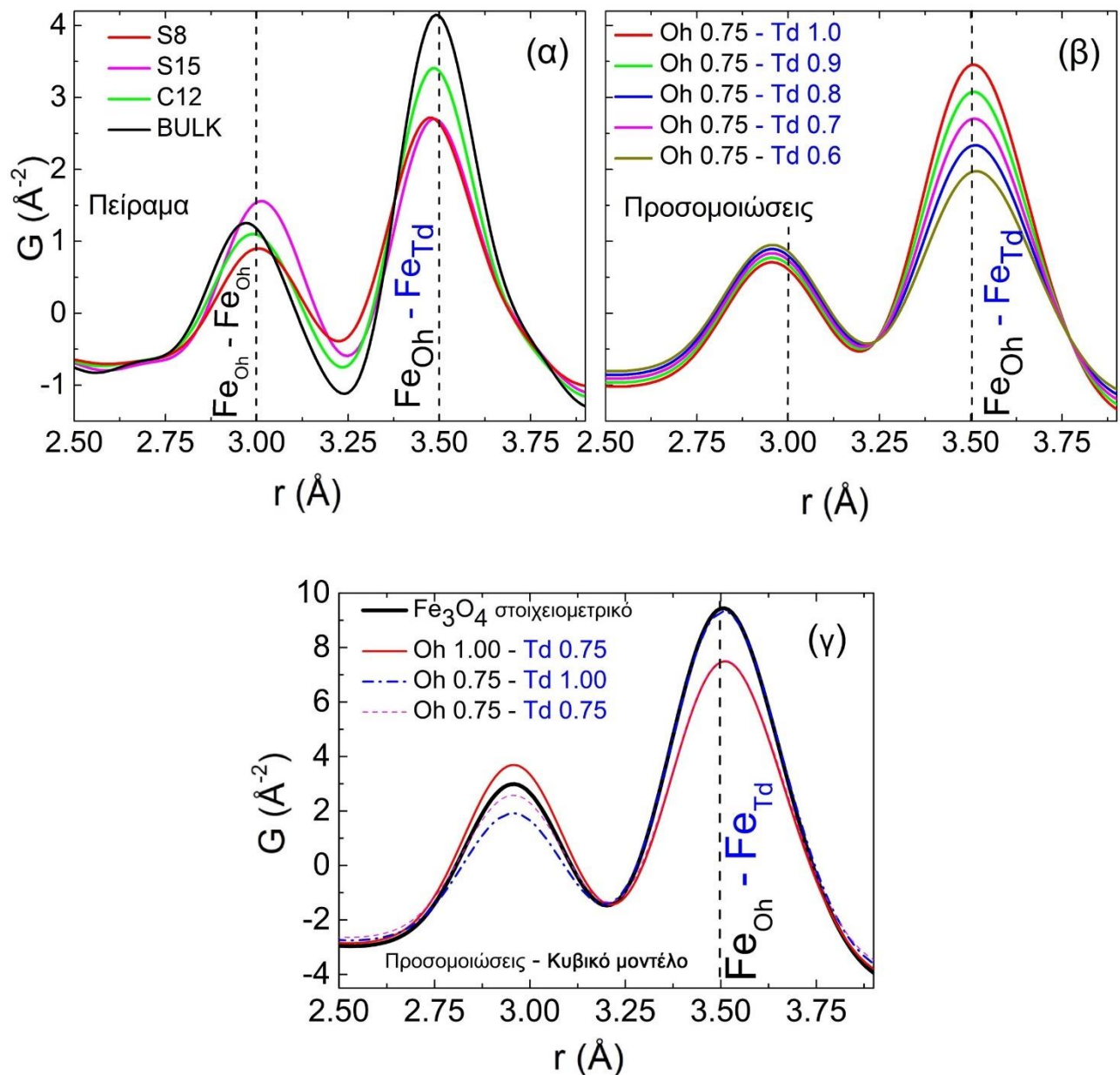


Εικόνα 4.15 Πειραματικά δεδομένα για τα δείγματα των νανοκρυστάλλων και το δείγμα αναφοράς (αριστερά) σε αντιπαραβολή με θεωρητικές προσομοιώσεις για τις ακραίες περιπτώσεις τέλει κυβικής – τέλει τετραγωνικής μονοφασικής δομής σπινελίου (πάνω δεξιά) και διφασικής δομής κυβικού σπινελίου – βουσίτη, με διαφορετικές περιεκτικότητες βουσίτη (κάτω δεξιά).

Για να ξεδιαλύνει κάπως η εικόνα θα πρέπει να ομαδοποιήσουμε τα αποτελέσματα ή να κάνουμε μεμονωμένες συγκρίσεις μεταξύ δειγμάτων. Για παράδειγμα με βάση τα προαναφερθέντα, το δείγμα S15 που έχει μάλλον την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βουσίτη, εμφανίζει μία συμπεριφορά σύμφωνη με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, καθώς η πρώτη κορυφή ($\text{Fe}_{\text{Oh}}-\text{Fe}_{\text{Oh}}$) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η σχετική ένταση των δύο κορυφών μεταβάλλεται

υπέρ της πρώτης, χωρίς όμως να φτάσει στο σημείο που προβλέπεται από την προσομοίωση. Αυτό δεν δικαιολογεί, γιατί το δείγμα S8, που είναι ξεκάθαρα μονοφασικό, έχει αντίστοιχης κλίμακας μετατόπιση στην πρώτη κορυφή και ίδια ένταση με το S15 στην δεύτερη. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και με τα κυβικά. Βλέπουμε και πάλι ότι, λαμβανομένης και της συνεισφοράς της φάσης του FeO, τα δείγματα εμφανίζουν και πάλι μια τάση διαχωρισμού ως προς την εικόνα που παρουσιάζουν στο x-PDF, σε κυβικά και σφαιρικά.

Όλες οι προηγούμενες παρατηρήσεις υπέδειξαν την ανάγκη να ληφθεί υπόψη το ποσοστό κενών πλεγματικών θέσεων. Το ύψος ή αλλιώς η ένταση των κορυφών σχετίζεται με την πιθανότητα ύπαρξης των διατομικών αποστάσεων στις οποίες αντιστοιχεί η κάθε κορυφή και συνεπώς με την ύπαρξη ή μη των σχετικών ατόμων. Η μείωση της έντασης είναι λοιπόν ένδειξη υποστοιχειομετρίας, που πιθανόν επάγει αναδιατάξεις στην κρυσταλλική δομή και δημιουργεί τις ατέλειες και τις αποκλίσεις που έχουν συζητηθεί μέχρι στιγμής. Η συστηματική άλλωστε μείωση της έντασης της κορυφής στα 3 Å που είναι ενδεικτική της έκτασης της τετραγωνικής παραμόρφωσης, σχετίζεται με την ύπαρξη κενών πλεγματικών θέσεων οκταεδρικών ιόντων Fe (η κορυφή αντιστοιχεί σε διατομικές αποστάσεις Fe_{Oh} - Fe_{Oh}). Εξάλλου όπως προαναφέρθηκε το τετραγωνικό μοντέλο αφορά σε δομή μαγκεμίτη, που προκύπτει από την ελλειμματική σε Fe_(Oh) δομή κλασικού σπινελίου. Εδώ έχουμε όμως και μία περαιτέρω συστηματική μείωση έντασης στα 3.5 Å (από το bulk στα κυβικά και από τα κυβικά στα σφαιρικά δείγματα), που είναι πιο έντονη από αυτή στα 3 Å και δεν μπορεί να οφείλεται στην μεταβολή του λόγου έντασης των κορυφών λόγω FeO. Μιας και αυτή η κορυφή αντιστοιχεί σε διατομικές αποστάσεις Fe_{Oh} - Fe_{Td} στο σπινέλιο, χωρίς συνεισφορά FeO, η παρατηρούμενη μείωση αποτελεί ένδειξη για διαφοροποίηση του βαθμού κατάληψης Td θέσεων από δείγμα σε δείγμα. Για να διερευνηθεί η «προτίμηση» των κρυσταλλογραφικών κενών ως προς τις οκταεδρικές ή τετραεδρικές θέσεις, έγιναν σχετικές προσομοιώσεις, με διαφορετική ενδεικτική κατανομή ατόμων σιδήρου στα δύο διαφορετικά είδη θέσεων (**Εικόνα 4.16**). Αυτές, σε συνδυασμό και με την αντίστοιχη συστηματική μείωση της έντασης της κορυφής στα 3.5 Å,



Εικόνα 4.16 (α) Πειραματικά δεδομένα για τα δείγματα S8, C12, S15 συγκρινόμενα με αυτά του δείγματος αναφοράς μαγνητίτη, εστιάζοντας στην περιοχή 2.5 - 4.0 Å. (β) και (γ) προσομοιώσεις xPDF σημάτων με βάση το κυβικό σπινέλιο, όπου ο λόγος των κενών πλεγματικών θέσεων οκταεδρικού (Oh) και τετραεδρικού (Td) σιδήρου ποικίλει. Συγκεκριμένα στην περίπτωση (β) το ποσοστό Fe_{Oh} κρατήθηκε σταθερό στο 75%, μία μάλλον λογική τιμή με βάση τα μελετώμενα δείγματα, ενώ το ποσοστό Fe_{Td} αυξήθηκε διαδοχικά από το 60% στο 100%. Οι διακεκομμένες κάθετες υποδεικνύουν την αναμενόμενη από το μοντέλο θέση των κορυφών που αντιστοιχούν στην απόσταση Fe_{Oh} - Fe_{Oh} ($r \sim 3.0 \text{ \AA}$) και Fe_{Oh} - Fe_{Td} ($r \sim 3.5 \text{ \AA}$).

έδειξαν ότι οι νανοκρύσταλλοι χαρακτηρίζονται μάλλον από έλλειμμα ιόντων Fe τόσο στις οκταεδρικές, όπως είναι αναμενόμενο, όσο και στις τετραεδρικές κρυσταλλογραφικές θέσεις, σε αντίθεση με δείγματα συμπαγούς μαγνητίτη, όπου οι κενές οκταεδρικές θέσεις Fe είναι αυτές που κατά κύριο λόγο καθορίζουν τη δομή και τις ιδιότητες.¹³

Επιστρέφοντας λοιπόν και πάλι στην μοντελοποίηση των δεδομένων, πρέπει να σημειωθεί ότι αρχικά, ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκε το τετραγωνικό μοντέλο έναντι του κυβικού, αυτό να μεν βελτίωνε σαφώς την προσαρμογή ως προς τη θέση των κορυφών, αποτύγχανε όμως και πάλι σε ένα βαθμό να προσομοιάσει το ύψος τους. Αυτό επετεύχθει όταν εισήχθησαν στο μοντέλο και υπολογίστηκαν οι μεταβλητές για την πλήρωση των προβλεπόμενων κρυσταλλογραφικών θέσεων από οκταεδρικά και τετραεδρικά διατεταγμένα άτομα σιδήρου (occ - occupancies). Οι προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες έχουν προκύψει λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους occ. Σε αυτή τη φάση όμως δεν θα είχε νόημα να γίνει μια σύγκριση των εξαγόμενων τιμών των παραμέτρων occ μεταξύ των δειγμάτων, δεδομένου ότι οι συγκεκριμένες παράμετροι εμφανίζουν συσχέτιση με αυτές των παραμέτρων θερμικών δονήσεων (isotropic temperature factors) και έτσι οι υπολογισθείσες αριθμητικές τιμές θεωρούνται μη αξιόπιστες. Για να γίνει μια άμεση και αξιόπιστη σύγκριση μεταξύ των υπολογισθέντων μεταβλητών occ για τα διάφορα, η μοντελοποίηση έπρεπε να γίνει εκ νέου κλειδώνοντας τις μεταβλητές που αφορούν στους temperature factors σε μια σταθερή κοινώς αποδεκτή τιμή, η οποία επί του παρόντος επιλέχθηκε ίση με 0.003. Αυτό επιτρέπει την ποσοτική σύγκριση της πλήρωσης κρυσταλλογραφικών θέσεων μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων με αξιοπιστία, ακόμα κι αν η εξαγόμενη αριθμητική τιμή δεν ταυτίζεται απολύτως με την πραγματική. Συνεπώς δίνεται έτσι μια ποσοτικοποίηση, ένα μέτρο του βαθμού της υποστοιχειομετρίας και συνεπώς της έκτασης της κρυσταλλικής διαταραχής σε κάθε δείγμα που μελετήθηκε. Τα αριθμητικά αποτελέσματα από τη διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω, δίνουν συνολική κατάληψη πλεγματικών θέσεων σιδήρου

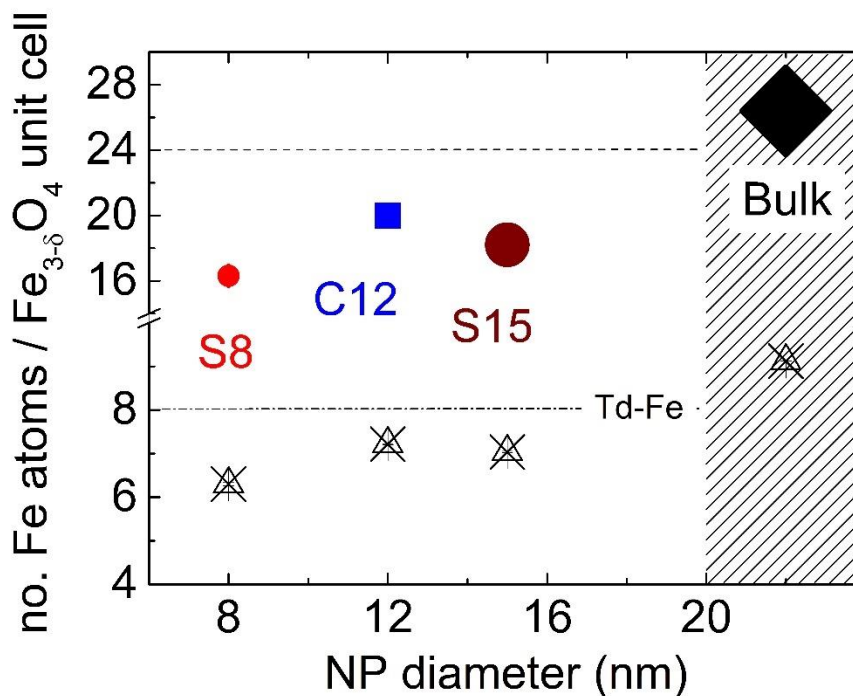
(δηλ. ολικό σίδηρο ανά μοναδιαία κυψελίδα, τόσο Fe_(OH) όσο και Fe_(Td)) που εκφράζεται από τη σειρά:

$$occ\text{-S8} (16.4[1]) < occ\text{-S15} (18.2[1]) \approx occ\text{-C18} (18.5[1]) < occ\text{-C12} (20.0[1]) < occ\text{-bulk} (26.4[1]).$$

Αν γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί, θεωρώντας ότι η ιδανική μοναδιαία κυψελίδα σπινελίου έχει 24 άτομα σιδήρου, η προσαρμογή των δεδομένων δίνει τις απόλυτες τιμές συνολικών ατόμων σιδήρου ανά μοναδιαία κυψελίδα που δίνονται στις αντίστοιχες παρενθέσεις. Η τιμή 26.4[1] για το δείγμα αναφοράς (υπερ-στοιχειομετρία) δεν πρέπει να προκαλεί εντύπωση, καθώς όπως προαναφέρθηκε οι τιμές έχουν προκύψει ως αποτέλεσμα της προσαρμογής του επιλεγμένου μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα και ενώ μπορεί να μην είναι απόλυτα σύμφωνες με την πραγματικότητα, έχουν ληφθεί τα αναγκαία μέτρα ώστε η μεταξύ τους σύγκριση να είναι καθόλα αξιόπιστη.

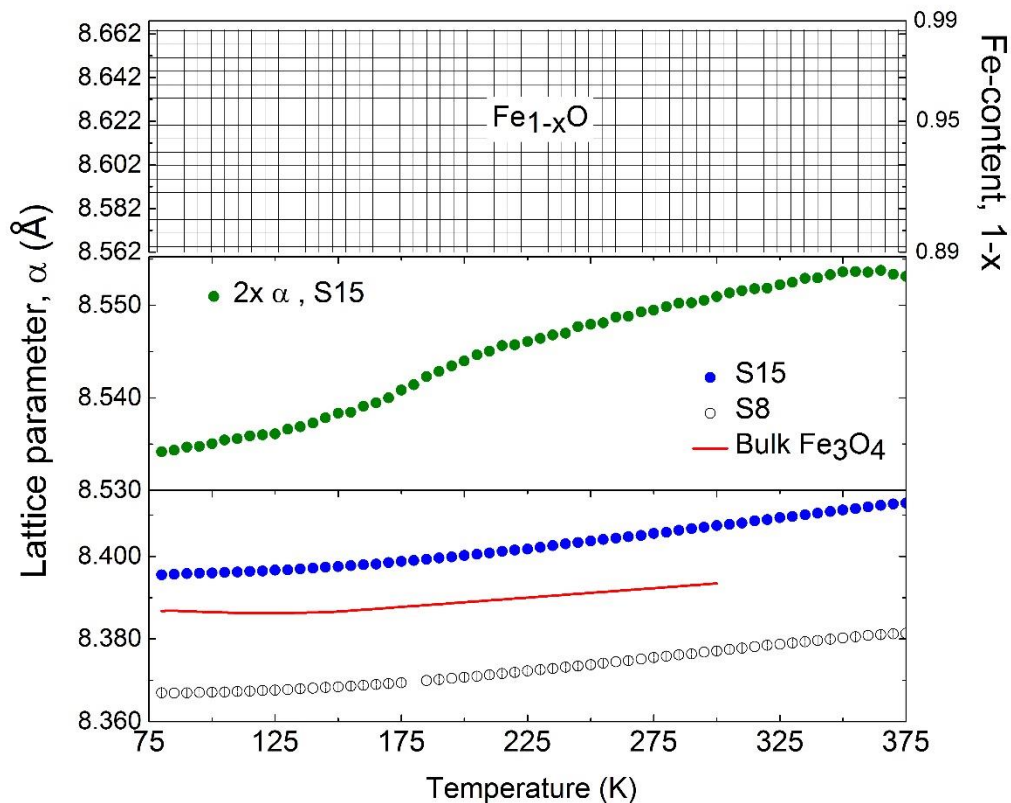
Στην **Εικόνα 4.17** δίνονται σχηματικά τα σχετικά αριθμητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον πιο πάνω υπολογισμό για τον ολικό σίδηρο ανά μοναδιαία κυψελίδα, αλλά και συγκεκριμένα για τα ιόντα Fe που καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις. Η σύγκριση με το δείγμα αναφοράς συμπαγούς μαγνητίτη δείχνει ξεκάθαρα την ατελή υποστοιχειομετρική δομή των νανοδομημένων κρυστάλλων. Συγκρίνοντας ανά δύο τα δείγματα για να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα, βλέπουμε ότι το S15 έχει περισσότερο διαταραγμένη δομή σε σχέση με το C12, αν και έχουν σχεδόν τον ίδιο όγκο. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στην σφαιρική μορφολογία. Μεταξύ S8 και S15 τώρα, που έχουν το ίδιο σχήμα, η ιδιαίτερως διαταραγμένη δομή του S8 προφανώς οφείλεται στο μικρό μέγεθος. Ένας νανοκρύσταλλος < 10 nm προφανώς δεν μπορεί να αναπτύξει κρυσταλλική δομή μακράς εμβέλειας και το μεγαλύτερο ποσοστό των ατόμων πρακτικά βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια όπου έχουμε απότομη διακοπή της δομής, κάτι που είναι γνωστό ότι οδηγεί σε τάσεις και κρυσταλλικές ατέλειες. Τέλος, το C18 βρίσκεται πιο χαμηλά ίσως απ' ό,τι θα το περιμέναμε (συγκρίσιμο με το S15) αν και έχει τον μεγαλύτερο με διαφορά όγκο, προσομοιάζει δηλαδή περισσότερο σε

κρύσταλλο με δομή μακράς εμβέλειας (bulk) σε σχέση με τα υπόλοιπα. Ίσως η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη διαδικασία οξειδωσής του λόγω έκθεσής στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό πυρήνα Fe_{1-x}O σε ένα σωματίδιο, τόσο περισσότερο το διαταραγμένο σπινέλιο που προκύπτει μετά την οξείδωση. Στα σωματίδια, όπως το C12, που έχουν έναν αξιοσημείωτο όγκο, αλλά βρίσκονται κάτω από το όριο διατήρησης ικανοποιητικής core@shell δομής, η οξείδωση αυτή στον μεγαλύτερο βαθμό λαμβάνει χώρα απότομα, μετά το τέλος της σύνθεσης και υπό υψηλές ακόμα θερμοκρασίες. Ενδεχομένως αυτό να δίνει τη δυνατότητα κάποιας αναδιάταξης ατόμων μέσω διάχυσης στη σχηματιζόμενη φάση του σπινελίου, με τρόπο που οδηγεί στην «ίαση» της διαταραγμένης δομής.



Εικόνα 4.17 Ο ολικός αριθμός ατόμων Fe (δίνεται με χρωματιστά σύμβολα - τα σχετικά σφάλματα είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα σύμβολα) και ο αριθμός των ατόμων τετραεδρικού σιδήρου (δίνεται με τα τριγωνικά σύμβολα) ανά μοναδιαία κυψελίδα, για τα δείγματα νανοκρυστάλλων και μαγνητίτη αναφοράς, όπως προέκυψε από προσαρμογή των δεδομένων χαμηλής θερμοκρασίας (80 K) με μοντέλο τετραγωνικού σπινελίου, μονοφασικού (S8, C12, Bulk) ή διφασικού (σπινελίου - ορυκτού άλατος για το S15). Η άνω διακεκομμένη γραμμή σηματοδοτεί την ιδανική στοιχειομετρία ολικού σιδήρου (24 Fe/μοναδιαία κυψελίδα), ενώ η κάτω την ιδανική στοιχειομετρία τετραεδρικού σιδήρου (8 Fe_{Td}/μοναδιαία κυψελίδα), που αφορά είτε κυβική, είτε τετραγωνική ιδανική δομή. Το δείγμα C18 παραλείπεται.

Ενδιαφέρον θα είχε να παρακολουθήσει κανείς τη μετάλλαξη της δομής των νανοκρυστάλλων (από το ίδιο δείγμα) σε διαφορετικές φάσεις οξειδωσης, αν μπορούσε να σχεδιαστεί και να πραγματοποιηθεί ένα τέτοιο πείραμα.



Εικόνα 4.18 Θερμοκρασιακή μεταβολή των σταθερών πλέγματος των σφαιρικών νανοκρυστάλλων (S8, S15) σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς Fe₃O₄. Τα σφάλματα δεν διακρίνονται διότι είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα σύμβολα των σημείων. Οι διαστάσεις της κυψελίδας εξήχθησαν από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα του μοντέλου κυβικού σπινελίου (με προσθήκη δευτέρης φάσης FeO για το S15) για διατομικές αποστάσεις 5 – 20 Å. Οι διαστάσεις κυψελίδας του δείγματος αναφοράς αποτυπώνονται με την κόκκινη γραμμή (δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για όλο το θερμοκρασιακό εύρος). Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αφορά στις μέσες τιμές των σταθερών πλέγματος δειγμάτων συμπαγούς Fe_{1-x}O, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Οι τιμές αυτές διπλασιάστηκαν για διευκόλυνση της σύγκρισης με τις αντίστοιχες του Fe₃O₄. Το κυβικό μοντέλο επιλέχθηκε εδώ, διότι όπως αποδείχθηκε πιο πάνω, είναι περισσότερο αξιόπιστο για την περιγραφή του συστήματος σε αποστάσεις > 5 Å, αλλά και για την άμεση σύγκριση με το κυβικής δομής δείγμα αναφοράς.

Η εκτεταμένη κατανομή κενών πλεγματικών θέσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα των νανοκρυστάλλων, όπως προέκυψε από την προηγούμενη ανάλυση, έχει πιθανώς ως επακόλουθο την εμφάνιση τάσεων σε αυτούς τους νανοκρυστάλλους, όπως έγινε εμφανές και με την ανάλυση GPA που συζητήθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Η διαφοροποίηση δηλαδή από την ιδανική δομή σε τοπικό επίπεδο, λογικά επάγει στην μέση κρυσταλλική δομή τάσεις που θα πρέπει να γίνονται εμφανείς αν εστιάσουμε την ανάλυσή μας σε ένα εύρος διατομικών αποστάσεων που υπερβαίνει το εύρος της μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτή η προσπάθεια αποτυπώνεται στην **Εικόνα 4.18**, όπου φαίνεται η μεταβολή των διαστάσεων της κυψελίδας των σφαιρικών δειγμάτων και του δείγματος αναφοράς σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Εδώ βλέπουμε ότι το μεγάλο σφαιρικό σωματίδιο που υιοθετεί διφασική δομή, εμφανίζει μια κυψελίδα Fe₃O₄ (αυτήν που αντιστοιχεί στη φάση του κελύφους) ελαφρώς διεσταλμένη σε σύγκριση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παράλληλα η κυψελίδα του πυρήνα (Fe_{1-x}O) εμφανίζεται συμπιεσμένη σε σχέση με τις τιμές που αναφέρονται για δείγματα συμπαγούς Fe_{1-x}O (όχι νανοκρυστάλλων) στη διεθνή βιβλιογραφία. Να σημειωθεί εδώ ότι οι διαστάσεις κυψελίδας του συγκεκριμένου συστήματος ποικίλουν και σχετίζονται με το βαθμό υποστοιχειομετρίας. Η εμφάνιση των τάσεων αυτών οφείλεται σε ένα βαθμό στην αναντιστοιχία μεταξύ των δύο κυψελίδων, όπως φαίνεται και στο σχήμα, το διπλάσιο της μοναδιαίας κυψελίδας του πυρήνα είναι μεγαλύτερο από την μοναδιαία κυψελίδα του κελύφους. Έτσι για να μπορέσουν να συνυπάρξουν, σε μια προσπάθεια σταθεροποίησης της ενέργειας του συστήματος κατά το σχηματισμό του κελύφους έπειτα από οξειδωση του Fe_{1-x}O, η κυψελίδα της σχηματιζόμενη φάσης διαστέλλεται σε σχέση με το αναμενόμενο, ενώ ταυτόχρονα αυτή του πυρήνα της εναπομείνουσας φάσης Fe_{1-x}O συμπύσσεται. Αν το δούμε πιο απλοϊκά είναι σαν το κέλυφος να ασκεί συμπιεστικές τάσεις στον πυρήνα ενώ ταυτόχρονα ο πυρήνας ασκεί εκτατικές στο κέλυφος. Συνεπώς κάτι τέτοιο δεν θα έπρεπε να εμφανίζεται σε σωματίδιο το οποίο αποτελείται από μία κρυσταλλική φάση, όπως το S8 (μικρό σφαιρικό). Εντούτοις, η κρυσταλλική κυψελίδα του συγκεκριμένου δείγματος εμφανίζεται συμπιεσμένη, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, πιθανώς λόγω της εκτεταμένης υποστοιχειομετρίας και της επαγόμενης

διαταραχής της δομής. Λαμβάνοντας όλα τα προηγούμενα υπόψη, αντιλαμβανόμαστε τον λόγο για τον οποίο σε μεγαλύτερες διατομικές αποστάσεις, αν και προφανώς η δομή δεν είναι τετραγωνική, όπως αποδείχθηκε, ούτε το κυβικό μοντέλο μπορεί να περιγράψει αποτελεσματικά το σύστημα, μιας και οι εντοπισμένες ατέλειες προκαλούν την εμφάνιση τάσεων και μιας εν γένει διαταραχής που αποτυπώνεται στη μέση δομή των νανοκρυστάλλων, η οποία είναι μεν κυβική κατά προσέγγιση, απέχει δε αρκετά από την ιδανική.

4.2. Προοπτική και εφαρμογές

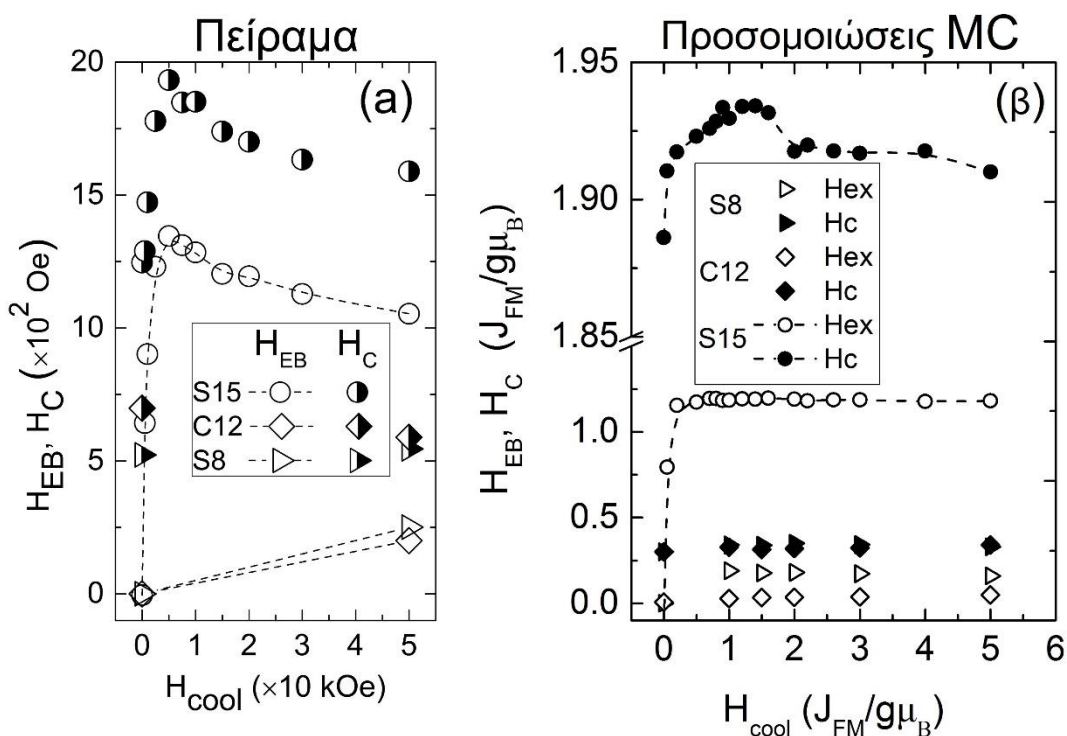
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μεταξύ άλλων, τα νανοκρυσταλλικά σωματίδια οξειδίων του σιδήρου μελετώνται για τις σχετιζόμενες με τον μαγνητισμό δυνατές χρήσεις του στον τομέα της νανοβιοτεχνολογίας. Όσον αφορά λοιπόν σε αυτό το συγκεκριμένο πεδίο, τα νανοδομημένα μαγνητικά σωματίδια επωφελούνται από τη δυνατότητα ρύθμισης των μαγνητικών τους ιδιοτήτων που σχετίζονται με το μέγεθός τους και η υπερπαραμαγνητική τους συμπεριφορά, που εμφανίζεται κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος σωματιδίου,¹⁴ έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συνεπώς, η διερεύνηση των δυνατοτήτων ελέγχου της μετάβασης τέτοιων σωματιδίων από την μία μαγνητική κατάσταση στην άλλη, αποκτά ιδιαίτερη σημασία. Η βελτιστοποίηση της μαγνητικής απόκρισης τέτοιων σωματιδίων, ώστε να γίνει εφικτή η χρήση τους σε εφαρμογές όπως τα μαγνητικά σκιαγραφικά μέσα για απεικονιστικές τεχνικές και η μαγνητικά επαγόμενη παραγωγή θερμότητας για μαγνητική υπερθερμία, είναι καθοριστικής σημασίας. Για τις συγκεκριμένες εφαρμογές, η χαμηλή τοξικότητα και η βιοσυμβατότητα είναι κρίσιμες. Σωματίδια μη τοξικά για το ανθρώπινο σώμα, σχετικά μικρού μεγέθους με αυξημένες όμως δυνατότητες απόκρισης υπό εξωτερικά μαγνητικά πεδία, θα αποτελούσαν ιδανικούς υποψηφίους για τέτοιες εφαρμογές. Για παράδειγμα όταν μαγνητικό μονοκρυσταλλικό σωματίδιο διεγείρεται από εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, έχει τη δυναμική να αποδώσει θερμότητα στο περιβάλλον του, με την εξισορρόπησή του κατά την εναλλαγή του πεδίου, μέσω μηχανισμών Néel-Brown. Η θερμική του απόδοση εξαρτάται από την μαγνήτιση κορεσμού M_s και την μαγνητική ανισοτροπία και μάλιστα ενισχύεται όταν αυτά τα δύο μεγέθη μεγαλώνουν. Αυτές οι μαγνητικές ποσότητες μπορούν να ρυθμιστούν με ποικίλους τρόπους, όπως μέσω ελέγχου του μεγέθους του σωματιδίου και του σχήματος. Ένας ακόμα τρόπος να εισαγάγεις επιπλέον μαγνητική ανισοτροπία σε ένα σύστημα, είναι η δημιουργία διεπιφάνειας FM-FIM με σκοπό να εκμεταλλευτείς φαινόμενα σύζευξης-ανταλλαγής μεταξύ των δύο μαγνητικών φάσεων. Αυτό ήταν και το κίνητρο για τη σύνθεση και μελέτη των νανοκρυστάλλων που έχουν περιγραφεί στα Κεφ. 3 - 4, με την προσπάθεια να

εντοπίζεται στον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και τη δημιουργία και σταθεροποίηση core@shell μαγνητικής ετεροδομής. Μέσα από όλη τη δουλειά που προηγήθηκε, αναδείχθηκε επιπροσθέτως η σημασία των ατομικών κρυσταλλικών ατελειών και ο πιθανός ρόλος που μπορούν να παίξουν στη ρύθμιση των μαγνητικών ιδιοτήτων. Προσομοιώσεις και θεωρητικοί υπολογισμοί που βασίζονται στην μέθοδο Monte Carlo και έλαβαν υπόψη τη γνώση που συσσωρεύτηκε από την προηγηθείσα ανάλυση για το υπό μελέτη σύστημα, διερεύνησαν τον μηχανισμό με τον οποίο αυτές οι δομικές ατέλειες ρυθμίζουν τις μαγνητικές ιδιότητες και βοήθησαν να εξηγηθούν οι μη αναμενόμενες συμπεριφορές που ανιχνεύθηκαν για κάποια σωματίδια.¹

4.2.1. Προσομοιώσεις Monte Carlo

Για την ανάγκη των σχετικών υπολογισμών δημιουργήθηκε μοντέλο νανοκρυστάλλου που να προσομοιάζει τους νανοκρυστάλλους που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν πειραματικά. Συγκεκριμένα οι νανοκρυστάλλοι προσομοιάζονται από ένα μοντέλο «πυρήνα – επιφάνειας» (“core-surface”)^{15,16} που θεωρεί ένα λεπτό στρώμα, αυτό της επιφάνειας του νανοκρυστάλλου, στο οποίο τα σπιν, λόγω του σπασίματος της δομής συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με τον κύριο όγκο του σωματιδίου, όπως δηλαδή πιστεύεται ότι συμβαίνει και στην πραγματικότητα. Με διαφοροποιήσεις του βασικού μοντέλου ως προς το μέγεθος και την πιθανή core@shell δομή, προσομοιάστηκαν τρία διαφορετικά νανοκρυσταλλικά σωματίδια, που να αντιστοιχούν στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των S8, C12 και S15. Οι διαστάσεις των σωματιδίων δίνονται με βάση τη μοναδιαία κυψελίδα του κυβικού μαγνητίτη ($a = 8.39 \text{ \AA}$). Έτσι το θεωρητικό μοντέλο που αντιστοιχεί στο S15 έχει μέση ακτίνα $R = 9.1$ και πάχος κελύφους ίσο με 4 μοναδιαίες κυψελίδες, έτσι ώστε να δίνει έναν λόγο κελύφους / πυρήνα που να προσεγγίζει αυτόν που υπολογίστηκε από το X-PDF. Αντίστοιχα, τα μονοφασικά σωματίδια υπολογίστηκαν ως κυβικό μέσης ακμής 14 μοναδιαίων κυψελίδων (C12) και σφαιρικό μέσης διαμέτρου $R = 5$ μοναδιαίες κυψελίδες (S8).

Με μεθοδολογία που περιγράφεται αναλυτικότερα στη σχετική βιβλιογραφία^{1,16,15} και με τον αλγόριθμο «Metropolis»,¹⁵ έγιναν υπολογισμοί των θεωρητικών τιμών H_C και H_{EB} για τα υποτιθέμενα δείγματα που αντιστοιχούν στα S8, C12, S15. Για κάθε ένα από τα θεωρητικά σωματίδια, μοντελοποιήθηκαν ατέλειες, που οφείλονται σε κενές πλεγματικές θέσεις, με βάση την ποσοτικοποίηση που έγινε από τη δομική ανάλυση των πειραματικά μετρημένων δειγμάτων.



Εικόνα 4. 19 (α): Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} : ανοιχτά σύμβολα) και συνεκτικού πεδίου (H_C : μισογεμάτα σύμβολα) για το σφαιρικό core@shell δείγμα S15, το σφαιρικό δείγμα S8 και το κυβικό C12 έπειτα από βρόχους υστέρησης στους 5 K με πρωτόκολλα ψύξης υπό πεδίο (FC) για διαδοχικά αυξανόμενα πεδία ψύξης. **(β):** Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} : ανοιχτά σύμβολα) και συνεκτικού πεδίου (H_C : συμπαγή σύμβολα) για τα θεωρητικά μοντέλα που αντιστοιχούν στα πειραματικά σωματίδια S15, S8 και C12.

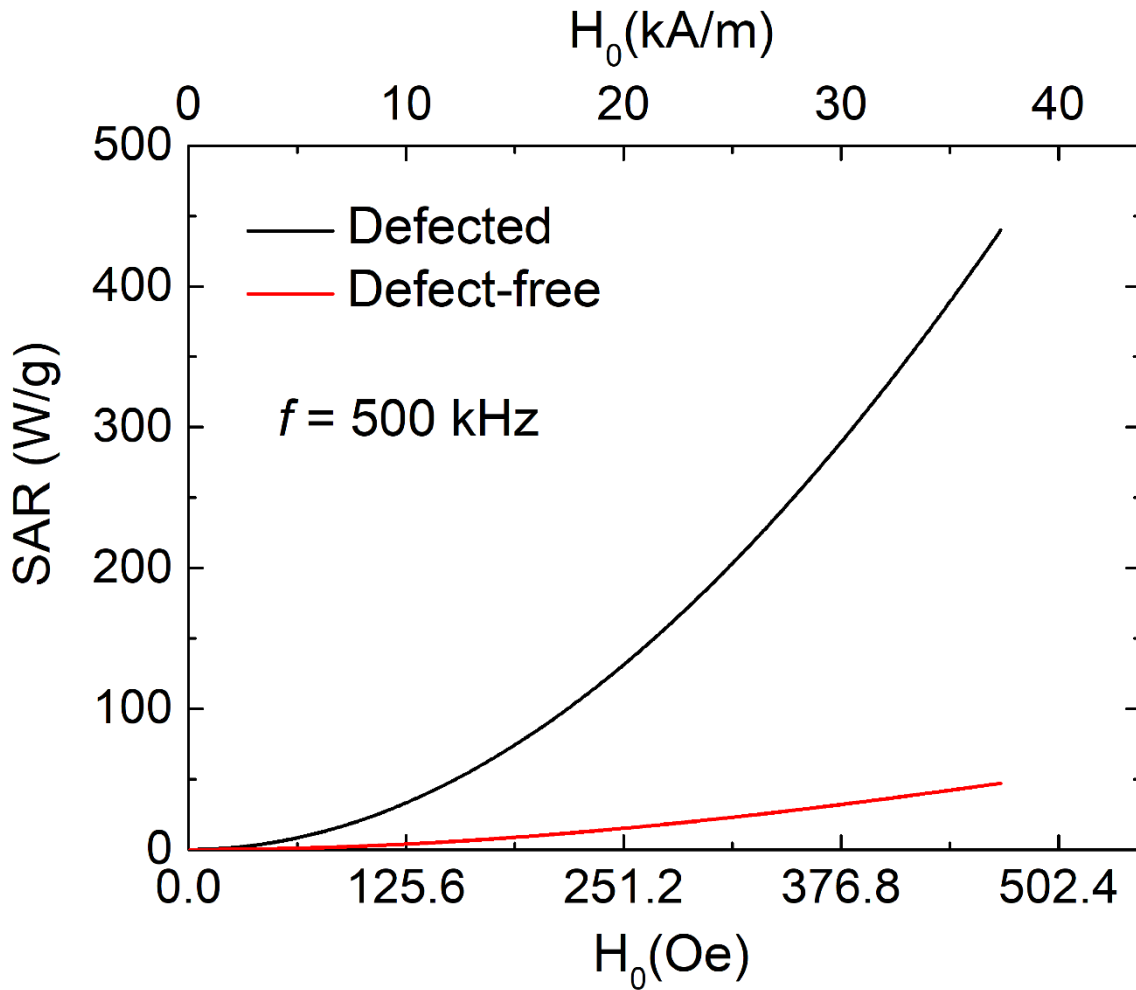
Οι τιμές που υπολογίσθηκαν αποτυπώνονται στην Εικόνα 4. 19, ενώ έχουν περιληφθεί και οι αντίστοιχες πειραματικές για άμεση σύγκριση. Γίνεται άμεσα εμφανές ότι τα θεωρητικά μοντέλα, που φτιάχτηκαν με δομή και μορφολογία που προσομοιάζει τα πειραματικά μετρημένα δείγματα, εμφανίζουν ποιοτικά την ίδια συμπεριφορά με τα νανοκρυσταλλικά δείγματα. Επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ανισοτροπίας ανταλλαγής σε κάποιο βαθμό ακόμα και για τα μονοφασικά, πλήρως οξειδωμένα σωματίδια, ενώ το core@shell σωματίδιο εμφανίζει σαφέστατα πολύ μεγαλύτερη ανισοτροπία ανταλλαγής λόγω σύζευξης σπιν στη διεπιφάνεια. Η ύπαρξη πεδίου exchange bias στα σωματίδια μίας φάσης αποδόθηκε στην ύπαρξη ατελειών (κενών θέσεων), καθώς στην περίπτωση τέλειων, μη διαταραγμένων σωματιδίων, αυτό δεν εμφανιζόταν.

Στο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, οι δομικές ατέλειες ήταν τυχαία διεσπαρμένες στον όγκο του νανοκρυστάλλου και μοντελοποιήθηκαν ως ασθενώς συζευγμένα FM ζεύγη σπιν με ισχυρή ανισοτροπία. Στην ουσία αυτό είναι μια προσομοίωση της πραγματικότητας, όπου η ύπαρξη κενής πλεγματικής θέσης στη φάση του σπινελίου, συνεπάγεται απώλεια της αντίστοιχης στροφορμής σπιν διαταράσσοντας σε εκείνο το σημείο την σιδηριμαγνητική τάξη (FiM order) και έχοντας σαν αποτέλεσμα σπιν τα οποία δεν αντισταθμίζονται, δημιουργώντας αυτό που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως pinning bond ή pinning center, ένα εντοπισμένο κέντρο ακινητοποίησης των στροφορμών δηλαδή, που δυσκολεύει τον επαναπροσανατολισμό των γειτονικών προς αυτό στροφορμών κατά την μεταβολή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Δεδομένου ότι στα μικρά σωματίδια (π.χ. S8, C12) ένα μεγάλο μέρος του σωματιδίου βρίσκεται επάνω ή κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου, η διαταραχή των σπιν που προκαλείται από αυτές τις ατέλειες σε ένα υψηλά διαταραγμένο σωματίδιο, όπως το S8, είναι σε θέση να δημιουργήσει έναν αξιοσημείωτο αριθμό επιφανειακών, μη αντισταθμισμένων σπιν (uncompensated spins), εμποδίζοντας περαιτέρω τον ομαλό επαναπροσανατολισμό των γειτονικών προς αυτά σπιν κατά την αντιστροφή πεδίου, ενισχύοντας έτσι κι άλλο το H_{EB} . Αυτό το φαινόμενο ενισχύεται επιπλέον στην επιφάνεια των μικρών σφαιρικών σωματιδίων, καθώς η καμπυλότητα της επιφάνειας οδηγεί σε μη συνευθειακή διαρρύθμιση των σπιν και

εν τέλει σε κεκλιμένα επιφανειακά σπιν (spin canting).¹⁷ Για τον ίδιο λόγο, η σφαιρική συμμετρία και το απότομο, ανομοιομόρφο σπάσιμο της δομής στην επιφάνεια (οι δομές τόσο του ορυκτού άλατος όσο και του σπινελίου είναι κυβικές) είναι πιθανόν να δημιουργεί ούτως ή άλλως την προδιάθεση σε σφαιρικά σωματίδια για περισσότερες ατέλειες και ισχυρότερα διαταραγμένη δομή σε σχέση με τα κυβικά. Όλοι αυτοί οι μηχανισμοί εξηγούν γιατί μικρά σωματίδια, χωρίς διεπιφάνειες μαγνητικών φάσεων με διαφορετική τάξη, εμφανίζουν εντούτοις πεδία ανταλλαγής (έστω και μικρά) και γιατί φερριπείν στο S8 το H_{EB} είναι συγκρίσιμο, αν όχι μεγαλύτερο, από το μεγαλύτερων διαστάσεων κυβικό σωματίδιο C12.

4.2.2. SAR και μαγνητική υπερθερμία

Η κατανόηση του ρόλου που παίζουν οι δομικές ατέλειες στην ανισοτροπία των νανοδομημένων κρυστάλλων, ανοίγει ίσως έναν νέο δρόμο στην προσπάθεια που γίνεται για την παρασκευή νανοκρυστάλλων με υψηλή μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση για εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας. Προς αυτή την κατεύθυνση αξίζει να διερευνηθεί η δυνατότητα ελέγχου των δομικών αυτών ατελειών με σκοπό την ενίσχυση της ανισοτροπίας. Η θερμική απόκριση ενός νανοκρυστάλλου όταν του εφαρμόζεται εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο συχνότητας f δίνεται από τον ρυθμό ειδικής απορρόφησης (SAR – Specific Absorption Rate) που μετράται σε W/g. Ενδεικτικά δίνονται στην **Εικόνα 4. 20** οι τιμές SAR που προέκυψαν για δύο περιπτώσεις: α) αυτή του σωματιδίου S8 λαμβάνοντας υπόψη τις διαταραχές δομής που διαπιστώθηκαν και σε ένα βαθμό ποσοτικοποιήθηκαν από την δομική ανάλυση και β) την περίπτωση του ίδιου σωματιδίου, με τέλεια όμως κρυσταλλική δομή και καθόλου ατέλειες. Στο σωματίδιο S8 λοιπόν έχουμε σχεδόν δεκαπλασιασμό της θερμικής του απόκρισης σε σχέση με το υποθετικό, μη-διαταραγμένο, δηλ. ~ 450 W/g συγκριτικά με ~50 W/g στα 500 Hz και πεδίο 37.3 kA/m. Χαρακτηριστικά και για λόγους σύγκρισης, αναφέρεται ότι σε τέλειους, μη-διαταραγμένους νανοκρυστάλλους Fe₃O₄ μεγέθους 9 nm έχει καταγραφεί πειραματική τιμή SAR 152 W/g.¹⁸



Εικόνα 4. 20 Προσομοίωση Monte Carlo των τιμών SAR συναρτήσει της έντασης του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου H_0 για το μικρό σωματίδιο S8 με δομικές ατέλειες (μαύρη καμπύλη) και η αντίστοιχη προσομοίωση για το ίδιο σωματίδιο με ιδανική δομή και καθόλου ατέλειες (κόκκινη καμπύλη).

4.3. Συμπεράσματα

Η επιτυχία του επιλεγμένου πρωτοκόλλου σύνθεσης να παράγει νανοκρυσταλλικά σωματίδια στενής και ελεγχόμενης κατανομής μεγεθών, καταδείχθηκε από τη δομική ανάλυση του παρόντος κεφαλαίου. Επίσης πιστοποιήθηκε η δυνατότητα ελέγχου του σχήματος, συγκεκριμένα η μορφοποίηση είτε σφαιρικών είτε κυβικών σωματιδίων. Το σημαντικότερο όμως ήταν η δυνατότητα δημιουργίας μιας διεπιφάνειας διαφορετικών μαγνητικών φάσεων που προκύπτει από την συνύπαρξη του AFM πυρήνα και του FiM κελύφους σε μια κρυσταλλική ετεροδομή τύπου πυρήνα-κελύφους.

Στόχος ήταν η δημιουργία επιπλέον μαγνητικής ανισοτροπίας στο σύστημα και η ενίσχυση της δυνατότητας των σωματιδίων να παράγουν θερμότητα όταν υποβάλλονται σε εξωτερικό, εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτό πράγματι έγινε και η επιπλέον ανισοτροπία αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στις αυξημένες τιμές H_C και στο πεδίο που προκύπτει από φαινόμενα σύζευξης – ανταλλαγής στην διεπιφάνεια (H_{EB} - Exchange bias). Καθώς παρασκευάστηκαν και μικρότερα σωματίδια, επιβεβαιώθηκε η γνώση που υπάρχει ήδη καταγεγραμμένη στη βιβλιογραφία, ότι απαιτείται ένα ελάχιστο μέγεθος σωματιδίου για να διατηρηθεί δομή πυρήνα-κελύφους. Στην περίπτωση μας βρέθηκε, ότι αυτό το κρίσιμο μέγεθος είναι περίπου 13 nm διάμετρος στην περίπτωση των σφαιρικών ή μήκος ακμής στην περίπτωση των κυβικών. Σωματίδια πολύ κάτω από αυτό το μέγεθος, όπως το σφαιρικό των 8 nm (S8), οξειδώνονται πλήρως προς σπινέλιο αμέσως μετά τη διαδικασία παρασκευής και δεν δείχνουν κανένα ίχνος ύπαρξης δεύτερης κρυσταλλικής φάσης κατά τον χαρακτηρισμό τους μετά τη σύνθεση. Σωματίδια που βρίσκονται κοντά στο προαναφερθέν κρίσιμο μέγεθος, όπως το κυβικό των 12 nm (C12), διατηρούν καταρχάς μια core@shell δομή η οποία είναι εμφανής στις εικόνες TEM που λαμβάνονται για την αξιολόγηση της σύνθεσης, τελικώς όμως οξειδώνονται σταδιακά και αντιμετωπίζονται ως μίας φάσης σωματίδια κατά τη διαδικασία μαγνητικής και δομικής ανάλυσης που ακολουθεί. Μεγαλύτερα από 13

nm σωματίδια, όπως το σφαιρικό των 15 nm (S15), επιδεικνύουν μία core@shell δομή, την οποία και διατηρούν σε βάθος κάποιων μηνών, εφόσον διατηρηθούν σωστά (σε εναιώρημα καλής ποιότητας, αεροστεγές φιαλίδιο και αποφυγή έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες). Ακόμα κι αυτό όμως το σωματίδιο, όταν χαρακτηρίστηκε με την τεχνική PDF από ακτινοβολία-X συγχρότρου, έδειξε μία αναλογία πυρήνα : κελύφους μικρότερη από αυτή που αναμενόταν ή είχε ποιοτικά και οπτικά εκτιμηθεί με τεχνικές μικροσκοπίας, για την ακρίβεια υπολογίστηκε ένας σχετικός μέσος όγκος πυρήνα < 15% επί του συνόλου του σωματιδίου, ένδειξη ίσως ότι μια αργή μεν, αλλά υπαρκτή διαδικασία οξειδωσης μπορεί να οδηγήσει ακόμα και μεγαλύτερα σωματίδια σε πλήρη οξείδωση. Αυτό καταδεικνύεται από την περίπτωση του αρκετά μεγαλύτερου σωματιδίου C18, κυβικού 18 nm, ήτοι όγκου 5832 nm³ (τετραπλάσιος όγκος από το S15) που λόγω ατυχούς χειρισμού και έκθεσης στην ατμόσφαιρα κατά την αποθήκευση οξειδώθηκε πλήρως, με παντελή έλλειψη ένδειξης έτερης φάσης κατά την μέτρηση με X-PDF. Η χημική σταθερότητα και η ευαισθησία στην οξείδωση είναι προφανώς καταλυτικής σημασίας για οποιαδήποτε πιθανή εφαρμογή. Εντούτοις, ακόμα και ο σχετικά μικρός όγκος πυρήνα του S15, οδηγεί στην ύπαρξη αξιοσημείωτου πεδίου H_{EB} και συνεκτικού πεδίου H_C , κάτι όμως που ενδεχομένως να μην οφείλεται μόνο στη διεπιφάνεια.

Το πιο ενδιαφέρον που αναδείχθηκε από την όλη προσπάθεια, είναι ο ρόλος των κρυσταλλικών δομικών ατελειών, κυρίως των κενών πλεγματικών θέσεων Fe, ειδικά καθώς σε αυτά τα σωματίδια που είναι ευαίσθητα στην οξείδωση, ο έλεγχος των ατελειών θα μπορούσε να αποτελέσει μία οδό για την ενίσχυση της μαγνητοκρυσταλλικής τους ανισοτροπίας και του δυναμικού χρήσης τους σε εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας. Αυτό αποδείχθηκε από τις διαφορετικές προσομοιώσεις που έγιναν για μη διαταραγμένης δομής και για διαταραγμένης δομής σωματίδια και που έδειξαν και πως ακόμη και πολύ μικρά σωματίδια μίας μαγνητικής φάσης (S8) με κρυσταλλικές ατέλειες, είναι σε θέση να εμφανίσουν πεδία ανταλλαγής (H_{EB}) που αποδόθηκαν στο ρόλο των κρυσταλλικών ατελειών ως κέντρα ακινητοποίησης σπιν που εισάγουν επιπλέον ανισοτροπία στην προσπάθεια επαναπροσαντολισμού των γειτονικών σπιν κατά την εναλλαγή πόλωσης πεδίου.

Συνολικά η δομική ανάλυση έδειξε ότι τα σφαιρικής μορφολογίας σωματίδια είναι περισσότερο επιρρεπή στην εμφάνιση ατομικών κρυσταλλικών ατελειών και συνεπώς θα πρέπει μάλλον να προτιμηθούν σε σχέση με τα κυβικά σε πιθανές εφαρμογές που μπορούν να εκμεταλλευτούν την ύπαρξη τέτοιων ατελειών. Η συσχέτιση της ύπαρξης ατελειών με την μορφολογία θα μπορούσε να αποδοθεί στις μηχανικές τάσεις που επάγονται από τη σφαιρική μορφολογία στα κυβικής συμμετρίας κρυσταλλικά πλέγματα τόσο του Fe_{1-x}O όσο και του Fe₃O₄ και στις αναμενόμενες ατέλειες δομή από το «σπάσιμο» της συμμετρίας κοντά στην επιφάνεια. Αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων, ένα σημαντικό μέρος των επιμέρους ιόντων βρίσκεται κοντά ή πάνω στην επιφάνεια και η κλίση των σπιν λόγω καμπυλότητας, τόσο στην επιφάνεια όσο και στη διεπιφάνεια, όταν αυτή υπάρχει, δρουν ενδεχομένως συνεργιστικά με τα ακινητοποιημένα σπιν λόγω ατελειών, ενισχύοντας τα πεδία πόλωσης - ανταλλαγής.

4.4. Βιβλιογραφία

- (1) Lappas, A.; Antonaropoulos, G.; Brintakis, K.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Iannotti, V.; Ausanio, G.; Kostopoulou, A.; Abeykoon, M.; Robinson, I. K.; Bozin, E. S. Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in Fe_3O_4 Nanocrystals. *Phys. Rev. X* **2019**, *9* (4), 041044. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041044>.
- (2) Song, Q.; Zhang, Z. J. Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Bimagnetic Spinel Ferrite CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 Nanocrystals with Core-Shell Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (24), 10182–10190. <https://doi.org/10.1021/ja302856z>.
- (3) Song, Q.; Zhang, Z. J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 6164–6168. <https://doi.org/10.1021/ja049931r>.
- (4) Noh, S.; Na, W.; Jang, J.; Lee, J.-H.; Lee, E. J.; Moon, S. H.; Lim, Y.; Shin, J.-S.; Cheon, J. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3716–3721. <https://doi.org/10.1021/nl301499u>.
- (5) Phan, M.-H.; Alonso, J.; Khurshid, H.; Lampen-Kelley, P.; Chandra, S.; Stojak Repa, K.; Nemati, Z.; Das, R.; Iglesias, Ó.; Srikanth, H. Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems. *Nanomaterials* **2016**, *6* (11), 221. <https://doi.org/10.3390/nano6110221>.
- (6) Dutta, P.; Pal, S.; Seehra, M. S.; Shah, N.; Huffman, G. P. Size Dependence of Magnetic Parameters and Surface Disorder in Magnetite Nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (7), 07B501. <https://doi.org/10.1063/1.3055272>.
- (7) Estrader, M.; López-Ortega, A.; Golosovsky, I. V.; Estradé, S.; Roca, A. G.; Salazar-Alvarez, G.; López-Conesa, L.; Tobia, D.; Winkler, E.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Morphis, A.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Gukasov, A.; Mirebeau, I.; Makarova, O. L.; Zysler, R. D.; Peiró, F.; Baró, M. D.; Bergström, L.; Nogués, J. Origin of the Large Dispersion of Magnetic Properties in Nanostructured Oxides: $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoparticles as a Case Study. *Nanoscale* **2015**, *7* (7), 3002–3015. <https://doi.org/10.1039/C4NR06351A>.
- (8) Hýtch, M. J.; Putaux, J.-L.; Pénisson, J.-M. Measurement of the Displacement Field of Dislocations to 0.03 Å by Electron Microscopy. *Nature* **2003**, *423* (6937), 270–273. <https://doi.org/10.1038/nature01638>.
- (9) Wetterskog, E.; Tai, C.-W.; Grins, J.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. Anomalous Magnetic Properties of Nanoparticles Arising from Defect Structures: Topotaxial Oxidation of $\text{Fe}_{1-x}\text{O}|\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ Core|Shell Nanocubes to Single-Phase Particles. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7132–7144. <https://doi.org/10.1021/nn402487q>.
- (10) O'Neill, H. S. C.; Dollase, W. A. Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinels from Powder XRD Structural Refinements: MgCr_2O_4 ,

ZnCr₂O₄, Fe₃O₄ and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl₂O₄. 15.

- (11) Kostopoulou, A.; Brintakis, K.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Douvalis, A. P.; Lascialfari, A.; Manna, L.; Lappas, A. Assembly-Mediated Interplay of Dipolar Interactions and Surface Spin Disorder in Colloidal Maghemite Nanoclusters. *Nanoscale* **2014**, *6* (7), 3764–3776. <https://doi.org/10.1039/C3NR06103E>.
- (12) Kostopoulou, A.; Velu, S. K. P.; Thangavel, K.; Orsini, F.; Brintakis, K.; Psycharakis, S.; Ranella, A.; Bordonali, L.; Lappas, A.; Lascialfari, A. Colloidal Assemblies of Oriented Maghemite Nanocrystals and Their NMR Relaxometric Properties. *Dalton Trans* **2014**, *43* (22), 8395–8404. <https://doi.org/10.1039/C4DT00024B>.
- (13) Walz, F. The Verwey Transition - a Topical Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (12), R285. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203>.
- (14) Papaefthymiou, G. C. Nanoparticle Magnetism. *Nano Today* **2009**, *4* (5), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.08.006>.
- (15) Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N. Numerical Study of the Exchange-Bias Effect in Nanoparticles with Ferromagnetic Core/Ferrimagnetic Disordered Shell Morphology. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (14), 144402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144402>.
- (16) Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Nogués, J. Enhanced Magnetic Properties in Antiferromagnetic-Core/Ferrimagnetic-Shell Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, srep09609. <https://doi.org/10.1038/srep09609>.
- (17) Baaziz, W.; Pichon, B. P.; Fleutot, S.; Liu, Y.; Lefevre, C.; Greneche, J.-M.; Toumi, M.; Mhiri, T.; Begin-Colin, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3795–3810. <https://doi.org/10.1021/jp411481p>.
- (18) Lee, J.-H.; Jang, J.; Choi, J.; Moon, S. H.; Noh, S.; Kim, J.; Kim, J.-G.; Kim, I.-S.; Park, K. I.; Cheon, J. Exchange-Coupled Magnetic Nanoparticles for Efficient Heat Induction. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (7), 418–422. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.95>.

5

Σύστημα $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Σύνθεση νανοκρυστάλλων

Το κεφάλαιο αυτό αφορά στο δεύτερο μεγάλο σκέλος της παρούσας διατριβής, συγκεκριμένα στη σύνθεση ενός συστήματος νανοκρυστάλλων τύπου πυρήνα κελύφους, αποτελούμενο από τα αντίστοιχα μητρικά οξειδία του σιδήρου ($\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$), όπου έχει επιχειρηθεί όμως η εισαγωγή ιόντων κοβαλτίου (Co^{2+}), σε μια προσπάθεια να επιτευχθεί η μερική χημική υποκατάσταση ιόντων Fe με αυτά του Co. Αυτό έγινε με σκοπό την ενίσχυση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας των εν λόγω δειγμάτων, ώστε να μελετηθεί το πώς αυτή αποτυπώνεται στις φυσικές ιδιότητες, κυρίως στον μαγνητισμό, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της θερμικής τους απόκρισης σε πιθανές εφαρμογές υπερθερμίας. Το Co θεωρείται

ότι καταλαμβάνει θέσεις Fe στο κρυσταλλικό πλέγμα των οξειδίων αυτών, λόγω του παρόμοιου μεγέθους και της δομής των δύο στοιχείων, οδηγώντας σε ένα περίπλοκο μικτό οξείδιο που περιγράφεται εν γένει από τον τύπο $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ χωρίς να ληφθεί καταρχάς υπόψη η όποια αντιστροφή στη δομή του σπινελίου. Η δομή του τελικού προϊόντος και οι ακριβείς θέσεις υποκατάστασης είναι αντικείμενο μεγάλης συζήτησης και είναι αμφίβολο αν με τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη μπορούμε τελικά να δώσουμε επαρκείς απαντήσεις σε αυτά τα ερωτήματα. Προτιμήθηκε η εισαγωγή του ιόντος υποκατάστασης εξ αρχής στο στάδιο παρασκευής των σωματιδίων, σε αντίθεση με κάποιες άλλες μεθόδους θερμικής κατεργασίας του τελικού προϊόντος, που έχουν στόχο την διάχυση μέσα σε αυτό του ιόντος υποκατάστασης. Αυτό έγινε διότι η παρούσα εργασία δίνει μεγάλη σημασία στη διατήρηση της μορφολογίας των δειγμάτων, η οποία όπως αποδείχτηκε διαταρασσόταν με τις εν λόγω τεχνικές. Για την ακρίβεια ακολουθήθηκε μία μάλλον ασυνήθιστη διαδικασία, σε σχέση με αυτές που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, η οποία εισάγει στην συνολική μέθοδο ορισμένα επιπλέον στάδια και παρασκευές και την κάνει πιο χρονοβόρα, έχει όμως κάποια πλεονεκτήματα που θα αναφερθούν στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, αντί να προστίθεται στο μίγμα της αντίδρασης η επιθυμητή ποσότητα πρόδρομης ένωσης του ιόντος υποκατάστασης, επετεύχθη η παρασκευή πρόδρομης ένωσης μικτού ελαϊκού συμπλόκου Fe/Co, στην επιθυμητή για κάθε δείγμα αναλογία, κάτι που επέτρεψε τον ακριβή έλεγχο της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος. Αυτός ο τρόπος παρασκευής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το τελικό προϊόν έχει τον γενικό τύπο που αναφέρθηκε πιο πάνω, ότι δηλαδή υιοθετεί και πάλι δομή τύπου πυρήνα-κελύφους και η υποκατάσταση ιόντων Fe με ιόντα Co γίνεται τόσο στον πυρήνα, όσο και στο κέλυφος, σε αντίθεση με άλλες τεχνικές.

5.1. Έλεγχος και χημική τροποποίηση σύστασης νανοκρυστάλλων – Ιοντική υποκατάσταση

Η τροποποίηση της χημικής σύστασης των νανοκρυστάλλων, τείνει να γίνει μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος τροποποίησης της δομής, με σκοπό να προσδώσουμε σε αυτούς ή να ενισχύσουμε κάποιες ιδιότητες, για παράδειγμα μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές ή βιολογικές. Στην προκειμένη περίπτωση ήταν οι μαγνητικές ιδιότητες αυτές που θέλαμε να ενισχύσουμε ή σε κάθε περίπτωση να μελετήσουμε, καταγράφοντας πώς αυτές μεταβάλλονται σε σχέση με έναν συνδυασμό παραγόντων σχετικών με την μορφολογία (λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 4) και τη χημική σύσταση. Η τροποποίηση αυτή επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός μικρού ποσοστού ιόντων που κανονικά δεν θα υπήρχαν στο κρυσταλλικό πλέγμα του αρχικού υλικού και, ειδικά όταν δουλεύουμε στην νανοκλίμακα, ενδιαφέρουσες νέες ιδιότητες αναδύονται από αυτή τη διαδικασία με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια να έχουμε σημαντική τεχνολογική πρόοδο χάρη στην χημική τροποποίηση νανοκρυστάλλων σε τομείς όπως η ηλεκτρονική (ημιαγωγοί κ.λ.π.), η φωτονική και αλλού. Μια ειδική περίπτωση χημικής τροποποίησης αποτελεί το λεγόμενο «doping» (ντοπάρισμα), όπου η αντικατάσταση ενός ιόντος της μήτρας με ένα ιόν ίδιου¹ ή διαφορετικού σθένους² γίνεται με σκοπό τον έλεγχο των φυσικών ιδιοτήτων που προκύπτουν κυρίως από την ηλεκτρονική δομή του κρυστάλλου.³ Συχνά το doping αναφέρεται ως η συνειδητή και σκόπιμη εισαγωγή «ακαθαρσιών» (impurities) σε ένα υλικό δέκτη για να ελέγξουμε τις ιδιότητές του. Τα υλικά αυτά συνήθως, αλλά όχι απαραίτητα είναι κρυσταλλικά και ως ακαθαρσία ορίζεται ένα άτομο, ή καλύτερα ιόν, που κανονικά δεν υπάρχει στην κρυσταλλική (ή μη κρυσταλλική) δομή του μητρικού υλικού. Με την αυστηρή έννοια του όρου, στην προκειμένη περίπτωση (σύστημα $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}-\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) δεν έχουμε doping, καθώς δεν μεταβάλλουμε την ηλεκτρονική κατανομή και δομή του υλικού δέκτη. Αν και ο όρος έχει χρησιμοποιηθεί σε κάποιο βαθμό στη βιβλιογραφία για να περιγράψει εν γένει την εισαγωγή ενός ξένου ιόντος σε μια μήτρα κρυσταλλικού υλικού, στην παρούσα

εργασία και προς αποφυγή παρερμηνειών, προτιμάται ο ακριβέστερος όρος «χημική υποκατάσταση». Το «ξένο» λοιπόν ιόν που προστίθεται και καλείται ιόν ντοπαρίσματος ή πρόσμιξη ή νοθευτής (dopant) ή ιόν υποκατάστασης στην περίπτωση μας, μπορεί να είναι ανιόν ή κατιόν οδηγώντας σε ανιονική ή κατιονική προσθήκη/υποκατάσταση αντίστοιχα. Το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού δέκτη που δέχεται την τροποποίηση, συχνά καλείται μήτρα. Το ιόν αυτό μπορεί είτε να παρεμβάλλεται, να μπαίνει δηλαδή ως παρένθετο ιόν (interstitial ion) ανάμεσα στα ήδη υπάρχοντα ιόντα/άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος, σε θέση που προβλέπεται να αποτελεί κενό χώρο με βάση την ιδανική κρυσταλλική δομή του υλικού δέκτη (οπότε και δεν αποτελεί υποκατάσταση), είτε συνηθέστερα στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων, να καταλαμβάνει μία από τις προβλεπόμενες κρυσταλλογραφικές θέσεις,⁴ αντικαθιστώντας ένα άλλο άτομο του μητρικού υλικού, συνήθως με παρόμοιο μέγεθος και χημική συμπεριφορά (ιονική ανταλλαγή).⁵ Το ιόν μπορεί λοιπόν να είναι ίδιου σθένους με αυτό που αντικαθιστά, μπορεί όμως να είναι και διαφορετικού σθένους ώστε να παράσχει επιπλέον ηλεκτρόνια ή να δημιουργήσει οπές (βλ. doping σε ημιαγωγούς n-type ή p-type αντίστοιχα). Στο ντοπαρίσμα με ιόντα διαφορετικού σθένους έχει δοθεί ίσως μεγαλύτερο βάρος μέχρι στιγμής, εξαιτίας των σημαντικών πιθανών εφαρμογών στους οξειδικούς ημιαγωγούς ευρέως χάσματος.^{6,7,8,9,10,11} Ακόμα και στην περίπτωση του ίδιου χημικού στοιχείου, όταν διαφοροποιηθεί το σθένος με το οποίο αυτό εισάγεται στο σύστημα του δέκτη, μπορεί να αλλάξει σημαντικά τόσο η στοιχειομετρία, όσο και η κρυσταλλική δομή του τελικού προϊόντος.¹² Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση παρένθετου ιόντος, διαταράσσεται αρκετά η δομή σε τοπικό επίπεδο και καταργείται η περιοδικότητα αυτής, αφού πρέπει να μετακινηθούν ελαφρώς από τη θέση τους κάποια προϋπάρχοντα ιόντα και να «ανοίξουν» τα κρυσταλλικά επίπεδα, δημιουργώντας χώρο για να δεχτούν το παρεμβαλλόμενο ιόν. Φυσικά υπάρχουν αρκετοί στερεοχημικής φύσεως περιορισμοί, ανάλογοι του κάθε συστήματος, σχετικά με τα ιόντα που μπορούν να δράσουν με αυτόν τον τρόπο. Γενικά και στις δύο περιπτώσεις, πρέπει να πληρούνται κάποια κριτήρια ως προς τη χημεία και την στερεοχημεία, για να μπορέσει ένα ιόν να δράσει ως ιόν ντοπαρίσματος ή εν γένει υποκατάστασης. Συνήθως ανήκει στην ίδια ομάδα του

περιοδικού πίνακα, για παράδειγμα ένα μέταλλο μεταπτώσεως υποκαθίσταται από ένα άλλο κοντινό μέταλλο μεταπτώσεως κ.ο.κ., ώστε να έχει παραπλήσιο μέγεθος, γιατί σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργούσε τέτοια διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα του δέκτη, που δεν θα μπορούσε να σταθεροποιηθεί θερμοδυναμικά, ούτως ώστε αυτή η προσθήκη ή υποκατάσταση δεν θα ήταν τελικά εφικτή. Σε κάθε περίπτωση η χημική αυτή τροποποίηση δημιουργεί φυσικά σε κάποιο βαθμό διαταραχές μικρής εμβέλειας γύρω από κάθε εισαχθέν ιόν, λόγω π.χ. στερεοχημικών διαταραχών ή ηλεκτρονιακών φαινομένων (σύζευξη σπιν κλπ) και αυτές οι διαταραχές είναι που δίνουν τελικά τις επιθυμητές ιδιότητες στο τελικό υλικό. Είναι άλλωστε γνωστό στην επιστήμη των υλικών ότι οι αποκλίσεις από την ιδανική δομή είναι συχνά επιθυμητές διότι σε αυτές οφείλονται οι ιδιότητες των υλικών που εκμεταλλευόμαστε τεχνολογικά. Άλλωστε η εισαγωγή τέτοιων «ακαθαρσιών» στα ημιαγώγιμα υλικά γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελέγχονται οι τελικές ιδιότητες αυτών και αποτελεί την βάση της σύγχρονης ηλεκτρονικής, ενώ η πρόοδος που έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια στις σύγχρονες τεχνολογίες δεν θα ήταν εφικτή σε διαφορετική περίπτωση, παρά τις τεχνικές προκλήσεις κατά τη συνθετική διαδικασία. Άλλες προηγμένες τεχνολογικά μέθοδοι για το ντοπάρισμα νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα η εισαγωγή προσμίξεων με χρήση παλμών λέιζερ σε υδατικά διαλύματα, έχουν επίσης μελετηθεί.¹³ Ειδικότερα στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων η εισαγωγή μόλις λίγων ιόντων ντοπαρίσματος μπορεί να τροποποιήσει σημαντικά τις ιδιότητές τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι κβαντικές τελείες (Quantum Dots - QDs) που βρίσκουν εφαρμογή σε σύγχρονες ηλεκτρονικές συσκευές όπως οι φωτοβολταϊκές κυψέλες και οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED).¹⁴

Σε αυτή την εργασία και με την μέθοδο παρασκευής που επιλέχθηκε, κατέστη εφικτός ο έλεγχος της αναλογίας ιόντων (Co/Fe) στο τελικό προϊόν σε ένα πολύ μεγάλο εύρος, πρακτικά χωρίς περιορισμό, ώστε να μπορεί να επιτυγχάνεται εν τέλει μια στοιχειομετρία που μάλλον ξεφεύγει από την περιορισμένης κλίμακας χημική υποκατάσταση, αφού σε κάποιες περιπτώσεις το ποσοστό του ιόντος υποκατάστασης ήταν τόσο ψηλό που έπαυε να αποτελεί πρόσμιξη, αλλά θα

λέγαμε πως τελικά οδηγούσε στην παρασκευή του αντίστοιχου φερρίτη κοβαλτίου, τουλάχιστον στη χημική φάση του κελύφους με δομή σπινελίου.

5.1.1. Μέθοδοι χημικής τροποποίησης

Τα τελευταία χρόνια οι χημικές διεργασίες που μας επιτρέπουν την ενσωμάτωση προσμίξεων στα κρυσταλλικά πλέγματα των μητρικών υλικών έχουν εξελιχθεί σημαντικά και η αντίστοιχη έρευνα έχει κάνει μεγάλη πρόοδο, ώστε να αντιμετωπίζονται οι σχετικές δυσκολίες, ειδικά σε ό,τι έχει να κάνει με νανοκρυσταλλικά υλικά και να ανοίγονται νέες ευκαιρίες για τεχνολογική εκμετάλλευση των τροποποιημένων νανოსωματιδίων που προκύπτουν. Παλαιότερα είχαν χρησιμοποιηθεί τεχνικές επιταξίας ή αντίστοιχες για την ανάπτυξη ντοπαρισμένων υλικών στην νανοκλίμακα, με εξαιρετικά αποτελέσματα ως προς τα παραγόμενα υλικά, με εφαρμογές ειδικά στις κβαντικές τελείες.^{15,16,17,18,19} Εντούτοις, σε αντίθεση με την ανάπτυξη κβαντικών τελειών πάνω σε επιφάνειες, η ανάπτυξη κβαντικών τελειών ή και άλλων ειδών νανოსωματιδίων με μεθόδους κολλοειδούς χημείας, προσφέρει επιπλέον πλεονεκτήματα, καθώς ο χειρισμός τους είναι πολύ ευκολότερος με τυποποιημένες χημικές διεργασίες και δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης πολύπλοκων δομών χωρίς την ανάγκη ύπαρξης υποστρώματος.²⁰ Έτσι, τα τελευταία περίπου 15 χρόνια οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν στραφεί εμφανώς προς την χημική υποκατάσταση με μεθόδους κολλοειδούς χημείας, παρά τις σημαντικές προκλήσεις που αυτές αντιμετωπίζουν. Στα συμπαγή υλικά, η εισαγωγή ή υποκατάσταση ιόντων επιτυγχάνεται συχνά με διάχυση των ιόντων αυτών στο ήδη παρασκευασμένο υλικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα νανοςωματίδια αυτό είναι εφικτό σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από τις θερμοκρασίες που απαιτούνται για την παρασκευή τους. Η διάχυση ιόντων σε νανοςωματίδια μπορεί να γίνει αρκετά ευκολότερα ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου. Αυτό μπορεί να κάνει απλούστερες τις εργαστηριακές διαδικασίες και την οργανολογία που απαιτείται, απαιτεί όμως συχνά πολύ καλό έλεγχο των συνθηκών, για να γίνεται η υποκατάσταση στο βαθμό που το επιθυμούμε και να

αποφύγουμε άλλες ανεπιθύμητες διεργασίες μέσα στο νανοσωματίδιο. Ας πάρουμε για παράδειγμα τη διάχυση και τελικώς αναδιάταξη ιόντων Fe και O στα σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους που έχουμε μελετήσει μέχρι στιγμής, όταν αυτά εκτεθούν στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για λίγες μέρες και που οδηγεί τελικά και στην ολοκληρωτική οξειδωση του πυρήνα και στα ενδιαφέροντα φαινόμενα λόγω δημιουργίας πλεγματικών διαταραχών που έχουν συζητηθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ως αντιπαράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η περίπτωση διάχυσης οξυγόνου σε δοκίμιο μονοκρυσταλλικού Y_2SiO_5 διαστάσεων 5 mm x 5 mm x 0.5 mm, όπου απαιτείται η θέρμανσή του στους 1100°C για 72 ώρες σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ιχνηθετημένου οξυγόνου, που προσομοιάζει τις κανονικές συνθήκες πίεσης, ώστε να ανιχνευθεί τελικά το οξυγόνο σε βάθος μόλις 1000 nm από την επιφάνεια του υλικού.²¹ Σε αυτή την περίπτωση από τις ενθαλπίες ενεργοποίησης προκύπτει ότι η πιο σημαντική κινητική παράμετρος αφορά στη διάχυση του ιόντος μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα παρά στην προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια. Μάλιστα οι μηχανισμοί διάχυσης αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς ακόμα και μέσα στο ίδιο υλικό υπάρχουν «εύκολες» οδοί και «δύσκολες» οδοί διάχυσης ανάλογα με την κρυσταλλική δομή.^{22,21} Στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων, προφανώς χάρη στον υψηλό λόγο επιφανείας/όγκου και συνεπώς της αυξημένης ενεργού επιφανείας, το στάδιο της προσρόφησης του ιόντος ντοπαρίσματος πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου παίζει σημαντικό ρόλο, ενώ η διάχυση λόγω του μικρού όγκου και των ατελειών δομής ειδικά κοντά στα σημεία που «σπάει» η δομή (επιφάνειες, διεπιφάνειες) είναι ευκολότερη και ταχύτερη. Όσον αφορά τους νανοκρυστάλλους, η όλη διεργασία χωρίζεται σε τέσσερα διακριτά στάδια: Επιφανειακή προσρόφηση του νέου ιόντος, ενσωμάτωσή του στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού δέκτη, διάχυση μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα και τέλος αποβολή από αυτό. Όλα αυτά τα φαινόμενα φυσικά είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενα, αλλά όπως προαναφέρθηκε οι κρίσιμες θερμοκρασίες για κάθε στάδιο είναι σημαντικά χαμηλότερες απ' ό,τι στα συμπαγή υλικά. Έτσι, για να έχουμε επιτυχημένη υποκατάσταση ή εισαγωγή προσμίξεων στα νανοϋλικά, απαιτείται να επιτευχθεί μια λεπτή ισορροπία μεταξύ των διαφόρων αυτών σταδίων. Υπάρχει όμως και η περίπτωση όπου η τροποποίηση επιχειρείται

εξαρχής κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του νανοσωματιδίου δέκτη. Οι μέθοδοι λοιπόν που ακολουθούνται, μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες και αναλύονται παρακάτω: στην πρώτη ανήκουν οι τεχνικές που «χτίζουν» το νανοσωματίδιο από την αρχή χρησιμοποιώντας πρόδρομες ενώσεις του υλικού του δέκτη και του ιόντος υποκατάστασης, ενώ στη δεύτερη έχουμε τις τεχνικές που κατεργάζονται έτοιμα νανοσωματίδια δέκτες στοχεύοντας σε χημική τροποποίηση μέσω διάχυσης ιόντων.²³

5.1.1.1. Χημική τροποποίηση νανοκρυστάλλων με κατάλληλη επιλογή πρόδρομων ενώσεων

Όπως σε κάθε σύνθεση νανοκρυστάλλων από πρόδρομες σύμπλοκες ενώσεις, έτσι κι εδώ ισχύουν οι ίδιες προδιαγραφές για την επιλογή των πρόδρομων αυτών ενώσεων. Σε περίπτωση δε που χρησιμοποιηθεί διαφορετική πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος του «δέκτη» και διαφορετική (ή διαφορετικές) για την εισαγωγή του ιόντος (ή ιόντων) πρόσμιξης/ υποκατάστασης, πρέπει να ληφθεί επιπλέον ειδική μέριμνα για τη ρύθμιση της αντιδραστικότητας των πρόδρομων αυτών ουσιών. Εν γένει η σύνθεση και πάλι βασίζεται στις αρχές του «nucleation and growth», όπως και στη σύνθεση απλούστερων νανοκρυστάλλων, δηλαδή στο διαχωρισμό και τον έλεγχο των σταδίων της δημιουργίας πυρήνων και της μεγέθυνσης αυτών (βλ. και κεφ. 3). Απλά η εισαγωγή προσμίξεων μπορεί να γίνει εφικτή είτε εστιάζοντας στο στάδιο της δημιουργίας πυρήνων, είτε εστιάζοντας σε αυτό της ανάπτυξης των σχηματισμένων πυρήνων. Στην πρώτη περίπτωση, η πρόδρομη ένωση του δέκτη και αυτή της πρόσμιξης αναμιγνύονται κατά τη διάρκεια του σταδίου της δημιουργίας πυρήνων. Το καθοριστικό εδώ είναι ότι οι συνθήκες της αντίδρασης και η αντιδραστικότητα των πρόδρομων ενώσεων πρέπει να ρυθμιστεί έτσι, ώστε ο σχηματισμός πυρήνων πρόσμιξης να προηγηθεί από αυτόν του υλικού δέκτη. Ένας απλός τρόπος είναι να ξεκινήσει το στάδιο του nucleation με την πρόδρομη ένωση της πρόσμιξης και αμέσως μετά να προστεθεί στο μίγμα της αντίδρασης η πρόδρομη ένωση του δέκτη. Οι πυρήνες πρόσμιξης που σχηματίζονται κατ' αυτόν τον τρόπο

επικαλύπτονται έπειτα από το υλικό δέκτη, καθώς αυτό αρχίζει να «πυρηνοποιείται» πάνω στον ήδη σχηματισμένο πυρήνα πρόσμιξης. Έτσι σχηματίζεται ένας νέος πυρήνας αντίδρασης που έχει στο εσωτερικό του μικρή ποσότητα των ιόντων πρόσμιξης και είναι επικαλυμμένος από τα ιόντα του δέκτη, κάτι αντίστοιχο με τη δομή πυρήνα/κέλυφος, όπου ο πυρήνας είναι η πρόσμιξη και το κέλυφος ο δέκτης.^{24,25} Αυτοί οι μεικτοί πυρήνες θα αποτελέσουν στη συνέχεια τα δομικά στοιχεία για το σχηματισμού του τελικού νανοκρυστάλλου. Στη δεύτερη περίπτωση, η πρόδρομη ένωση της πρόσμιξης προστίθεται στο μίγμα αφού έχουν ήδη αναπτυχθεί νανοκρύσταλλοι του υλικού δέκτη, χωρίς όμως αυτοί να έχουν φτάσει στο τελικό, επιθυμητό μέγεθος. Οι ήδη σχηματισμένοι νανοκρύσταλλοι απορροφούν τις προστιθέμενες προσμίξεις ενώ η ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος συνεχίζεται περαιτέρω είτε διατηρώντας την ίδια κρυσταλλική δομή, είτε σχηματίζοντας ένα ετεροκρυσταλλικό κέλυφος.²⁴ Με συνδυασμό μάλιστα των δύο διαφορετικών αυτών προσεγγίσεων μπορεί να επιτευχθούν ακόμα πιο σύνθετες δομές με δύο διαφορετικά ιόντα -προσμίξεις.²⁶ Υπάρχουν λοιπόν μεθοδολογίες ώστε να ελεγχθεί σε κάποιο βαθμό η διασπορά του ιόντος υποκατάστασης μέσα στον όγκο του σωματιδίου δέκτη. Αυτό φυσικά δεν είναι εύκολο, διότι απαιτεί πολύ προσεκτική ρύθμιση των σταδίων που προαναφέρθηκαν. Επίσης είναι από δύσκολο έως αδύνατο να ελεγχθεί η στοιχειομετρία, η αναλογία δηλαδή μεταξύ δέκτη και πρόσμιξης, όταν ακολουθείται η πιο πάνω περιγραφείσα τεχνική. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η πρόκληση, μπορεί να ακολουθηθεί μια διαφορετική προσέγγιση, όπου η πρόδρομη ένωση περιλαμβάνει όλα τα στοιχεία που απαιτούνται για την ανάπτυξη του νανοκρυστάλλου, δηλαδή τόσο τα στοιχεία του δέκτη, όσο και αυτά της πρόσμιξης και φυσικά τους απαιτούμενους οργανικούς υποκαταστάστες (Single Source Precursor - SSP), στις επιθυμητές αναλογίες. Αυτή η τεχνική μας δίνει καλύτερες δυνατότητες ελέγχου της τελικής στοιχειομετρίας. Εντούτοις χρειάζεται προσοχή κατά τον σχεδιασμό της πρόδρομης ένωσης, ώστε οι δεσμοί μεταξύ των δομικών στοιχείων του νανοκρυστάλλου και των οργανικών υποκαταστατών να σπάνε με τέτοιο τρόπο που να επιτρέπεται η ομοιόμορφη ανάπτυξη του νανοκρυστάλλου με τα επιθυμητά δομικά στοιχεία. Αυτό δεν είναι πάντα εφικτό, ανάλογα με τον

νανοκρύσταλλο που θέλουμε να παρασκευάσουμε. Υπάρχουν πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία, όπου για την παρασκευή σύνθετων συστημάτων οξειδίων πολλών συστατικών, κυρίως νανοδομημένων λεπτών υμενίων, αλλά και νανοσωματιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί κατεξοχήν πρόδρομες ενώσεις SSP που είναι διμεταλλικά αλκοξειδία, καρβοξυλικά ή β-δικετονικά συστήματα.^{27,28,29,30,31,32} Με τέτοιες πρόδρομες ενώσεις έχουν επιτευχθεί επίσης καλά ελεγχόμενες συνθέσεις απλών μεταλλικών οξειδίων³³ (βλ. και τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν και μελετήθηκαν στο κεφ. 3). Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη την επιτυχία αυτής της προσέγγισης στην ανάπτυξη νανοκρυστάλλων απλών ή πολυμεταλλικών οξειδίων, ελεγχόμενου μεγέθους και σχήματος, η χρήση SSP τράβηξε το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας ως πολλά υποσχόμενη μεθοδολογία ντοπαρίσματος/ υποκατάστασης.

Παρόλα αυτά οι μέθοδοι κολλοειδούς σύνθεσης υποκατεστημένων νανοσωματιδίων αντιμετωπίζουν στην πράξη αρκετές δυσκολίες ακόμα. Για να ελεγχθούν οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες μέσω της χημικής τροποποίησης του κρυσταλλικού πλέγματος της μήτρας, βασική προϋπόθεση είναι να έχουμε επιτυχημένη υποκατάσταση, δηλαδή επιτυχημένη ενσωμάτωση των προσμίξεων, επιτυχή αντικατάσταση των ιόντων του δέκτη με ιόντα της πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα και όχι για παράδειγμα απλή προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια του νανοκρυστάλλου. Επίσης πολλές φορές δίδεται η ψευδής εντύπωση ότι η διαδικασία είναι επιτυχής, διότι συγκεκριμένες αναλυτικές τεχνικές αποδεικνύουν για παράδειγμα ότι η αναλογία δέκτη-πρόσμιξης στο τελικό υλικό είναι η προβλεπόμενη (με βάση τη στοιχειομετρία της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε), αλλά αυτό δεν ισχύει. Αυτό συμβαίνει όταν έχουμε διαχωρισμό φάσεων και σχηματίζεται τελικά μια ετερογενής, κρυσταλλική ή μη, φάση που συνυπάρχει με το υλικό δέκτη.³⁴ Έτσι πρέπει να χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός αναλυτικών εργαστηριακών τεχνικών τόσο για την εκτίμηση της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος, όσο και για τον αποκλεισμό του ενδεχομένου σχηματισμού έτερης, μη επιθυμητής φάσης (π.χ. ICP-MS / XRD). Η υποκατάσταση νανοσωματιδίων με μεθόδους που σήμερα μπορεί να είναι τετριμμένες, παλαιότερα μόνο εφικτή δεν φάνταζε.³⁵ Οι μηχανισμοί και οι αρχές της φυσικής

που διακατέχουν την εισαγωγή προσμίξεων στα συμπαγή υλικά και στα νανοϋλικά διαφέρουν. Πιστεύεται ότι τα νανοσωματίδια υφίστανται μια διαδικασία αυτοκάθαρσης, αποβάλλοντας τελικά τις προσμίξεις, λόγω της υψηλότερης ενέργειας που απαιτείται για την ενσωμάτωση και διατήρησή τους σε σχέση με τα συμπαγή υλικά.^{36,37,38} Έτσι οι νανοκρυστάλλοι κατά τη διάρκεια της μεγέθυνσής τους τείνουν να αποβάλλουν τις προσμίξεις για να ελαχιστοποιήσουν τη συνολική ελεύθερη ενέργεια και να σταθεροποιηθούν. Παρόλα αυτά επειδή κινητικά φαινόμενα, παρά θερμοδυναμικά, είναι αυτά που κυρίως καθορίζουν την ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από τις οποίες λαμβάνουν χώρα οι κολλοειδείς συνθέσεις (< 400°C), η ενσωμάτωση των προσμίξεων μπορεί τελικά να επιτευχθεί εάν καταφέρουμε να ελέγξουμε τους ρυθμούς ανάπτυξης των πλεγμάτων του δέκτη και της πρόσμιξης, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω. Τέλος, αν και το μέγεθος αλλά και το σχήμα των παραγόμενων νανοσωματιδίων καθορίζεται κυρίως από τον έλεγχο των θερμοκρασιακών σταδίων της αντίδρασης, τη φύση των νανοκρυστάλλων, των διαλυτών και των επιφανειοδραστικών που χρησιμοποιούνται, υπάρχουν περιπτώσεις όπου το σχήμα των σωματιδίων διαφοροποιήθηκε ως συνάρτηση της εισαγωγής προσμίξεων.^{39,40}

5.1.1.2. Χημική τροποποίηση νανοκρυστάλλων με διάχυση ιόντων

Μια εναλλακτική και συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για την ιοντική υποκατάσταση κολλοειδών νανοκρυστάλλων, είναι αυτή της εισαγωγής νέων ιόντων μέσω διάχυσης. Σε αυτή την περίπτωση τα προς κατεργασία νανοσωματίδια έχουν ήδη παρασκευαστεί με τυπικές διαδικασίες κολλοειδούς χημείας και έπειτα υφίστανται κάποια ήπια θερμική κατεργασία σε κολλοειδές διάλυμα όπου προστίθεται το επιθυμητό ιόν υποκατάστασης (ενωμένο με κάποιον οργανικό υποκαταστάστη/ επιφανειοδραστικό, π.χ. ελαϊκό ανιόν) με σκοπό αυτό να προσροφηθεί στην επιφάνεια του νανοκρυστάλλου, να εγκολληθεί από αυτόν και στη συνέχεια να διαχυθεί μέσα στο κρυσταλλικό του πλέγμα αντικαθιστώντας συνήθως κάποιο από τα υπάρχοντα ιόντα, σε μια διαδικασία που καλείται

κατιοντική ή ανιοντική ανταλλαγή, ανάλογα με το φορτίο του ιόντος. Όπως προαναφέρθηκε, ενώ στα συμπαγή υλικά η διαδικασία αυτή απαιτεί μέρες ή και εβδομάδες σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, στους νανοκρυστάλλους λαμβάνει χώρα μέσα σε λίγα λεπτά σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες που μπορεί να είναι 60 - 100°C.⁴¹ Η θερμοκρασία εξαρτάται φυσικά από το ιόν υποκατάστασης και εν γένει το σύστημα με το οποίο δουλεύουμε και έτσι, ανάλογα με την περίπτωση, μπορεί να απαιτούνται και υψηλότερες θερμοκρασίες. Πάντως, αν λάβουμε υπόψη ότι σε μια κολλοειδή σύνθεση το στάδιο της δημιουργίας πυρήνων είναι τυπικά από 200 - 300°C και το στάδιο της μεγέθυνσης αυτών 300 - 400°C γίνεται εμφανές ότι η υποκατάσταση μέσω ιοντικής διάχυσης είναι ανεξάρτητη από τα δύο ξεχωριστά αυτά στάδια της κολλοειδούς σύνθεσης. Είναι μία κατά βάση κινητική διαδικασία, που περιλαμβάνει και ελέγχεται από 4 ξεχωριστά στάδια, όπως προαναφέρθηκε: επιφανειακή προσρόφηση, ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα του δέκτη, διάχυση και αποβολή από αυτό.⁴¹ Το κάθε ένα από αυτά τα στάδια έχει τις δικές του κρίσιμες θερμοκρασίες, έτσι μπορεί να ελεγχθεί η επιτυχής και ομοιόμορφη ενσωμάτωση ιόντων προσμίξεων στο μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα και να αποφευχθεί η πιθανή αποβολή τους από αυτό. Ο βαθμός υποκατάστασης μπορεί επίσης να ελεγχθεί από τη συγκέντρωση των προσμίξεων στο κολλοειδές διάλυμα ή και από τη φύση των επιφανειοδραστικών μορίων. Ελέγχοντας λοιπόν όλες αυτές τις παραμέτρους μπορεί να ρυθμιστεί και να εξισορροπηθεί η διαδικασία της ιοντικής ανταλλαγής κατά βούληση, με τρόπο μάλλον ευκολότερο σε σύγκριση με την χημική τροποποίηση μέσω της κολλοειδούς σύνθεσης που έχει ήδη περιγραφεί.⁴² Οι ήπιες συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται αυτές οι διεργασίες έχουν το πλεονέκτημα ότι εν γένει μπορεί να διατηρηθεί η μορφολογία των νανοκρυστάλλων ανεπηρέαστη για ένα πλήθος εφαρμογών, με κάποιες εξαιρέσεις και περιορισμούς βέβαια, όπως θα δούμε παρακάτω, αλλά και να εφαρμοστεί σε μεγάλο εύρος νανοκρυστάλλων, ακόμα και μετασταθών, αφού ο έλεγχος αφορά κυρίως την κινητική, όχι τη θερμοδυναμική. Επίσης, αφού μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να γίνει ακόμα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος,⁴³ αφήνει ανοικτό το ενδεχόμενο χρήσης ακόμα και σε περιπτώσεις βιολογικών εφαρμογών.

5.1.2. Πλεονεκτήματα χημικής τροποποίησης – η περίπτωση των μαγνητικών νανοκρυστάλλων: Μαγνητική υπερθερμία

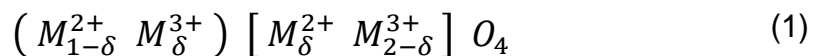
Στην περίπτωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων (γνωστών ως MNPs – Magnetic Nanoparticles) ή πιο εξειδικευμένα των μαγνητικών νανοκρυστάλλων, μιας και εδώ μελετάμε κυρίως υλικά κρυσταλλικής δομής, η ανάγκη για χημική τροποποίηση της δομής και οι προκλήσεις εύρεσης της ιδανικά τροποποιημένης δομής, προκύπτουν συχνά από την αναζήτηση υλικών που έχουν την καλύτερη δυνατή θερμική απόκριση, όταν υποβάλλονται σε εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία. Κάνοντας χρήση αυτής της ιδιότητας κάποιων μαγνητικών υλικών, υπάρχουν σημαντικές εξελίξεις στην τεχνική της μαγνητικής υπερθερμίας, ως θεραπευτικής προσέγγισης για την αντιμετώπιση καρκινικών όγκων.^{44,45} Μία συνηθισμένη στρατηγική προς αυτή την κατεύθυνση είναι η προσπάθεια αύξησης της μαγνητοκρυσταλλικής ανιστροπίας του υλικού. Ταυτόχρονα, το μέγεθος του νανοσωματιδίου είναι κρίσιμος παράγοντας σε αυτού του είδους τις βιοϊατρικές εφαρμογές, όπου επιδιώκεται η χρήση της ελάχιστης δυνατής ποσότητας σχετικά μικρών, αλλά ταυτόχρονα μαγνητικά ενεργών σωματιδίων για την αποφυγή πιθανής κυτοτοξικότητας. Έτσι τα μαγνητικά νανοσωματίδια που σχεδιάζονται για τέτοιες χρήσεις θα έπρεπε ιδανικά να βρίσκονται στην υπερπαραμαγνητική (superparamagnetic) περιοχή, να έχουν δηλαδή ένα κρίσιμο μέγεθος όχι μεγαλύτερο από 20 – 30 nm,^{46,47} χωρίς να εμφανίζουν σημαντική υποβάθμιση της δυνατότητας μαγνήτισής τους. Αρκετές, πολλά υποσχόμενες προσεγγίσεις έχουν διερευνηθεί για το σκοπό αυτό, συμπεριλαμβάνοντας την τροποποίηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων (ρύθμιση σχήματος και μεγέθους, ειδικά για σωματίδια 20 – 40 nm)⁴⁸, την ανάπτυξη μαγνητικών διεπιφανειών μέσω του σχηματισμού κελύφους διαφορετικής δομής (κρίσιμο ειδικά σε μικρότερα σωματίδια, π.χ. ~ 15 nm)^{49,50} και φυσικά την χημική τροποποίηση της δομής (π.χ. υποκατάσταση με Zn σε φερριτικά σωματίδια ~ 15 nm).⁵¹ Η αποτελεσματικότητα των δύο πρώτων μεθόδων, μαζί με τις σχετιζόμενες ατέλειες της κρυσταλλικής δομής έχουν συζητηθεί διεξοδικά στο προηγούμενο κεφάλαιο για σωματίδια τύπου πυρήνα-κελύφους $\text{Fe}_x\text{O}@\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ μικρότερα των 20 nm. Η θετική συνεισφορά διαταραχών δομής που προκύπτουν σε υποκατεστημένα

φερριτικά νανοσωματίδια ~ 8 – 10 nm έχει επίσης διερευνηθεί. Σε αυτά, η μερική υποκατάσταση του Fe από άλλα μεταλλικά στοιχεία μετάπτωσης στην νανοκρυσταλλική δομή, ενισχύει την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.⁵² Έτσι ενισχύεται η δυνατότητα αυτών των σωματιδίων να παράγουν μαγνητικά επαγόμενη θερμότητα (που εκφράζεται από το SAR) ενώ ταυτόχρονα διατηρούνται τα επιθυμητά μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Αυτή η βελτίωση συμβαίνει μέχρι ένα ποσοστό υποκατάστασης τουλάχιστον, που για την περίπτωση φερριτών κοβαλτίου $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ έχει βρεθεί να είναι $x = 0.6$ περίπου.^{53,54}

5.1.3. Μεικτοί Φερρίτες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο κεφάλαιο 3, οι φερρίτες είναι μια κατηγορία οξειδίων με κύριο συστατικό το σίδηρο και γενικό χημικό τύπο MFe_2O_4 , όπου M μπορεί να είναι Fe, Cu, Ba, Co, Zn, Mn, Ni, ενώ αποτελούν τυπικά παραδείγματα σιδηριμαγνητικού υλικού. Χρειάζεται κάποια προσοχή όταν αναφερόμαστε σε φερρίτη, διότι ο όρος έχει επικρατήσει για την περιγραφή διαφόρων υλικών ή και τεχνικών διατάξεων, όπως π.χ. η αλλοτροπική μορφή του σιδήρου $\alpha\text{-Fe}$, ο γενικός τύπος μαγνητικού υλικού που προκύπτει από μίξη απροσδιόριστης ποσότητας των προαναφερθέντων μετάλλων (τύπου MFe_2O_4) και σκωρίας σιδήρου και χρησιμοποιείται ως πυρήνας γύρω από τον οποίο περιελίσσονται τα χάλκινα καλώδια που σχηματίζουν τα πηνία στις ηλεκτρονικές διατάξεις, καθώς αντιστοίχως και η συσκευή φερρίτη, δηλαδή ένα ηλεκτρονικό εξάρτημα που τοποθετείται συνήθως γύρω από καλώδια για να εξασθενήσει τις ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές. Στην επιστήμη των υλικών πάντως όταν αναφερόμαστε σε φερρίτες εννοούμε την κατηγορία αυτή των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου και τους ξεχωρίζουμε μεταξύ τους ανάλογα με το μεταλλικό στοιχείο M, ως «cobalt ferrite» CoFe_2O_4 , «manganese ferrite» MnFe_2O_4 , κ.ο.κ., με το Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) να αποτελεί τον πρωτότυπο φερρίτη. Όπως έχει ήδη αναλυθεί για την

περίπτωση του μαγνητίτη, υιοθετούν τη δομή σπινελίου, όπου τα άτομα οξυγόνου διατάσσονται σε ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα FCC και τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν τις 8 τετραεδρικές πλεγματικές θέσεις (που συμβολίζονται με T_d ή παρενθέσεις «()») και τις 16 οκταεδρικές (που συμβολίζονται με O_h ή αγκύλες «[]»). Οι φερρίτες είναι ένα μίγμα δισθενών και τρισθενών μεταλλικών κατιόντων, του ίδιου χημικού στοιχείου ή και διαφορετικών. Στην γενική περίπτωση M_3O_4 έχουμε δύο ακραίες περιπτώσεις ως προς τη διάταξη των μεταλλικών ιόντων στις διάφορες πλεγματικές θέσεις, αυτή του κανονικού σπινελίου, με διάταξη $(M^{2+})[M^{3+}]_2O_4$ και αυτή του αντίστροφου σπινελίου με διάταξη $(M^{3+})[M^{2+}M^{3+}]O_4$. Ενώ δηλαδή στο κανονικό σπινέλιο τα δισθενή μεταλλικά κατιόντα καταλαμβάνουν τις 8 τετραεδρικές θέσεις και τα τρισθενή τις 16 οκταεδρικές, στο αντίστροφο σπινέλιο οι τετραεδρικές θέσεις έχουν αντικατασταθεί εξ' ολοκλήρου από τρισθενή ιόντα και οι οκταεδρικές μοιράζονται εξίσου σε δισθενή και τρισθενή ιόντα. Από εκεί κι έπειτα υπάρχουν και ενδιάμεσες καταστάσεις κατανομής ιόντων που περιγράφονται από τον τύπο



Όπου δ ο βαθμός αντιστροφής που παίρνει τιμές από 0 (κανονικό σπινέλιο) έως 1 (αντίστροφο σπινέλιο). Ο βαθμός αντιστροφής εξαρτάται μεταξύ άλλων από τον τρόπο παρασκευής του υλικού, για παράδειγμα ο συμπαγής φερρίτης του κοβαλτίου CoFe_2O_4 υιοθετεί δομή αντίστροφου σπινελίου, αφού όλα τα κατιόντα Co^{2+} βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις, ενώ τα κατιόντα σιδήρου Fe^{3+} διαμοιράζονται εξίσου μεταξύ οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων και δίνει βαθμό αντιστροφής $\delta = 1$, καθώς το Co^{2+} δείχνει μια σαφή προτίμηση στις οκταεδρικές θέσεις.^{55,56} Η τάση αυτή παραμένει και σε ενδιάμεσες στοιχειομετρίες $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ⁵⁷, ενώ ο ακριβής βαθμός αντιστροφής φαίνεται να καθορίζεται από τη θερμική κατεργασία που έχει υποστεί το δείγμα.⁵⁶ Αντιθέτως στην περίπτωση νανοδομημένου φερρίτη του κοβαλτίου τα κατιόντα Co^{2+} και Fe^{3+} είναι τυχαία κατανεμημένα σε οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις και, ανάλογα με τον τρόπο και τις συνθήκες παρασκευής, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία βαθμοί

αντιστροφής δ από 0.68 έως 0.76.^{58,59,60} Ο βαθμός αντιστροφής καθορίζει επίσης σε μεγάλο βαθμό τις μαγνητικές ιδιότητες.⁵⁷ Η περίπτωση του μαγνητίτη είναι μια ειδική περίπτωση όπου το οξείδιο αποτελεί μίγμα οξειδωτικών καταστάσεων ενός μόνο χημικού στοιχείου ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να αποτελούν και μίγμα τριών μεταλλικών κατιόντων.⁶¹ Δείγματα συμπαγούς $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ παρασκευάζονται συνήθως με χημικές διεργασίες στερεάς κατάστασης σε υψηλές θερμοκρασίες^{56,57}, ενώ νανοδομημένα δείγματα $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ έχουν παρασκευαστεί με πληθώρα μεθόδων, όπως διαλυτοθερμικές (solvothermal)^{55,62}, υδροθερμικές (hydrothermal)^{63,64}, αλλά και μεθόδους κolloειδούς χημείας στην λογική της χημικής υποκατάστασης νανοκρυστάλλων οξειδίου του σιδήρου, όπως περιγράφηκε πιο πάνω⁵² ή ακόμα και διεργασίες κατιοντικής ανταλλαγής.⁶⁵

5.1.3.1. Φερρίτες και μαγνητική τάξη

Αν και έχουν αναφερθεί κάποια πράγματα σχετικά με την μαγνητική τάξη στους σιδηριμαγνήτες στο προηγούμενο κεφάλαιο, αξίζει εδώ να γίνει μια πιο εκτεταμένη αναφορά, ώστε να γίνει κατανοητό πώς η υποκατάσταση μεταλλικών κατιόντων μεταπτώσεως στο κρυσταλλικό τους πλέγμα με άλλα αντίστοιχα, μπορεί να μεταβάλλει την μαγνητική τους συμπεριφορά.

Οι φερρίτες αποτελούνται από μεταλλικά στοιχεία που ανήκουν στα στοιχεία μεταπτώσεως και κυρίως σε αυτά της 4^{ης} περιόδου του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία αυτά είναι στοιχεία 3d, δηλαδή έχουν ημισυμπληρωμένα τα 3d ατομικά τροχιακά τους. Τα ηλεκτρόνια διαμοιράζονται στα 5 ατομικά τροχιακά ακολουθώντας τον κανόνα του Hund, με παράλληλη κατά προτίμηση διεύθυνση των σπιν, αποκτώντας έτσι το μέγιστο δυνατό άθροισμα κβαντικών αριθμών σπιν. Για να σχηματίσουν κατιόντα, τα συγκεκριμένα στοιχεία συνήθως χάνουν πρώτα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην εξωτερική στοιβάδα στο τροχιακό 4s και ακολούθως αρχίζουν να χάνουν ηλεκτρόνια από τη στιβάδα 3d καθώς αυξάνει το σθένος, ακολουθώντας και πάλι τον κανόνα του Hund, αντιστρόφως. Τα ηλεκτρόνια της ημισυμπληρωμένης 3d στοιβάδας συμμετέχουν στους

ΚΕΦ. 5 - ΣΥΣΤΗΜΑ $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

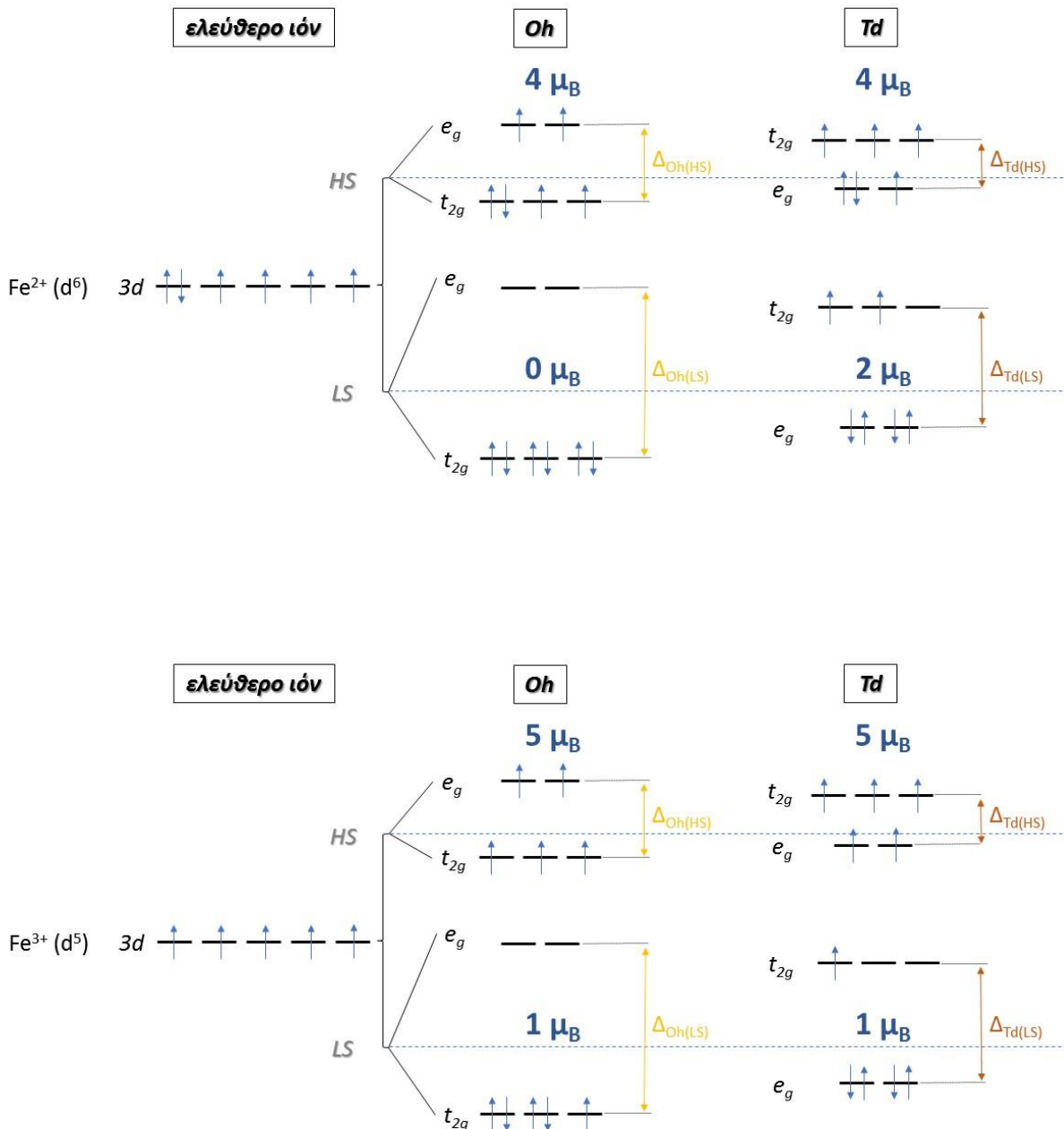
The image shows a standard periodic table of elements. A red box highlights the transition metal elements in the 4th period: Manganese (Mn), Iron (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), and Zinc (Zn). Below the main table, there are sections for the Lanthanide and Actinide series. The highlighted elements have the following electron configurations: Mn ($3d^5 4s^2$), Fe ($3d^6 4s^2$), Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$), Cu ($3d^{10} 4s^1$), and Zn ($3d^{10} 4s^2$).

Εικόνα 5. 1 Περιοδικός πίνακας των στοιχείων, όπου δίνεται έμφαση στα κυριότερα στοιχεία μεταπτώσεως της 4^{ης} περιόδου που σχηματίζουν τους συνήθεις φερριτές, καθώς και στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των εξωτερικών στιβάδων τους. Ο πρωτότυπος πίνακας ελήφθη από <https://sciencenotes.org/>.

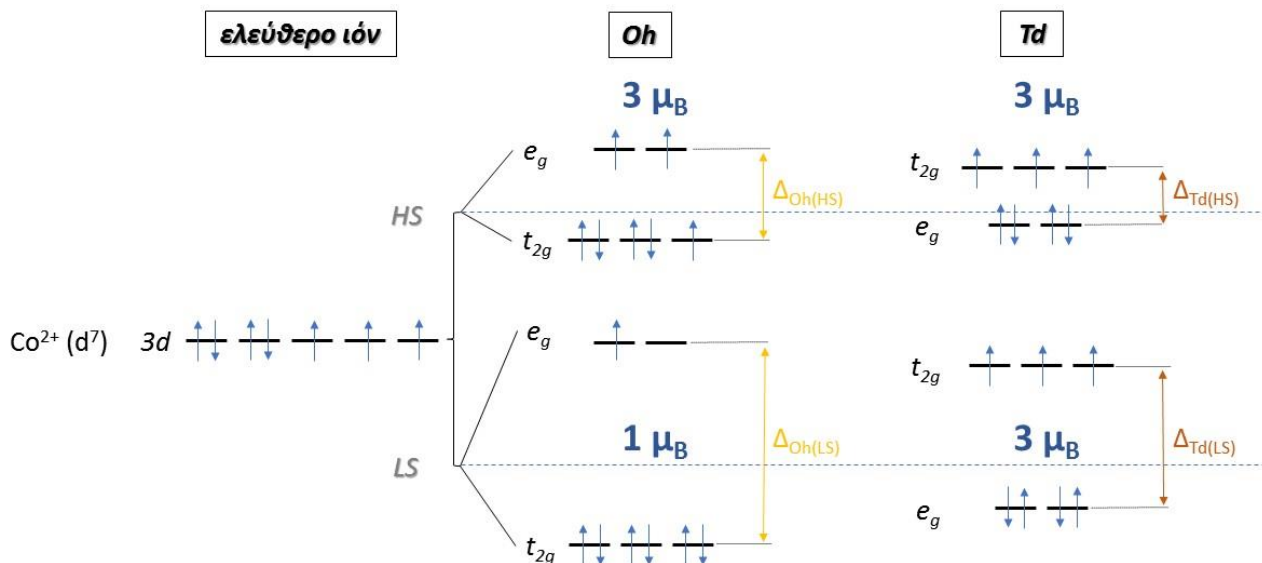
ηλεκτρονιακούς δεσμούς που δημιουργούν αυτά τα ιόντα για τη δημιουργία συμπλόκων ενώσεων ή κρυσταλλικών δομών. Έτσι η μαγνήτισή τους καθορίζεται κι αυτή από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτά τα τροχιακά και τον τρόπο που αυτά διευθετούνται.

Όταν ένα ιόν είναι ελεύθερο ή βρίσκεται εντός ομοιογενούς σφαιρικού πεδίου, η στιβάδα $3d$ είναι εκφυλισμένη, τα 5 τροχιακά που την αποτελούν δηλαδή έχουν την ίδια ενεργειακή στάθμη. Όταν όμως το ιόν αυτό βρεθεί υπό την επήρεια ενός πεδίου υποκαταστατών συγκεκριμένης γεωμετρίας, για να σχηματίσει χημικούς δεσμούς με αυτούς, με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους – υβριδισμού⁶⁶ και τη θεωρία κρυσταλλικού πεδίου,⁶⁷ η υποστιβάδα d διαχωρίζεται σε εκφυλισμένες υποομάδες τροχιακών. Στην περίπτωση των φερριτών δομής σπινελίου, μας ενδιαφέρει κυρίως η οκταεδρική και η τετραεδρική γεωμετρία υποκαταστατών, καθώς τα μεταλλικά κατιόντα καταλαμβάνουν οκταεδρικές ή τετραεδρικές κρυσταλλογραφικές θέσεις, βρίσκονται δηλαδή στο κέντρο οκταέδρων ή τετραέδρων, οι κορυφές των οποίων ορίζονται από τα ανιόντα οξυγόνου με τα οποία συνδέονται. Στην οκταεδρική γεωμετρία η υποστιβάδα $3d$ διαχωρίζεται σε

μία διπλά εκφυλισμένη ομάδα υψηλότερης ενέργειας που περιλαμβάνει τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} που χαρακτηρίζονται ως ομάδα e_g , καθώς και σε μια τριπλά εκφυλισμένη ομάδα χαμηλότερης ενέργειας που περιλαμβάνει τα τροχιακά d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} και χαρακτηρίζεται ως ομάδα t_{2g} . Στην περίπτωση της τετραεδρικής γεωμετρίας ο διαχωρισμός είναι παρόμοιος, μόνο που σε αυτή την περίπτωση η ομάδα t_{2g} είναι αυτή που βρίσκεται υψηλότερα ενεργειακά από την ομάδα e_g . Όταν λοιπόν αίρεται ο πενταπλός εκφυλισμός της στιβάδας 3d, τα ηλεκτρόνια πρέπει να αναδιαταχθούν. Η πλήρωση των τροχιακών προφανώς ξεκινά από αυτά που βρίσκονται χαμηλότερα ενεργειακά. Όταν αυτά πληρωθούν με μονήρη ηλεκτρόνια, για να ικανοποιείται ο κανόνας του Hund, κάποια ηλεκτρόνια θα πρέπει να υπερπηδήσουν το ενεργειακό χάσμα που χωρίζει τις δύο νέες εκφυλισμένες καταστάσεις, για να καταλάβουν τα κενά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας και αφού συμπληρωθούν όλα τα τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, αυτά που έχουν περισσέψει αρχίζουν να συζεύγνυνται ξεκινώντας και πάλι από τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Υπό ορισμένες συνθήκες το ενεργειακό χάσμα είναι τέτοιο που συμφέρει ενεργειακά η σύζευξη των ηλεκτρονίων καταρχάς στη χαμηλότερη στάθμη, κατά παρέγκλιση του κανόνα. Δημιουργούνται έτσι δύο πιθανές διευθετήσεις των ηλεκτρονίων, μία κατάσταση υψηλού σπιν που προκύπτει όταν μονήρη ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν από ένα τροχιακό 3d και όταν δεν υπάρχουν άλλα ελεύθερα τροχιακά, τα επιπλέον ηλεκτρόνια συζεύγνυνται και μια κατάσταση χαμηλού σπιν, όπου η σύζευξη των ηλεκτρονίων στην χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη ευνοείται. Από τη στιγμή που ο μαγνητισμός ως φαινόμενο οφείλεται στην συνισταμένη μαγνητική ροπή που προκύπτει από τις μεμονωμένες μαγνητικές ροπές των ηλεκτρονίων, εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς ότι η διάταξη των ηλεκτρονίων στην ημισυμπληρωμένη στιβάδα 3d των στοιχείων μεταπτώσεως καθορίζει την μαγνητική τους συμπεριφορά και την ολική μαγνητική ροπή που θα εμφανίσει ο φερρίτης. Ο χημικός δεσμός σε αυτά τα οξειδία δομής σπινελίου, μπορεί να αντιμετωπιστεί κατά προσέγγιση ως ιοντικός δεσμός, με την κρυσταλλική δομή να καθορίζεται από ελκτικές και απωστικές, ηλεκτροστατικής φύσεως δυνάμεις.⁶⁸



Εικόνα 5.2 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για τα ιόντα Fe^{2+} , Fe^{3+} , όταν αυτά είναι ελεύθερα και όταν βρίσκονται υπό την επήρεια πεδίου υποκατασταστών, οκταεδρικής ή τετραεδρικής γεωμετρίας. Διακρίνονται δύο πιθανές καταστάσεις, high spin (HS) και low spin (LS) και οι αντίστοιχες μαγνητικές ροπές ανά ιόν σε μαγνητόνες Bohr (μ_B).



Εικόνα 5. 3 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για το Co^{2+} , όταν αυτό είναι ελεύθερο και όταν βρίσκεται υπό την επήρεια πεδίου υποκαταστατών, οκταεδρικής ή τετραεδρικής γεωμετρίας. Διακρίνονται δύο πιθανές καταστάσεις, high spin (HS) και low spin (LS) και οι αντίστοιχες μαγνητικές ροπές ανά Co^{2+} σε μαγνητόνες Bohr (μ_B).

Έτσι, τα ηλεκτρόνια της στιβάδας $3d$ των μεταλλικών κατιόντων Co^{2+} , Fe^{2+} και Fe^{3+} που σχηματίζουν τα σπινέλια Fe_3O_4 και CoFe_2O_4 , μπορούν να διαταχθούν με τους πιθανούς τρόπους που φαίνονται στην **Εικόνα 5. 2** και την **Εικόνα 5. 3**.

Για τον μαγνητίτη, στην περίπτωση υψηλού σπιν (High Spin - HS) τα ηλεκτρόνια των ιόντων σιδήρου κατανέμονται όπως φαίνεται στις εικόνες, αναλόγως αν καταλαμβάνουν οκταεδρική ή τετραεδρική θέση, ενώ και στις δύο γεωμετρίες δίνουν τελικά μαγνητική ροπή $4 \mu_B$ ανά Fe^{2+} και $5 \mu_B$ ανά Fe^{3+} . Στην περίπτωση άλλων κατιόντων, όπως π.χ. το Co^{2+} η μαγνητική ροπή του ιόντος εξαρτάται από τη γεωμετρία του πεδίου υποκαταστατών του και μπορεί μάλιστα να διαφοροποιείται σημαντικά (βλ. περίπτωση LS για το Co^{2+}), οπότε η δομή του σπινελίου, αν δηλαδή αυτό είναι κανονικό ή αντίστροφο, καθώς και ο βαθμός αντιστροφής του, επιδρά στην συνολική μαγνήτιση αυτού, αφού η διάταξη των

κατιόντων στις διάφορες κρυσταλλογραφικές θέσεις συνδέεται με την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά.

Ο μαγνητίτης, όπως είναι γνωστό, υπό κανονικές συνθήκες υιοθετεί δομή αντίστροφου σπινελίου, με τυχαία κατανομή κατιόντων, ενώ είναι σύστημα υψηλού σπιν (HS), διότι αυτή η κατάσταση ευνοείται ενεργειακά.⁶⁹ Σε υψηλές πιέσεις (> 25 GPa) υπάρχουν ενδείξεις για κάποια δομική αλλαγή, που βασίζονται σε παρατηρήσεις μεταβολής των μαγνητικών ιδιοτήτων και της αγωγιμότητας. Υπάρχουν αντικρουόμενες υποθέσεις γι' αυτό το φαινόμενο, που προσπαθούν να το συνδέσουν είτε με μια μετάβαση από τη δομή αντίστροφου σπινελίου σε δομή κανονικού σπινελίου,^{70,71} είτε με μία μετάβαση του ιόντος Fe^{2+} από κατάσταση υψηλού σπιν (HS) σε κατάσταση ενδιάμεσου σπιν (Intermediate spin - IS).⁷² Δεν έχει ξεκαθαρίσει ακόμα που ακριβώς οφείλονται οι διαφοροποιήσεις των ιδιοτήτων σε υψηλές πιέσεις, αν και οι προηγούμενες υποθέσεις έχουν μάλλον καταρριφθεί.^{73,69} Εντούτοις, το βέβαιο είναι ότι υπό κανονικές συνθήκες και για τις περιπτώσεις που μελετάμε εδώ, η δομή παραμένει η γνωστή προαναφερθείσα.

Όταν λοιπόν σε μια διαδικασία ιοντικής υποκατάστασης εισάγουμε ιόντα Co^{2+} στο Fe_3O_4 , τότε θα υπέθετε κανείς πως αυτά υποκαθιστούν κατά προτίμηση τα ιόντα Fe^{2+} γιατί αυτή η υποκατάσταση ευνοείται στερεοχημικά, αφού η ιοντική ακτίνα του Co^{2+} σε κρύσταλλο είναι μικρότερη από αυτή του Fe^{2+} και μεγαλύτερη από αυτή του Fe^{3+} , όπως έχουν υπολογισθεί κατά Shannon⁷⁴ (Πίνακας 5. 1), ενώ έτσι διατηρείται και η ηλεκτρική ουδετερότητα. Εντούτοις το Co^{2+} τείνει να υποκαθιστά τόσο ιόντα Fe^{2+} όσο και Fe^{3+} , σε οκταεδρικές κατά προτίμηση θέσεις.^{75,76}

Συνεπώς ένα ιόν με μαγνητική ροπή, που οφείλεται στο σπιν των ηλεκτρονίων, 4 μB , αντικαθίσταται με ένα ιόν που έχει μαγνητική ροπή 3 μB . Αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση της ολικής μαγνητικής ροπής του φερρίτη. Όσο δε πιο εκτεταμένη η υποκατάσταση τόσο χαμηλώνει η συνολική ηλεκτρονιακή μαγνητική ροπή, κάτι που αποτυπώνεται πειραματικά κατά τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας χ .

Πίνακας 5. 1 Ιοντικές ακτίνες των Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} σε κρυσταλλικά στερεά, σε pm, για τις δύο πιθανές γεωμετρίες που συναντάμε στα σπινέλια (οκταεδρική, τετραεδρική). Παρατίθενται οι τιμές τόσο για καταστάσεις υψηλού σπιν, όσο και για χαμηλού σπιν (όπου έχουν υπολογισθεί). Δίνεται το μέγεθος που ορίστηκε ως κρυσταλλική ακτίνα (crystal radius) και σε παρένθεση η ενεργός ιοντική ακτίνα (effective ionic radius) κατά Shannon.*

	<i>Oh</i>		<i>Td</i>	
	<i>HS</i>	<i>LS</i>	<i>HS</i>	<i>LS</i>
Fe^{2+}	92 (78)	75 (61)	77 (63)	--
Fe^{3+}	78.5 (64.5)	69 (55)	63 (49)	--
Co^{2+}	88.5 (74.5)	79 (65)	72 (58)	--

*Ο όρος effective ionic radius χρησιμοποιήθηκε για να υπάρχει αντιστοιχία με τον προηγούμενο υπολογισμό ιοντικών ακτίνων από τον Pauling, ο οποίος είχε λάβει υπόψη το δραστικό πυρηνικό φορτίο και αντιμετωπίζει τα ιόντα με το μοντέλο των μαλακών σφαιρών που αλληλεπικαλύπτονται στον κρύσταλλο. Εντούτοις, κατά Shannon, ο υπολογισμός που αφορά στην κρυσταλλική ακτίνα πλησιάζει περισσότερο στο πραγματικό φυσικό μέγεθος των ιόντων στα κρυσταλλικά στερεά.

Στην περίπτωση λοιπόν του Co, μπορεί η μαγνητική ροπή να μειώνεται, αυξάνει όμως η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία⁶⁴ και οι φερρίτες κοβαλτίου θεωρούνται σκληρά μαγνητικά υλικά, σε αντίθεση με τον μαγνητίτη και τον μαγκεμίτη.⁶² Έτσι, η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των φερριτών κοβαλτίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, ειδικά όσον αφορά εφαρμογές μαγνητικής απεικόνισης και μαγνητικής υπερθερμίας, που αναμένεται να ευνοούνται από την αύξηση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι επιλέγοντας το ιόν και το ποσοστό υποκατάστασης, μπορούμε να ελέγξουμε ιδιότητες που οφείλονται σε εγγενή χαρακτηριστικά των στοιχείων μεταπτώσεως (μέγεθος, κατανομή ηλεκτρονίων, υβριδισμό και ενεργειακά επίπεδα, HS/LS καταστάσεις κλπ) και να τις εκμεταλλευτούμε με τρόπο που να ενισχύει συγκεκριμένα φυσικά φαινόμενα

5.2. Εργαστηριακή σύνθεση χημικά τροποποιημένων νανοκρυστάλλων τύπου πυρήνα-κελύφους

Για τη σύνθεση χημικά τροποποιημένων νανοκρυστάλλων οξειδίων του σιδήρου τύπου πυρήνα-κελύφους, έπρεπε να επιλεγεί ένα εργαστηριακό πρωτόκολλο ιοντικής υποκατάστασης το οποίο να πληροί κάποιες προϋποθέσεις. Καταρχήν ως σύστημα αναφοράς επιλέχθηκε το σύστημα πυρήνα-κελύφους $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ που μελετήθηκε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο σχεδιασμός προέβλεπε ότι σε αυτό το σύστημα θα επιχειρείτο εισαγωγή ιόντων στοιχείων μεταπτώσεως, παραπλήσιου μεγέθους του Fe, με τέτοιο τρόπο ώστε να μην διαταραχθεί η κρυσταλλική δομή και ο core-shell χαρακτήρας τους, αλλά και να διατηρείται η δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας των νανοσωματιδίων. Αν και η περίπτωση της υποκατάστασης στη φάση του σπινελίου (φερρίτη), στο κέλυφος δηλαδή, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και γι'αυτό συζητήθηκε ιδιαίτερος στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι το εργαστηριακό πρωτόκολλο που επιλέχθηκε οδηγεί σε core@shell σωματίδια, όπου η ιοντική υποκατάσταση κατά πάσα πιθανότητα έχει λάβει χώρα τόσο στο κέλυφος, όσο και στον πυρήνα (Fe_{1-x}O). Αυτό οδήγησε σε ιδιαίτερα ενδιαφέροντα και ίσως μη αναμενόμενα φαινόμενα που θα αναλυθούν περαιτέρω στη συνέχεια και έκανε σαφές ότι στο παρόν σύστημα η ρύθμιση όλων των παραγόντων για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος είναι μία ιδιαίτερος λεπτή και απαιτητική διαδικασία.

Οι παραγόμενοι νανοκρύσταλλοι θα χαρακτηρίζονταν στη συνέχεια με τις ίδιες τεχνικές χαρακτηρισμού, με ιδιαίτερη έμφαση και πάλι στην τεχνική x-PDF από σύγχροτρον, ώστε να συσχετιστούν, αν είναι δυνατόν, οι νέες μαγνητικές ιδιότητες που θα προκύψουν με την εσωτερική δομή τους και να συγκριθούν με την προηγούμενη σειρά, μη τροποποιημένων, δειγμάτων. Συνεπώς θα έπρεπε να διατηρηθούν κατά το δυνατόν σταθερές οι μεταβλητές που επηρεάζουν τη σύνθεση και συνεπώς τη δομή του τελικού προϊόντος, ώστε οι όποιες μεταβολές να αποδοθούν στην ιοντική υποκατάσταση και μόνο. Στόχος ήταν να παραχθούν σωματίδια με ενισχυμένη μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία λόγω της ιοντικής

υποκατάστασης στις δύο μαγνητικές φάσεις, μαζί με φαινόμενα πόλωσης ανταλλαγής (exchange bias) προερχόμενα κυρίως από τις διακριτές διεπιφάνειες σιδηριμαγνήτη/αντισιδηρομαγνήτη, που θα οδηγούσαν σε ενισχυμένες τιμές SAR, στοχεύοντας κυρίως σε βιοϊατρικές εφαρμογές μαγνητικές υπερθερμίας.

5.3. Εργαστηριακή σύνθεση νανοκρυστάλλων δομής τύπου πυρήνα-κελύφους $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Για τη σύνθεση νανοκρυστάλλων πυρήνα-κελύφους με ελεγχόμενο σχήμα και στενές κατανομές μεγεθών, όπου έχει επιτευχθεί υποκατάσταση ενός καθορισμένου ποσοστού σιδήρου από κοβάλτιο, ακολουθήθηκε μια παρόμοια, ελαφρά τροποποιημένη διαδικασία, όπως αυτή που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο για τη σύνθεση μη υποκατεστημένων νανοκρυστάλλων οξειδίων του σιδήρου. Όπως προαναφέρθηκε τα πρωτόκολλα, αλλά και η μορφολογία των παραγόμενων σωματιδίων έπρεπε να είναι παρόμοια στις δύο περιπτώσεις, έτσι ώστε να έχει νόημα μια σύγκριση της δομής και των φυσικών ιδιοτήτων. Έτσι, το επιλεγθέν πρωτόκολλο έδωσε νανοκρυστάλλους μεγεθών 14 - 18 nm περίπου, παρόμοιους δηλαδή με τους μη υποκατεστημένους και ευρισκόμενους στην περιοχή μεγεθών που μπορούν να επιδείξουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά και αποδοτική μετατροπή της μαγνητικής ενέργειας σε θερμική. Συνεπώς το πρωτόκολλο σύνθεσης έδινε και πάλι τη δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους και του σχήματος (σφαιρικό ή κυβικό), διατηρώντας μία διακριτή δομή πυρήνα-κελύφους, ενώ επιπλέον επέτρεπε πολύ καλό έλεγχο της χημικής σύστασης των δειγμάτων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, δηλ. του ποσοστού κοβαλτίου x και y με βάση των άνω τύπο. Το συνολικό ποσοστό των Co των δειγμάτων που θα συζητηθούν στη συνέχεια ποικίλει από 12% έως 35%. Αν και όπως προαναφέρθηκε, η ιοντική υποκατάσταση είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος, υπάρχει ένα σημαντικό μειονέκτημα όσον αφορά την εφαρμογή της σε διφασικούς νανοκρυστάλλους βουστίτη-σπινελίου τύπου

πυρήνα-κελύφους. Εάν ήδη σχηματισμένοι νανοκρύσταλλοι αυτής της μορφής υποστούν θερμική κατεργασία, η εξαιρετικά ευαίσθητη δομή πυρήνα-κελύφους μπορεί να κινδυνεύσει, λόγω οξειδωσης του πυρήνα. Ακόμα και ήπια θέρμανση των νανοκρυστάλλων σε ένα επιπλέον συνθετικό στάδιο μετά το σχηματισμό τους, σε κολλοειδές διάλυμα που περιέχει τα απαραίτητα ιόντα για την ιοντική υποκατάσταση, θα μπορούσε να δημιουργήσει το χημικό δυναμικό για την έναρξη φαινομένων διάχυσης στον πυρήνα και το κέλυφος, που θα οδηγούσαν ενδεχομένως σε πλήρη οξείδωση της δομής ορυκτού άλατος του πυρήνα προς σπινέλιο.⁷⁷ Στην παρούσα μελέτη η ύπαρξη μαγνητικής διεπιφάνειας μεταξύ ενός αντισιδηρομαγνητικού και ενός σιδηριμαγνητικού υλικού είναι καθοριστική για την μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση των νανοκρυστάλλων, ενώ ταυτόχρονα επιχειρείται η ενίσχυση αυτής της απόκρισης μέσω άλλων τύπων μαγνητικής ανισοτροπίας (μαγνητοκρυσταλλικής, επιφανειακής κλπ.) έτσι απορρίφθηκε η χρήση της μεθόδου της ιοντικής υποκατάστασης και επιλέχθηκε αυτή της χρήσης κατάλληλων οργανικών πρόδρομων ενώσεων στο αρχικό στάδιο της σύνθεσης. Δύο διαφορετικές προσεγγίσεις δοκιμάστηκαν για αυτό τον σκοπό. Η πρώτη αφορά την μίξη των επιθυμητών ποσοτήτων δύο διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων, μίας που περιέχει τον σίδηρο και μιας που περιέχει το κοβάλτιο. Στη δεύτερη γίνεται χρήση μίας μόνο πρόδρομης ένωσης, που περιέχει τόσο τον σίδηρο, όσο και το κοβάλτιο, σε προκαθορισμένη αναλογία. Οι προσεγγίσεις αυτές έδωσαν και οι δύο καλοσχηματισμένους νανοκρυστάλλους $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, με δυνατότητα ρύθμισης του λόγου Co/Fe . Η πρώτη περίπτωση όπου αναμιγνύονται δύο διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις παρέχει μία μεγαλύτερη ευελιξία, καθώς από τις ίδιες πρόδρομες ενώσεις μπορούν να παραχθούν σωματίδια με ποικίλα ποσοστά Co και Fe , απλά ρυθμίζοντας κατάλληλα τις ποσότητες των αντιδρώντων. Εντούτοις η δεύτερη δίνει τη δυνατότητα πολύ ακριβέστερου ελέγχου του ποσοστού Co στους νανοκρυστάλλους που σχηματίζονται τελικά, αλλά απαιτεί την παρασκευή διαφορετικής πρόδρομης σύνθεσης για κάθε δείγμα διαφορετικής σύστασης, προσθέτοντας επιπλέον στάδια χημικών παρασκευών και κάνοντας όλη την προσπάθεια πιο χρονοβόρα.

5.3.1.1. Εξοπλισμός και αντιδρώντα

Όπως και στην περίπτωση της σύνθεσης νανοκρυστάλλων οξειδίων του σιδήρου τύπου $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, έτσι κι εδώ οι αντιδρώσες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν όπως παρελήφθησαν από τις παρασκευάστριες εταιρείες χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν και πάλι ελαϊκό οξύ (Oleic acid, technical grade, 90%), οκταδεκένιο (octadecene, technical grade, 90%), εξάνιο (hexane, ACS reagent, $\geq 99\%$), εθανόλη (absolute ethanol, $\geq 98\%$), ελαϊκό νάτριο (sodium oleate powder, 82%). Όλα τα παραπάνω αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma Aldrich. Επίσης, χλωρίδιο του σιδήρου (Iron (III) chloride - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS/Ph Eur reagent, $\geq 99\%$), αλλά στην προκειμένη περίπτωση και χλωρίδιο του Κοβαλτίου (Cobalt (II) chloride - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS reagent, 98%) από την εταιρεία Merck χρησιμοποιήθηκαν ως δότες ιόντων σιδήρου και κοβαλτίου αντίστοιχα, για να σχηματίσουν τα ελαϊκά σύμπλοκα Fe(III)-oleate, Co(II)-oleate ή το μικτό σύμπλοκο Fe(III)/Co(II)-oleate που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις και παρασκευάστηκαν εργαστηριακά. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε όπου αυτό απαιτούνταν.

5.3.1.2. Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων

Στην πλειονότητα των συνθέσεων προτιμήθηκε η παρασκευή μίας μόνο πρόδρομης ένωσης, που να περιέχει και τα δύο ιόντα (Fe^{3+} , Co^{2+}) στις επιθυμητές για κάθε δείγμα αναλογίες. Η πρόδρομη ένωση μεικτού ελαϊκού συμπλόκου παρασκευαζόταν πριν από κάθε σύνθεση και μπορούσε να δώσει νανοκρυστάλλους καθορισμένη αναλογίας Fe/Co, με δυνατότητα ρύθμισης φυσικά του σχήματος και του μεγέθους. Η παρασκευή του πρόδρομου μεικτού συμπλόκου γίνεται με ταυτόχρονη διάσπαση των αλάτων $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, παρουσία ελαϊκού νατρίου στους 60°C περίπου, με βάση το πρωτόκολλο που δίνει τον ελαϊκό σίδηρο, όπως περιγράφεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο. 16 mmol άλατος $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 48 mmol ελαϊκού νατρίου διαλύονται σε μείγμα διαλυτών, συγκεκριμένα 56 mL εξάνιο, 32 mL αιθανόλη και 24 mL απιονισμένο νερό, σε

σφαιρική τρίλαιμη φιάλη. Η απαιτούμενη ποσότητα $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (με βάση την επιθυμητή αναλογία Fe/Co στους ναοκρυστάλλους που θα σχηματιστούν) προστίθεται στο μίγμα, ρυθμίζοντας κάθε φορά ανάλογα την ποσότητα του ελαϊκού νατρίου. Για να γίνει αυτό, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι για τη σταθεροποίηση κάθε ιόντος Fe^{3+} απαιτούνται τρία ελαϊκά ανιόντα, ενώ για κάθε ιόν Co^{2+} απαιτούνται δύο. Εντούτοις οι ποσότητες των διαλυτών διατηρούνται οι ίδιες. Στη συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται στους 60 - 65°C σε ατμόσφαιρα αργού για τέσσερις ώρες και έπειτα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης διαχωρίζεται η άνω οργανική φάση, που περιέχει το μεταλλικό σύμπλοκο, από την υδατική φάση που μένει στο κάτω μέρος της χοάνης. Έπειτα ακολουθεί έκπλυση της οργανικής φάσης με περίπου 30mL απιονισμένο νερό και εκ νέου διαχωρισμός. Η διαδικασία της έκπλυσης επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές. Τέλος, η οργανική φάση με το σύμπλοκο ξηραίνεται πάνω σε θερμαντική πλάκα, υπό ήπια θέρμανση και ανάδευση. Αυτό γίνεται με επιμέλεια μέχρι να εξατμιστεί πλήρως το νερό που έχει απομείνει και δεν έχει διαχωριστεί αποτελεσματικά, μια διαδικασία που μπορεί να διαρκέσει μερικές ώρες. Το πυκνότερο ελαιώδες προϊόν που προκύπτει, εμφανίζει ένα χρώμα που ποικίλει από σκούρο κόκκινο έως καφέ, αναλόγως με το περιεχόμενο του Co. Περισσότερο Co οδηγεί κατά κανόνα και σε πιο σκούρο (καφέ) χρώμα. Όπως έχει προαναφερθεί, λαμβάνονται μέτρα ώστε το προϊόν να μην εκτεθεί σε φως, ενώ πριν τη σύνθεση μπορεί να χρειαστεί ήπια θέρμανση για να εξασφαλιστεί η ρευστότητά του και η ευκολία στον χειρισμό του.

Στις περιπτώσεις σύνθεσης ναοκρυσταλλικών δειγμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά δύο ξεχωριστές πρόδρομες ενώσεις, αυτές παρασκευάστηκαν ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία. Η πρόδρομη ένωση σιδήρου παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας ακριβώς τις ίδιες ποσότητες αντιδρώντων που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ για την πρόδρομη ένωση κοβαλτίου, 16 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 32 mmol ελαϊκού νατρίου διαλύονται σε 42 mL εξάνιο, 24 mL αιθανόλη και 18 mL απιονισμένο νερό, ενώ η υπόλοιπη διαδικασία είναι πανομοιότυπη με την προαναφερθείσα. Για τη σύνθεση των ναοκρυστάλλων, οι επιθυμητές ποσότητες από κάθε πρόδρομη ένωση

αναμιγνύονται στο αρχικό στάδιο της σύνθεσης, με τη διαδικασία που ακολουθεί να μη διαφέρει στην μία και την άλλη περίπτωση. Όπως απεδείχθη και οι δύο μέθοδοι ήταν επιτυχείς στην παρασκευή υψηλής ποιότητας νανοκρυστάλλων.

5.3.1.3. Πρωτόκολλο σύνθεσης νανοκρυστάλλων

Οι κολλοειδείς συνθέσεις έλαβαν χώρα σε τρίλαιμες σφαιρικές φιάλες των 100 mL, συνδεδεμένες με σύστημα αναρροής (συμπυκνωτή ατμών ελικοειδούς σχήματος) σε γραμμή Schlenk. Για τη θέρμανση των φιαλών χρησιμοποιήθηκαν θερμαντικοί μανδύες, συνδεδεμένοι με ψηφιακούς ελεγκτές, ενώ κατάλληλο θερμοζεύγος βυθισμένο στο διάλυμα της αντίδρασης διάβαζε και μεταβίβαζε την πληροφορία της θερμοκρασίας στον ψηφιακό ελεγκτή. Αυτή η διάταξη εξασφάλιζε ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας αντίδρασης. Αέριο αργό (Ar) χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία αδρανούς, προστατευτικής ατμόσφαιρας, ενώ εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αναγωγικό μίγμα 5% H_2/Ar για προστασία από την οξείδωση του ευαίσθητου οξειδίου δομής ορυκτού άλατος. Όπως και στην περίπτωση των νανοκρυστάλλων $\text{FeO}@Fe_3O_4$, η αφαίρεση της προστατευτικής ατμόσφαιρας και η έκθεση του μίγματος στο περιβάλλον θεωρείται ότι σχηματίζει ένα οξειδωμένο κέλυφος τύπου σπινελίου, δίνοντας έτσι τη γνωστή δομή πυρήνα κελύφους.

Συγκεκριμένα ακολουθήθηκε παρόμοιο πρωτόκολλο με αυτό του κεφ. 3 για τη σύνθεση νανοκρυστάλλων $\text{FeO}@Fe_3O_4$, με ελαφρές τροποποιήσεις κυρίως ως προς τις πρόδρομες ενώσεις. Σε μία τυπική σύνθεση, 2.4 mmol μικτού ελαϊκού σιδήρου/κοβαλτίου με καθορισμένη αναλογία Fe/Co διαλύονται σε οκταδεκένιο. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται δύο πρόδρομες ενώσεις, δηλαδή ελαϊκός σίδηρος και ελαϊκό κοβάλτιο, τότε φροντίζουμε η συνολική ποσότητά τους να είναι 2.4 mmol, ρυθμίζοντας κατά βούληση τη σχετική αναλογία. Σαν επιφανειοδραστικό χρησιμοποιείται ολεϊκό οξύ, συγκεκριμένα 1.2 mmol. Η ποσότητα του διαλύτη (οκταδεκένιο) υπολογίζεται έτσι ώστε να προκύπτει τελικά μια αναλογία μικτής πρόδρομης ένωσης ίση με 0.2 mol/kg διαλύματος. Το σύνθηες πρωτόκολλο θέρμανσης, με τρία διακριτά στάδια, ακολουθείται κι εδώ. Πρώτα το μίγμα

θερμαίνεται στους 100°C υπό κενό για 60 min ώστε να απομακρυνθούν υγρασία και οξυγόνο. Έπειτα η θερμοκρασία αυξάνει στους 220°C , με έναν ρυθμό περίπου $10^\circ\text{C} / \text{min}$, για το στάδιο της δημιουργίας πυρήνων. Για το τελικό στάδιο, αυτό της ανάπτυξης του κρυστάλλου, το μίγμα πρέπει να θερμανθεί στους 320°C με τον ίδιο περίπου ρυθμό θέρμανσης. Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός αυτών των δύο σταδίων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι καθοριστικής σημασίας για την παρασκευή νανοκρυστάλλων με μορφολογική ομοιογένεια και στενή κατανομή μεγεθών, ενώ μικρές διαφοροποιήσεις σε αυτά τα δύο στάδια, κυρίως ως προς το χρόνο παραμονής, επιτρέπουν τον έλεγχο του τελικού μεγέθους. Αυτό το πρωτόκολλο με έναν χρόνο παραμονής περίπου 60min σε κάθε ένα από τα τρία στάδια, δίνει νανοκρυστάλλους με μέση διάμετρο από 14 έως 18 nm. Όπως έχει τεκμηριωθεί στη βιβλιογραφία και επιβεβαιωθεί και από την παρούσα εργασία, η προσθήκη άλατος ελαϊκού νατρίου σε αναλογία 1:8 – 1:5 ως προς την πρόδρομη ένωση, χωρίς άλλες τροποποιήσεις, είναι αρκετή για να την αλλαγή του σχήματος από σφαιρικό σε κυβικό. Σε αυτή την περίπτωση, οι όποιες δοκιμές έγιναν, έδωσαν κυβικούς νανοκρυστάλλους ελαφρώς μεγαλύτερου μεγέθους, με μέση ακμή 18-20 nm. Αυτό είναι ευκολότερο όταν χρησιμοποιείται μία μόνο πρόδρομη ένωση και όχι μείξη αυτών, διότι στη δεύτερη περίπτωση η ακριβής ρύθμιση του λόγου ελαϊκό νάτριο/ πρόδρομα ελαϊκά μεταλλικά σύμπλοκα, γίνεται αρκετά δυσκολότερη, με αποτέλεσμα όπως αποδείχθηκε πειραματικά, να μην παράγονται καλοσχηματισμένοι κυβικοί νανοκρυστάλλοι όπως στην περίπτωση $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Στο τέλος της σύνθεσης, το κolloειδές μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Η καταβύθιση των νανοκρυστάλλων επιτυγχάνεται με προσθήκη αιθανόλης. Ακολουθεί διαχωρισμός με φυγοκέντριση στις 6000 rpm για 5min, απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού, διασπορά της σκόνης νανοκρυστάλλων σε εξάνιο, και επανακαταβύθιση με αιθανόλη σε αναλογία 1:1 ως προς το εξάνιο. Αποτελεσματικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με εκ νέου φυγοκέντριση. Μετά την επαναδιασπορά σε εξάνιο, συνήθως απαιτείται σύντομη (λίγων λεπτών) παραμονή σε λουτρό υπερήχων, που βοηθά την αποτελεσματική διασπορά. Υπερβολική υπερηχοβόληση εν τούτοις είναι πολύ πιθανό πως θα υποβαθμίσει την ποιότητα του εναιωρήματος, αφού αποκόπτει επιφανειοδραστικά

από την επιφάνεια των σωματιδίων. Η συνολική διαδικασία διασποράς – επανακαταβύθισης – φυγοκέντρισης, επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές (συνολικά τέσσερις) σε χαμηλότερη όμως ταχύτητα, 1000 rpm. Αυτή η διαφοροποίηση στην ταχύτητα αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στον αποτελεσματικό διαχωρισμό μεγεθών και στην παραλαβή του στενού εύρους μεγεθών που επιθυμούμε, διότι όσο καλά και να γίνει η ρύθμιση του μεγέθους στο στάδιο της σύνθεσης, ένας μικρός πληθυσμός μικρότερων ή μεγαλύτερων από το επιθυμητό σωματιδίων συνυπάρχει συνήθως στο τελικό παραλαμβανόμενο εναιώρημα.

5.3.2. Συμπεράσματα και αξιολόγηση πρωτοκόλλου σύνθεσης

Η τροποποίηση του συνθετικού πρωτοκόλλου που χρησιμοποιήθηκε στο Κεφ.3 για την μερική υποκατάσταση ιόντων Fe από ιόντα Co, κρίνεται απόλυτα επιτυχής. Ο έλεγχος μεγέθους και σχήματος επετεύχθει και σε αυτή την περίπτωση με τους ίδιους τρόπους που είχαν διερευνηθεί και καθιερωθεί κατά την παρασκευή νανοκρυσταλλικών ετεροδομών πυρήνα-κελύφους $\text{FeO}@Fe_3O_4$. Βέβαια, καθώς ο έλεγχος της κυβικής μορφολογίας επιτυγχάνεται μέσω της ρύθμισης της ποσότητας των ελεύθερων ελαϊκών ανιόντων, η παρασκευή καλοσχηματισμένων κυβικών δομών γίνεται εδώ δυσκολότερη, ειδικά στην περίπτωση της μίξης διαφορετικών ελαϊκών πρόδρομων συμπλόκων. Τα ελαϊκά σύμπλοκα είναι εργαστηριακές παρασκευές, με άγνωστη τελική καθαρότητα και ενδεχομένως περιέχουν ποσότητες μη συμπλεγμένων ελαϊκών ανιόντων (πιθανότατα σταθεροποιημένα ως ιόντα νατρίου) που τελικά επηρεάζουν την προσπάθεια ρύθμισης της μορφολογίας. Κατά πάσα πιθανότητα αυτός είναι και ο λόγος που ακόμα και στο Κεφ.3 η ακριβής ρύθμιση του σχήματος ήταν κάποιες φορές δύσκολη. Και οι δύο προσεγγίσεις πάντως για την παρασκευή υποκατεστημένων με Co φερριτών, δηλαδή τόσο αυτή της μίξης ελαϊκού σιδήρου και ελαϊκού κοβαλτίου, όσο και αυτή της παρασκευής μικτού συμπλόκου ελαϊκού σιδήρου/κοβαλτίου, κρίνονται από τα αποτελέσματα επαρκείς. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων προτιμήθηκε η δεύτερη γιατί παρέχει καλύτερη και πιο

συστηματική ρύθμιση του ποσοστού Co στο τελικό προϊόν. Όπως θα αναφερθεί και στο επόμενο κεφάλαιο, η εκτίμηση του ποσοστού Co ξεχωριστά σε κάθε μία από τις δύο κρυσταλλικές φάσεις μέσω της τεχνικής x-PDF όπως ελπίζαμε, δεν κατέστη δυνατή, λόγω παρόμοιων ατομικών παραγόντων σκέδασης των δύο στοιχείων. Δυστυχώς δεν υπήρχε στη διάθεσή μας αναλυτική εργαστηριακή τεχνική που να παρέχει αυτή τη δυνατότητα. Η γνώση όμως του συστήματος και της διαδικασίας οξειδωσης του αρχικά σχηματιζόμενου οξειδίου FeO προς Fe_3O_4 με τους μηχανισμούς που αναφέρονται στην ερευνητική αυτή δουλειά, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εισαγωγή ποσοστού Co στην αντίδραση οδηγεί στον σχηματισμό $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}$ το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται προς $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ δημιουργώντας την ετεροδομή τύπου πυρήνα-κελύφους $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Τα αντίστοιχα οξείδια άλλωστε CoO και Co_3O_4 είναι γνωστό ότι υιοθετούν την ίδια δομή με τα FeO και Fe_3O_4 (ορυκτού άλατος και σπινελίου αντίστοιχα), ενώ τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη δομική ανάλυση των νανοκρυστάλλων και τον ρόλο που παίζει το Co στη δομή του πυρήνα, οδηγούν και αυτά στο συμπέρασμα ότι το Co ενσωματώνεται τόσο στον πυρήνα όσο και στο κέλυφος. Το γεγονός αυτό κάνει τα παραγόμενα με αυτή την μέθοδο σωματίδια πιο ελκυστικά από άλλα που ενδεχομένως να είχαν υποβληθεί σε μετα-συνθετική διαδικασία κατιοντικής ανταλλαγής, με μη εγγυημένα αποτελέσματα ως προς τη διάχυση και τελική διασπορά του ιόντος υποκατάστασης στον όγκο του νανοκρυστάλλου, αλλά και πιθανότατα αδυναμία διατήρησης της core@shell δομής.

5.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Pradeev raj, K.; Sadaiyandi, K.; Kennedy, A.; Sagadevan, S.; Chowdhury, Z. Z.; Johan, Mohd. R. B.; Aziz, F. A.; Rafique, R. F.; Thamiz Selvi, R.; Rathina bala, R. Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (1), 229. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2643-x>.
- (2) Cojocaru, B.; Avram, D.; Kessler, V.; Parvulescu, V.; Seisenbaeva, G.; Tiseanu, C. Nanoscale Insights into Doping Behavior, Particle Size and Surface Effects in Trivalent Metal Doped SnO₂. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9598. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09026-2>.
- (3) Bhattacharya, P.; Neogi, S. Antibacterial Properties of Doped Nanoparticles. *Rev. Chem. Eng.* **2019**, *35* (7), 861–876. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0116>.
- (4) Kant, R.; Sharma, D.; Bansal, A.; Singh, R. Structural, Optical and Dielectric Properties of Al/Mn Doped ZnO Nanoparticles, a Comparative Study. *Mater. Technol.* **2021**, *36* (9), 513–520. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1775408>.
- (5) Gupta, S.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L. 25th Anniversary Article: Ion Exchange in Colloidal Nanocrystals. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (48), 6923–6944. <https://doi.org/10.1002/adma.201302400>.
- (6) Buonsanti, R.; Llordes, A.; Aloni, S.; Helms, B. A.; Milliron, D. J. Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4706–4710. <https://doi.org/10.1021/nl203030f>.
- (7) Garcia, G.; Buonsanti, R.; Runnerstrom, E. L.; Mendelsberg, R. J.; Llordes, A.; Anders, A.; Richardson, T. J.; Milliron, D. J. Dynamically Modulating the Surface Plasmon Resonance of Doped Semiconductor Nanocrystals. *Nano Lett.* **2011**, *11* (10), 4415–4420. <https://doi.org/10.1021/nl202597n>.
- (8) Della Gaspera, E.; Bersani, M.; Cittadini, M.; Guglielmi, M.; Pagani, D.; Noriega, R.; Mehra, S.; Salleo, A.; Martucci, A. Low-Temperature Processed Ga-Doped ZnO Coatings from Colloidal Inks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (9), 3439–3448. <https://doi.org/10.1021/ja307960z>.
- (9) Archer, P. I.; Radovanovic, P. V.; Heald, S. M.; Gamelin, D. R. Low-Temperature Activation and Deactivation of High-Curie-Temperature Ferromagnetism in a New Diluted Magnetic Semiconductor: Ni²⁺-Doped SnO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (41), 14479–14487. <https://doi.org/10.1021/ja054205p>.
- (10) Bryan, J. D.; Santangelo, S. A.; Keveren, S. C.; Gamelin, D. R. Activation of High-*T_c* Ferromagnetism in Co²⁺:TiO₂ and Cr³⁺:TiO₂ Nanorods and Nanocrystals by Grain Boundary Defects. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (44), 15568–15574. <https://doi.org/10.1021/ja0543447>.
- (11) Bilecka, I.; Luo, L.; Djerdj, I.; Rossell, M. D.; Jagodič, M.; Jagličić, Z.; Masubuchi, Y.; Kikkawa, S.; Niederberger, M. Microwave-Assisted Nonaqueous Sol–Gel Chemistry for Highly Concentrated ZnO-Based

- Magnetic Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (5), 1484–1495. <https://doi.org/10.1021/jp108050w>.
- (12) De Trizio, L.; Li, H.; Casu, A.; Genovese, A.; Sathya, A.; Messina, G. C.; Manna, L. Sn Cation Valency Dependence in Cation Exchange Reactions Involving Cu_{2-x}Se Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (46), 16277–16284. <https://doi.org/10.1021/ja508161c>.
- (13) Chemin, A.; Lam, J.; Laurens, G.; Trichard, F.; Motto-Ros, V.; Ledoux, G.; Jarý, V.; Laguta, V.; Nikl, M.; Dujardin, C.; Amans, D. Doping Nanoparticles Using Pulsed Laser Ablation in a Liquid Containing the Doping Agent. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (10), 3963–3972. <https://doi.org/10.1039/C9NA00223E>.
- (14) Mocatta, D.; Cohen, G.; Schattner, J.; Millo, O.; Rabani, E.; Banin, U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. *Science* **2011**, *332* (6025), 77–81. <https://doi.org/10.1126/science.1196321>.
- (15) Bacher, G. Optical Spectroscopy on Epitaxially Grown II–VI Single Quantum Dots. In *Single Quantum Dots; Topics in Applied Physics*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; Vol. 90, pp 147–184. https://doi.org/10.1007/978-3-540-39180-7_4.
- (16) Kratzert, P. R.; Puls, J.; Rabe, M.; Henneberger, F. Growth and Magneto-Optical Properties of Sub 10 Nm (Cd, Mn)Se Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (17), 2814–2816. <https://doi.org/10.1063/1.1413735>.
- (17) Oka, Y.; Shen, J.; Takabayashi, K.; Takahashi, N.; Mitsu, H.; Souma, I.; Pittini, R. Dynamics of Excitonic Magnetic Polarons in Nanostructure Diluted Magnetic Semiconductors. *J. Lumin.* **1999**, *83–84*, 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00078-2).
- (18) Zaitsev, S. V.; Schömig, H.; Forchel, A.; Bacher, G. Magneto-optics and Dynamics of a Magnetic Polaron in Semimagnetic CdSe/ZnMnSe Quantum Dots. *JETP Lett.* **2007**, *85* (7), 323–327. <https://doi.org/10.1134/S0021364007070041>.
- (19) Souma, I.; Kayanuma, K.; Hyomi, K.; Nishibayashi, K.; Murayama, A.; Oka, Y. Giant Zeeman Effects and Spin Dynamics of Excitons in Dense Self-Organized Quantum Dots of CdSe and Cd_{1-x}MnxSe. *J. Supercond.* **2005**, *18* (2), 219–222. <https://doi.org/10.1007/s10948-005-3372-9>.
- (20) Beaulac, R.; Archer, P. I.; Ochsenein, S. T.; Gamelin, D. R. Mn²⁺-Doped CdSe Quantum Dots: New Inorganic Materials for Spin-Electronics and Spin-Photonics. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (24), 3873–3891. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801016>.
- (21) Argirusis, C.; Antonaropoulos, G.; Sourkouni, G.; Jomard, F. Oxygen Tracer Diffusion in Single Crystalline Yttrium Silicate. *Solid State Ion.* **2014**, *262*, 548–550. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.026>.
- (22) Argirusis, Chr.; Damjanović, T.; Borchardt, G. Yttrium Silicate Coating System for Oxidation Protection of C/C–Si–SiC Composites: Electrophoretic Deposition and Oxygen Self-Diffusion Measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27* (2–3), 1303–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.026>.

- (23) Buonsanti, R.; Milliron, D. J. Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1305–1317. <https://doi.org/10.1021/cm304104m>.
- (24) Pradhan, N.; Goorskey, D.; Thessing, J.; Peng, X. An Alternative of CdSe Nanocrystal Emitters: Pure and Tunable Impurity Emissions in ZnSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (50), 17586–17587. <https://doi.org/10.1021/ja055557z>.
- (25) Pradhan, N.; Peng, X. Efficient and Color-Tunable Mn-Doped ZnSe Nanocrystal Emitters: Control of Optical Performance via Greener Synthetic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (11), 3339–3347. <https://doi.org/10.1021/ja068360v>.
- (26) Panda, S. K.; Hickey, S. G.; Demir, H. V.; Eychmüller, A. Bright White-Light Emitting Manganese and Copper Co-Doped ZnSe Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (19), 4432–4436. <https://doi.org/10.1002/anie.201100464>.
- (27) Amini, M. M.; Yadavi, M. Influence of Metal Core of Mixed-Metal Carboxylates in Preparation of Spinel: ZnFe₂O(O₂CCF₃)₆ as a Single-Source Precursor for Preparation of ZnFe₂O₄. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19* (11), 1164–1167. <https://doi.org/10.1002/aoc.979>.
- (28) Zhang, H.; Yang, J.-H.; Shpanchenko, R. V.; Abakumov, A. M.; Hadermann, J.; Clérac, R.; Dikarev, E. V. New Class of Single-Source Precursors for the Synthesis of Main Group–Transition Metal Oxides: Heterobimetallic Pb–Mn β-Diketonates. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (17), 8480–8488. <https://doi.org/10.1021/ic901107s>.
- (29) Boyle, T. J.; Rodriguez, M. A.; Ingersoll, D.; Headley, T. J.; Bunge, S. D.; Pedrotty, D. M.; De'Angeli, S. M.; Vick, S. C.; Fan, H. A Novel Family of Structurally Characterized Lithium Cobalt Double Aryloxides and the Nanoparticles and Thin Films Generated Therefrom. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (20), 3903–3912. <https://doi.org/10.1021/cm020902u>.
- (30) Deng, Y.; Lv, Q.; Wu, S.; Zhan, S. Heterobimetallic Peroxo-Titanium(IV) Nitrilotriacetate Complexes as Single Source Precursors for Preparation of MTiO₃ (M = Co, Ni and Zn). *Dalton Trans.* **2010**, *39* (10), 2497. <https://doi.org/10.1039/b920987e>.
- (31) Kriesel, J. W.; Sander, M. S.; Tilley, T. D. Block Copolymer-Assisted Synthesis of Mesoporous, Multicomponent Oxides by Nonhydrolytic, Thermolytic Decomposition of Molecular Precursors in Nonpolar Media. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3554–3563. <https://doi.org/10.1021/cm010068t>.
- (32) Thurston, J. H.; Ely, T. O.; Trahan, D.; Whitmire, K. H. Nanostructured Bimetallic Oxide Ion-Conducting Ceramics from Single-Source Molecular Precursors. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (23), 4407–4416. <https://doi.org/10.1021/cm0342851>.
- (33) Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (49), 11595–11596. <https://doi.org/10.1021/ja993280v>.
- (34) Aksu, Y.; Driess, M. A Low-Temperature Molecular Approach to Highly Conductive Tin-Rich Indium Tin Oxide Thin Films with Durable Electro-

- Optical Performance. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (42), 7778–7782. <https://doi.org/10.1002/anie.200901204>.
- (35) Galli, G. Solid-State Physics: Doping the Undopable. *Nature* **2005**, *436* (7047), 32–33. <https://doi.org/10.1038/436032a>.
- (36) Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (22), 226802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.226802>.
- (37) Erwin, S. C.; Zu, L.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D. J. Doping Semiconductor Nanocrystals. *Nature* **2005**, *436* (7047), 91–94. <https://doi.org/10.1038/nature03832>.
- (38) Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. Organometallic Synthesis and Spectroscopic Characterization of Manganese-Doped CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2532–2540. <https://doi.org/10.1021/ja991249n>.
- (39) Stroppa, D. G.; Montoro, L. A.; Beltrán, A.; Conti, T. G.; da Silva, R. O.; Andrés, J.; Longo, E.; Leite, E. R.; Ramirez, A. J. Unveiling the Chemical and Morphological Features of Sb–SnO₂ Nanocrystals by the Combined Use of High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Ab Initio Surface Energy Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14544–14548. <https://doi.org/10.1021/ja905896u>.
- (40) Yang, Y.; Jin, Y.; He, H.; Wang, Q.; Tu, Y.; Lu, H.; Ye, Z. Dopant-Induced Shape Evolution of Colloidal Nanocrystals: The Case of Zinc Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (38), 13381–13394. <https://doi.org/10.1021/ja103956p>.
- (41) Chen, D.; Viswanatha, R.; Ong, G. L.; Xie, R.; Balasubramanian, M.; Peng, X. Temperature Dependence of “Elementary Processes” in Doping Semiconductor Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (26), 9333–9339. <https://doi.org/10.1021/ja9018644>.
- (42) Rivest, J. B.; Jain, P. K. Cation Exchange on the Nanoscale: An Emerging Technique for New Material Synthesis, Device Fabrication, and Chemical Sensing. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (1), 89–96. <https://doi.org/10.1039/C2CS35241A>.
- (43) Mokari, T.; Aharoni, A.; Popov, I.; Banin, U. Diffusion of Gold into InAs Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (47), 8001–8005. <https://doi.org/10.1002/anie.200602559>.
- (44) Liu, X.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhu, W.; Li, G.; Ma, X.; Zhang, Y.; Chen, S.; Tiwari, S.; Shi, K.; Zhang, S.; Fan, H. M.; Zhao, Y. X.; Liang, X.-J. Comprehensive Understanding of Magnetic Hyperthermia for Improving Antitumor Therapeutic Efficacy. *Theranostics* **2020**, *10* (8), 3793–3815. <https://doi.org/10.7150/thno.40805>.
- (45) Rajan, A.; Sahu, N. K. Review on Magnetic Nanoparticle-Mediated Hyperthermia for Cancer Therapy. *J. Nanoparticle Res.* **2020**, *22* (11), 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>.
- (46) Papaefthymiou, G. C. Nanoparticle Magnetism. *Nano Today* **2009**, *4* (5), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2009.08.006>.

- (47) Chen, R.; Christiansen, M. G.; Sourakov, A.; Mohr, A.; Matsumoto, Y.; Okada, S.; Jasanoff, A.; Anikeeva, P. High-Performance Ferrite Nanoparticles through Nonaqueous Redox Phase Tuning. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 1345–1351. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04761>.
- (48) Tong, S.; Quinto, C. A.; Zhang, L.; Mohindra, P.; Bao, G. Size-Dependent Heating of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *ACS Nano* **2017**, *11* (7), 6808–6816. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01762>.
- (49) Lee, J.-H.; Jang, J.; Choi, J.; Moon, S. H.; Noh, S.; Kim, J.; Kim, J.-G.; Kim, I.-S.; Park, K. I.; Cheon, J. Exchange-Coupled Magnetic Nanoparticles for Efficient Heat Induction. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6* (7), 418–422. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.95>.
- (50) Noh, S.; Na, W.; Jang, J.; Lee, J.-H.; Lee, E. J.; Moon, S. H.; Lim, Y.; Shin, J.-S.; Cheon, J. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3716–3721. <https://doi.org/10.1021/nl301499u>.
- (51) Yoo, D.; Jeong, H.; Noh, S.-H.; Lee, J.-H.; Cheon, J. Magnetically Triggered Dual Functional Nanoparticles for Resistance-Free Apoptotic Hyperthermia. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (49), 13047–13051. <https://doi.org/10.1002/anie.201306557>.
- (52) Pardo, A.; Pelaz, B.; Gallo, J.; Bañobre-López, M.; Parak, W. J.; Barbosa, S.; del Pino, P.; Taboada, P. Synthesis, Characterization, and Evaluation of Superparamagnetic Doped Ferrites as Potential Therapeutic Nanotools. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (6), 2220–2231. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04848>.
- (53) Anjum, S.; Tufail, R.; Rashid, K.; Zia, R.; Riaz, S. Effect of Cobalt Doping on Crystallinity, Stability, Magnetic and Optical Properties of Magnetic Iron Oxide Nano-Particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *432*, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.006>.
- (54) Fantechi, E.; Innocenti, C.; Albino, M.; Lottini, E.; Sangregorio, C. Influence of Cobalt Doping on the Hyperthermic Efficiency of Magnetite Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.082>.
- (55) Fantauzzi, M.; Secci, F.; Sanna Angotzi, M.; Passiu, C.; Cannas, C.; Rossi, A. Nanostructured Spinel Cobalt Ferrites: Fe and Co Chemical State, Cation Distribution and Size Effects by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *RSC Adv.* **2019**, *9* (33), 19171–19179. <https://doi.org/10.1039/C9RA03488A>.
- (56) De Guire, M. R.; O'Handley, R. C.; Kalonji, G. The Cooling Rate Dependence of Cation Distributions in CoFe_2O_4 . *J. Appl. Phys.* **1989**, *65* (8), 3167–3172. <https://doi.org/10.1063/1.342667>.
- (57) Zhang, H.; Zhang, Y.-J.; Wang, W.-H.; Wu, G.-H. Origin of the Constricted Hysteresis Loop in Cobalt Ferrites Revisited. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323* (15), 1980–1984. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.02.045>.
- (58) Carta, D.; Casula, M. F.; Falqui, A.; Loche, D.; Mountjoy, G.; Sangregorio, C.; Corrias, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (20), 8606–8615. <https://doi.org/10.1021/jp901077c>.

- (59) Concas, G.; Spano, G.; Cannas, C.; Musinu, A.; Peddis, D.; Piccaluga, G. Inversion Degree and Saturation Magnetization of Different Nanocrystalline Cobalt Ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321* (12), 1893–1897. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.12.001>.
- (60) Peddis, D.; Yaacoub, N.; Ferretti, M.; Martinelli, A.; Piccaluga, G.; Musinu, A.; Cannas, C.; Navarra, G.; Greneche, J. M.; Fiorani, D. Cationic Distribution and Spin Canting in CoFe_2O_4 Nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23* (42), 426004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/42/426004>.
- (61) Mamei, V.; Musinu, A.; Ardu, A.; Ennas, G.; Peddis, D.; Niznansky, D.; Sangregorio, C.; Innocenti, C.; Thanh, N. T. K.; Cannas, C. Studying the Effect of Zn-Substitution on the Magnetic and Hyperthermic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Nanoscale* **2016**, *8* (19), 10124–10137. <https://doi.org/10.1039/C6NR01303A>.
- (62) Sanna Angotzi, M.; Musinu, A.; Mamei, V.; Ardu, A.; Cara, C.; Niznansky, D.; Xin, H. L.; Cannas, C. Spinel Ferrite Core–Shell Nanostructures by a Versatile Solvothermal Seed-Mediated Growth Approach and Study of Their Nanointerfaces. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 7889–7900. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02349>.
- (63) Rafique, M. Y.; Pan, L.; Javed, Q.; Iqbal, M. Z.; Yang, L. Influence of NaBH_4 on the Size, Composition, and Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (10), 1189. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1189-6>.
- (64) Repko, A.; Vejpravová, J.; Vacková, T.; Zákutná, D.; Nižňanský, D. Oleate-Based Hydrothermal Preparation of CoFe_2O_4 Nanoparticles, and Their Magnetic Properties with Respect to Particle Size and Surface Coating. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *390*, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.090>.
- (65) Sytnyk, M.; Kirchschrager, R.; Bodnarchuk, M. I.; Primetzhofner, D.; Kriegner, D.; Enser, H.; Stangl, J.; Bauer, P.; Voith, M.; Hassel, A. W.; Krumeich, F.; Ludwig, F.; Meingast, A.; Kothleitner, G.; Kovalenko, M. V.; Heiss, W. Tuning the Magnetic Properties of Metal Oxide Nanocrystal Heterostructures by Cation Exchange. *Nano Lett.* **2013**, *13* (2), 586–593. <https://doi.org/10.1021/nl304115r>.
- (66) Κατάκης, Δ.; Πνευματικάκης, Γ. Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α'. **2001**, 108–115.
- (67) Κατάκης, Δ.; Πνευματικάκης, Γ. Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία Α'. **2001**, 367–377.
- (68) Verwey, E. J. W.; Heilmann, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15* (4), 174–180. <https://doi.org/10.1063/1.1746464>.
- (69) Bengtson, A.; Morgan, D.; Becker, U. Spin State of Iron in Fe_3O_4 Magnetite and $h\text{-Fe}_3\text{O}_4$. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (15), 155141. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155141>.

- (70) Rozenberg, G. Kh.; Amiel, Y.; Xu, W. M.; Pasternak, M. P.; Jeanloz, R.; Hanfland, M.; Taylor, R. D. Structural Characterization of Temperature- and Pressure-Induced Inverse \leftrightarrow Normal Spinel Transformation in Magnetite. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (2), 020102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.020102>.
- (71) Pasternak, M. P.; Xu, W. M.; Rozenberg, G. Kh.; Taylor, R. D.; Jeanloz, R. Pressure-Induced Coordination Crossover in Magnetite, a High Pressure Mössbauer Study. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65* (8–9), 1531–1535. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.12.013>.
- (72) Ding, Y.; Haskel, D.; Ovchinnikov, S. G.; Tseng, Y.-C.; Orlov, Y. S.; Lang, J. C.; Mao, H. Novel Pressure-Induced Magnetic Transition in Magnetite (Fe_3O_4). *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (4), 045508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.045508>.
- (73) Glazyrin, K.; McCammon, C.; Dubrovinsky, L.; Merlini, M.; Schollenbruch, K.; Woodland, A.; Hanfland, M. Effect of High Pressure on the Crystal Structure and Electronic Properties of Magnetite below 25 GPa. *Am. Mineral.* **2012**, *97* (1), 128–133. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3862>.
- (74) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (75) Deepak, F. L.; Bañobre-López, M.; Carbó-Argibay, E.; Cerqueira, M. F.; Piñeiro-Redondo, Y.; Rivas, J.; Thompson, C. M.; Kamali, S.; Rodríguez-Abreu, C.; Kovnir, K.; Kolen'ko, Y. V. A Systematic Study of the Structural and Magnetic Properties of Mn-, Co-, and Ni-Doped Colloidal Magnetite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (21), 11947–11957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01575>.
- (76) Hastings, J. M.; Corliss, L. M. Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite. *Phys. Rev.* **1956**, *104* (2), 328–331. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.328>.
- (77) Wetterskog, E.; Tai, C.-W.; Grins, J.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. Anomalous Magnetic Properties of Nanoparticles Arising from Defect Structures: Topotaxial Oxidation of $\text{Fe}_{1-x}\text{O}|\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ Core|Shell Nanocubes to Single-Phase Particles. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7132–7144. <https://doi.org/10.1021/nn402487q>.

6

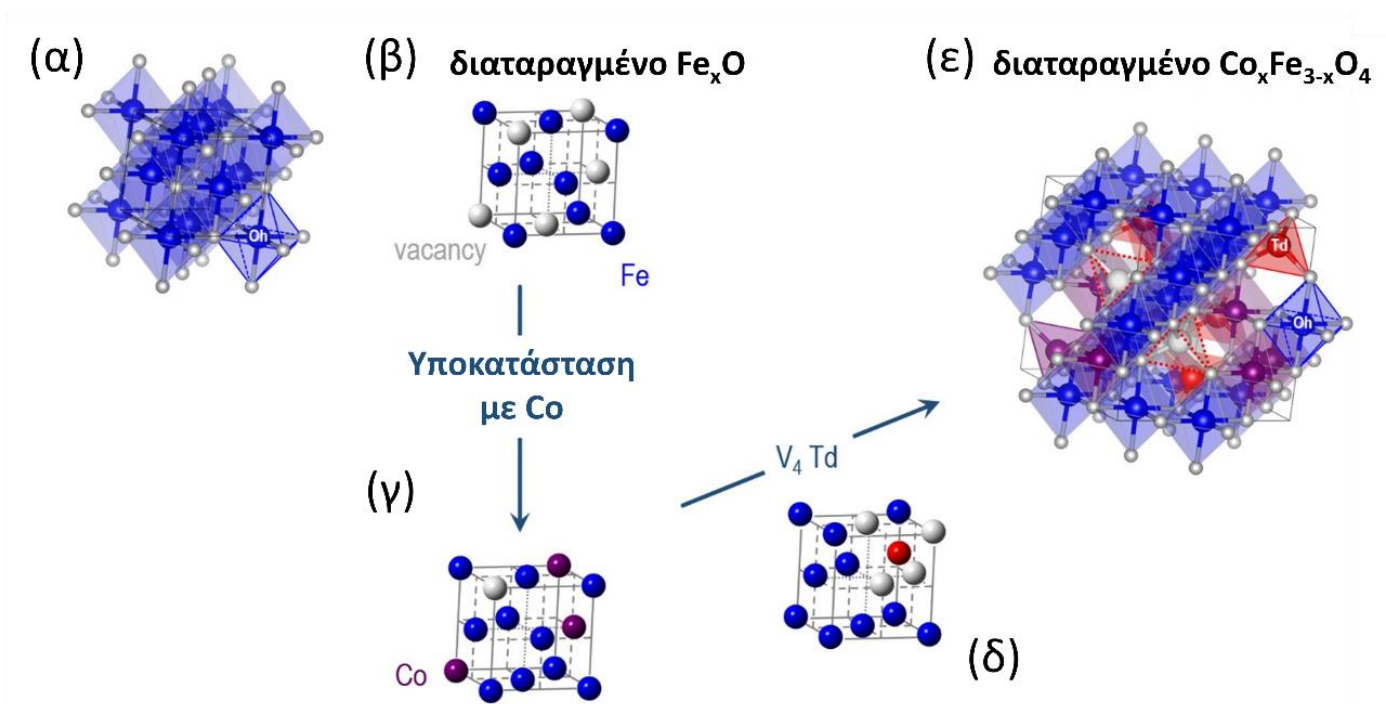
Σύστημα $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Δομή, ιδιότητες και προοπτικές

Στο παρόν κεφάλαιο καταγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον επί τόπου χαρακτηρισμό των νανοκρυστάλλων, κυρίως την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για να πιστοποιηθεί η επιτυχία της συνθετικής διαδικασίας, αλλά και με SEM-EDS για να υπολογιστεί η αναλογία Fe/Co, μέχρι την πιο προηγμένη δομική ανάλυση με την τεχνική X-PDF και τον μαγνητικό χαρακτηρισμό επιλεγμένων δειγμάτων, κατά αντιστοιχία με την προηγούμενη σειρά δειγμάτων. Παρασκευάστηκαν και πάλι νανοκρυσταλλικά σωματίδια διαφορετικών μεγεθών με συστηματικό τρόπο, ενώ διερευνήθηκε και η δυνατότητα ελεγχόμενης τροποποίησης του σχήματος (κυβικά). Λαμβάνοντας υπόψη την ενισχυμένη ανισοτροπία των σφαιρικών σωματιδίων, όπως αυτή καταδείχθηκε στο Κεφ. 4, αλλά και το επιθυμητό μέγεθος σωματιδίων για τη

διατήρηση core@shell δομής, αυτή τη φορά επιλέχθηκαν σωματίδια συγκεκριμένης μορφολογίας, διαφορετικού όμως ποσοστού υποκατάστασης με Co, για την πιο ενδελεχή ανάλυση δομής και ιδιοτήτων. Αν και αποδείχθηκε ότι η X-PDF δεν είναι σε θέση να διακρίνει τις διαφορές στα ιόντα Fe και Co ώστε να μας δώσει ποσοτικές πληροφορίες για τη διασπορά τους στις δύο διακριτές κρυσταλλογραφικές φάσεις, αυτή του πυρήνα και αυτή του κελύφους, εντούτοις βάσει του τρόπου παρασκευής και της γνώσης για αυτό το σύστημα, η προσέγγιση ότι η χημική υποκατάσταση λαμβάνει χώρα εξίσου σε όλο τον όγκο του νανοκρυσταλλικού σωματιδίου, θεωρείται αντιπροσωπευτική της πραγματικότητας. Η τεχνική έδωσε παρόλα αυτά πολύ χρήσιμες πληροφορίες για το πώς επηρεάζεται η δομή του νανοκρυστάλλου από το ποσοστό υποκατάστασης. Με την καλύτερη κατανόηση της δομής του συστήματος, κατέστη δυνατός ο σχεδιασμός υποθετικών μοντέλων νανοκρυστάλλων, αντιπροσωπευτικών των πειραματικών δειγμάτων, ώστε μετά από θεωρητικούς υπολογισμούς με την μέθοδο Monte Carlo, να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το πώς μπορούμε μέσω της υποκατάστασης και της ύπαρξης κενών πλεγματικών θέσεων στον πυρήνα, στο κέλυφος, αλλά και συνδυαστικά σε αυτές τις δύο μαγνητικές φάσεις, να ρυθμίσουμε την συνολική απόκριση του νανοκρυστάλλου. Απεδείχθη ότι πέραν της αύξησης της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί που επηρεάζονται από την υποκατάσταση με ιόντα κοβαλτίου, που μπορεί να δράσουν είτε ευεργετικά στην μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση των νανοκρυστάλλων, είτε να την καταστείλουν, από ένα ποσοστό υποκατάστασης και πάνω. Απαιτείται έτσι να βρεθεί ο ιδανικός βαθμός υποκατάστασης ώστε οι παραγόμενοι νανοκρυστάλλοι να έχουν την μέγιστη δυνατή απόδοση. Επίσης αξιολογήθηκαν οι θεωρητικά υπολογισθείσες αναμενόμενες τιμές του ρυθμού ειδικής απορρόφησης (SAR – Specific Absorption Rate) και συγκρίθηκαν με αυτές των μη τροποποιημένων νανοκρυστάλλων του Κεφ. 4, αποδεικνύοντας τη βελτίωση της θερμικής απόκρισης των τροποποιημένων νανοκρυστάλλων υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις.

6.1. Μελέτη και συσχέτισμός δομής – μαγνητικών ιδιοτήτων

6.1.1. Υποκατεστημένα με κοβάλτιο σπινέλια οξειδίων σιδήρου

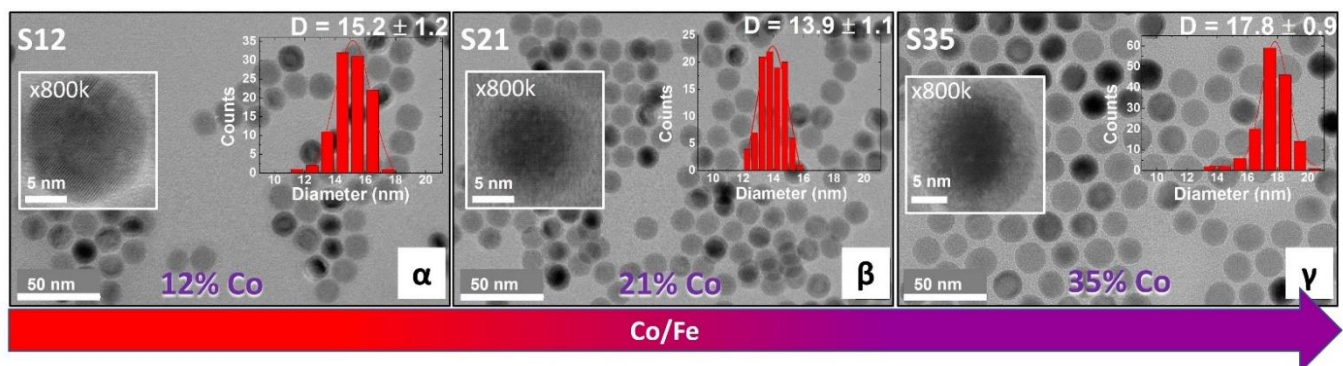


Εικόνα 6.1 (α) Κρυσταλλική δομή ορυκτού άλατος στοιχειομετρικού βουσίτη (FeO), όπου φαίνονται τα ιόντα Fe^{2+} (μπλε σφαίρες) στο κέντρο των οκταέδρων που ορίζονται από τα ιόντα O^{2-} (λευκές σφαίρες). (β) Απλοποιημένη παραλλαγή της τέλειας δομής ορυκτού άλατος όπου εμφανίζονται κενές κρυσταλλογραφικές θέσεις σιδήρου (υποστοιχειομετρικός βουσίτης Fe_{1-x}O) και (γ) η ίδια δομή όπου η μερική υποκατάσταση με Co^{2+} (ιώδεις σφαίρες) έχει βοηθήσει στη μείωση των κενών πλεγματικών θέσεων. (δ) Οι κενές πλεγματικές θέσεις Fe^{2+} τείνουν να διατάσσονται γύρω από ένα ιόν παρεμβολής Fe^{3+} (που έχει προκύψει από οξείδωση Fe^{2+} για αντιστάθμιση φορτίου), δομή που θεωρείται πρόδρομη της (ε) οξειδωμένης μορφής σπινελίου (βλ. και Κεφ. 3). Η οξειδωμένη μορφή αναπαριστάται εδώ με μερική υποκατάσταση οκταεδρικών κυρίως ιόντων Fe από Co (ιώδεις σφαίρες και οκτάεδρα) και λιγότερο τετραεδρικών (ιώδη τετράεδρα).

Σε σπινέλια του γενικού τύπου $(\text{M}^{3+})_8[\text{M}^{3+}, \text{M}^{2+}]_{16}\text{O}_{32}$ όπου M συμβολίζει εν γένει μέταλλο που ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσεως, οι παρενθέσεις συμβολίζουν τετραεδρικές και οι αγκύλες οκταεδρικές θέσεις, τα ιόντα Co^{2+} τείνουν να υποκαθιστούν αυτά του Fe^{3+} και Fe^{2+} που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις κυρίως.^{1,2} Ωστόσο μερική υποκατάσταση σε μικρότερο βαθμό σε τετραεδρικές θέσεις δεν μπορεί να αποκλειστεί. Σε τέτοια σπινέλια, η αναλογία της υποκατάστασης ιόντων σιδήρου διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης, δηλαδή $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/ \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ επηρεάζει φυσικά και το βαθμό αντιστροφής,³ με τα μέσα χαρακτηρισμού όμως που είχαμε στη διάθεσή μας για την παρούσα εργασία, κάτι τέτοιο δεν μπορεί να εξακριβωθεί και να υπολογιστεί ο βαθμός αντιστροφής. Με βάση το πρωτόκολλο σύνθεσης και καθώς οι πρόδρομες ενώσεις που παρέχουν τα ιόντα Fe και Co προστίθενται ταυτόχρονα στο μίγμα της αντίδρασης κατά τα αρχικά στάδια της σύνθεσης και αντιδρούν με παρόμοιο τρόπο, είναι σχετικά ασφαλές να συμπεράνουμε ότι τα ιόντα Co^{2+} διαμοιράζονται σε όλο τον όγκο του νανοκρυστάλλου, δηλαδή τόσο στον πυρήνα δομής οрукτού άλατος όσο και στο κέλυφος δομής σπινελίου. Η πιθανότητα να βρεθεί ένα ιόν Co^{2+} είτε στον πυρήνα είτε στο κέλυφος, είναι προφανώς ανάλογη της σχετικής αναλογίας των όγκων αυτών των δύο κρυσταλλογραφικών φάσεων. Καθώς οι νανοκρύσταλλοι που σχηματίζονται αρχικά θεωρείται ότι έχουν τη δομή οрукτού άλατος και εν συνεχεία υφίστανται μερική οξειδωση με τον μηχανισμό που έχει ήδη περιγραφεί, για να σχηματίσουν το σπινέλιο, μία κρυσταλλική δομή οрукτού άλατος όπου ιόντα Fe έχουν αντικατασταθεί σε ένα βαθμό από ιόντα κοβαλτίου, όταν οξειδωθεί προς σπινέλιο προφανώς θα έχει το ίδιο ποσοστό Co (Εικόνα 6.1). Εν τούτοις, πιο εξειδικευμένες τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας απαιτούνται για να γίνει μία χαρτογράφηση των ιόντων στις δύο κρυσταλλογραφικές φάσεις σε μεμονωμένα σωματίδια, όπως λόγω χάρη με STEM/EDS elemental mapping (στοιχειακή χαρτογράφηση με Scanning Transmission Electron Microscopy/ Energy Dispersive Spectroscopy). Ενδιαφέρον έχει, όπως θα δούμε στη συνέχεια, το γεγονός ότι η μερική υποκατάσταση με Co στην κατά κανόνα υποστοιχειομετρική δομή βουσίτη, αίρει σε ένα βαθμό την υποστοιχειομετρία, μειώνοντας τις κενές πλεγματικές θέσεις M^{2+} .

6.1.2. Μέγεθος, μορφολογία και επιλογή δειγμάτων

Όπως και στην περίπτωση του κεφ. 3, έτσι κι εδώ βασικό ζητούμενο ήταν η ομοιομορφία των παραγόμενων σωματιδίων και η στενή κατανομή μεγεθών. Δείγματα που δεν πληρούσαν αυτές τις προδιαγραφές απορρίφθηκαν. Σε γενικές γραμμές το πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε ήταν σε θέση να δώσει νανοκρυστάλλους με αυτά τα χαρακτηριστικά, σε ένα εύρος μεγεθών 14 – 18 nm, στην περιοχή δηλαδή κάτω από 20 nm όπως ήταν επιθυμητό. Αυτό αποδεικνύεται και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Για τις ανάγκες μιας πιο συστηματικής μελέτης, που να συνδυάζει και να συσχετίζει τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τεχνικές χαρακτηρισμού της δομής και των μαγνητικών ιδιοτήτων, επελέγησαν καταρχάς 6 δείγματα, τα οποία και εστάλησαν στον πειραματικό σταθμό X-PDF. Αυτά επελέγησαν έτσι ώστε να βρίσκονται στο επιθυμητό εύρος μεγεθών και να διαφοροποιούνται ως προς το ποσοστό Co. Ενώ έγινε μια προσπάθεια διαφοροποίησης και της μορφολογίας, ώστε να προκύψουν κυβικά σωματίδια, τελικώς δεν προέκυψαν καλοσχηματισμένα κυβικά σωματίδια με συστηματική διαφοροποίηση του ποσοστού Co (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.1). Τελικώς τρία από αυτά τα δείγματα, όλα σφαιρικής μορφολογίας, κρίθηκαν τα καταλληλότερα για την μελέτη που ακολούθησε, τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στην Εικόνα 6.2.



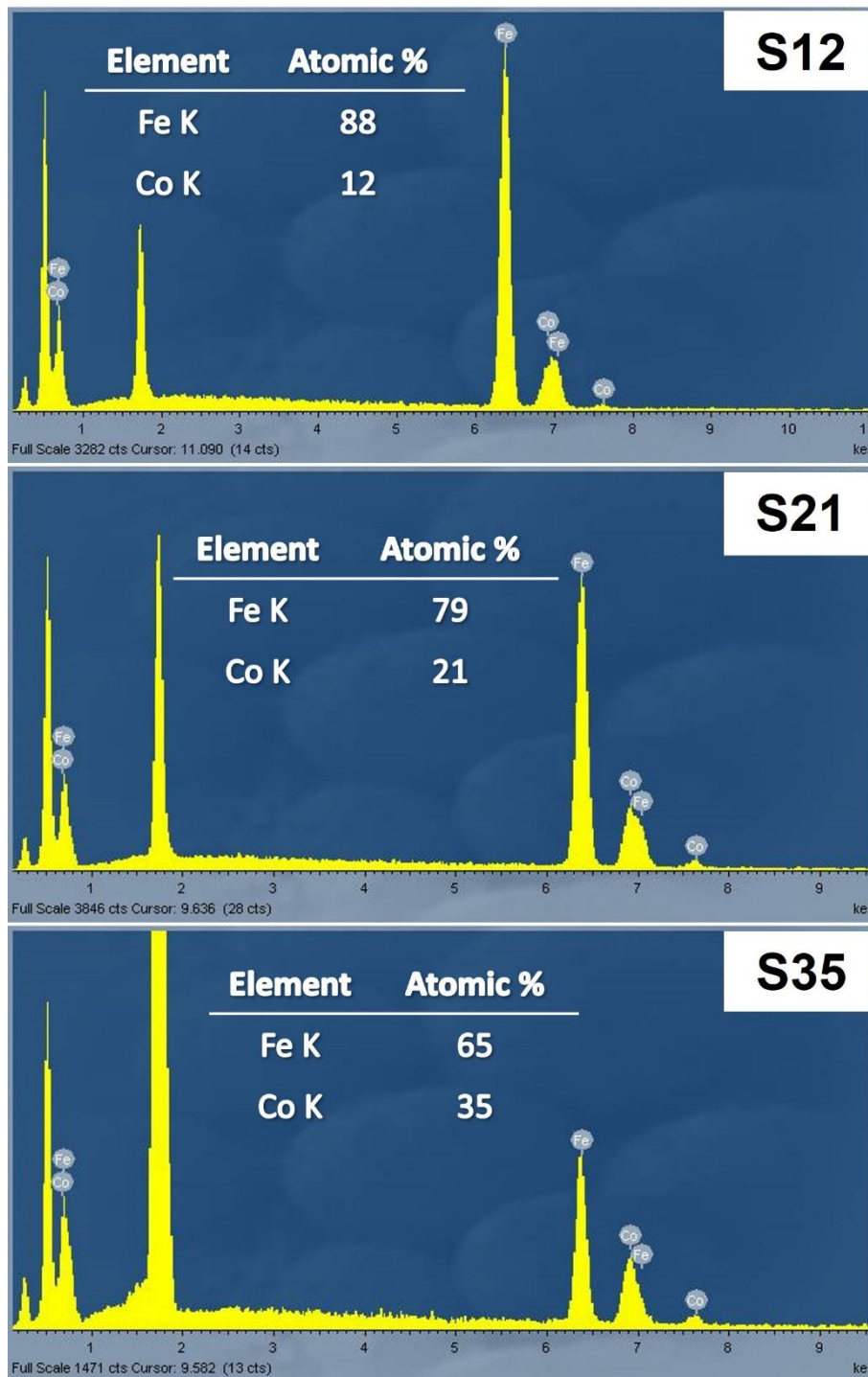
Εικόνα 6.2 Εικόνες TEM των σφαιρικών δειγμάτων S12 (α), S21 (β), S35 (γ) (περιεκτικότητα Co 12%, 21% και 35% αντίστοιχα) που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν διεξοδικά ως προς τη δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες, με τις αντίστοιχες κατανομές μεγεθών. Στα ένθετα πλαίσια φαίνονται επιλεγμένες εικόνες TEM των σωματιδίων αυτών σε υψηλή μεγέθυνση (x800.000).

Αυτά τα δείγματα είχαν μέση διάμετρο σωματιδίων $D = 15.2 \pm 1.2$ nm, $d = 13.9 \pm 1.1$ nm and $d = 17.8 \pm 0.9$ nm και διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης με Co, συγκεκριμένα 12%, 21% και 35%. Από τη στιγμή που η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο φαίνεται να είναι η καθοριστική για τις ιδιότητες παράμετρος σε αυτά τα δείγματα, αυτά θα καλούνται από εδώ και στο εξής S12, S21 και S35 αντίστοιχα, όπου το S συμβολίζει τη σφαιρική μορφολογία (εκ του “spherical”) και ο αριθμός που ακολουθεί είναι ενδεικτικός του ποσοστού επί τοις εκατό υποκατάστασης με κοβάλτιο. Οι εικόνες HRTEM υποδηλώνουν ότι πρόκειται για νανοκρυσταλλικά δείγματα υψηλής ομοιομορφίας ως προς το σχήμα και το μέγεθος, με στενές κατανομές μεγεθών. Σε κάποιες από τις εικόνες υψηλής ανάλυσης είναι εμφανής και η κρυσταλλική δομή των σωματιδίων, καθώς διακρίνονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Όπως και στα μη υποκατεστημένα δείγματα οξειδίων σιδήρου, έτσι κι εδώ είναι εμφανείς οι σκουρότερες και πιο ανοιχτές περιοχές στο ίδιο σωματίδιο, ενδεικτικές της συνύπαρξης δύο κρυσταλλογραφικών φάσεων, σε μία δομή πυρήνα-κελύφους. Καθώς ακολουθήθηκαν παρόμοια πρωτόκολλα σύνθεσης, αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη για μια δομή τύπου core@shell, $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, κάτι που θα επιβεβαιωθεί και από την ανάλυση της δομής με την τεχνική x-PDF στη συνέχεια.

6.1.3. Στοιχειακή ανάλυση μέσω SEM-EDS

Για να γίνει μια άμεση και γρήγορη εκτίμηση του ποσοστού Co σε κάθε δείγμα, προτιμήθηκε η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS). Από τη στιγμή που δεν υπήρχε η υποδομή για να γίνει αυτό κατά την παρατήρηση με το μικροσκόπιο TEM, χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά ο ανιχνευτής EDS που ήταν εγκατεστημένος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η τεχνική προτιμήθηκε έναντι άλλων λόγω της ευκολίας, της ταχύτητας, του χαμηλού κόστους και της ικανοποιητικής ακρίβειας για τις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας. Πρέπει να τονιστεί ότι αυτά τα χαρακτηριστικά ήταν σημαντικά, διότι έπρεπε να γίνει εκτίμηση του %Co σε έναν

σημαντικό αριθμό δειγμάτων αμέσως μετά τη σύνθεση, πριν τελικά επιλεγούν τα καταλληλότερα για μελέτη. Επίσης η μέτρηση μπορούσε να πραγματοποιηθεί με μία σχετικά μικρή ποσότητα δείγματος, αφήνοντας μερικές σταγόνες δείγματος (εναιωρήματος) σε υπόστρωμα πυριτίου, έως ότου εξατμιστεί το εξάνιο. Μετρήσεις λαμβάνονταν από διαφορετικά σημεία του δοκιμίου, εστιάζοντας κατάλληλα τη δέσμη ηλεκτρονίων σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας, ώστε να εξασφαλισθεί ένα στατιστικά αποδεκτό αποτέλεσμα. Τα αποτελέσματα ως προς το ποσοστό %Co εξήχθησαν ως μέσοι όροι των διαφόρων μεμονωμένων μετρήσεων που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία και υποδηλώνουν υψηλή ομοιομορφία ως προς τη στοιχειακή αναλογία σε όλα τα δείγματα. Προφανώς αυτή η τεχνική μας δίνει τη συνολική αναλογία ιόντων από σκόνη νανοσωματιδίων και συνεπώς αφορά την μέση στοιχειακή αναλογία ιόντων για τον συνολικό όγκο των νανοκρυστάλλων. Δεν μπορεί δηλαδή να προσδιοριστεί η χημική σύσταση ξεχωριστά στον πυρήνα και ξεχωριστά στο κέλυφος του νανοκρυστάλλου. Γι' αυτό τον λόγο και με βάση τη γνώση που υπάρχει για αυτά τα συστήματα, δηλ. τα λοιπά αποτελέσματα, την συνθετική διαδικασία και τον μηχανισμό οξειδωσης για τη δημιουργία κελύφους σπινελίου, γίνεται η παραδοχή ότι η σχετική αναλογία Fe/Co διατηρείται ίδια και στις δύο κρυσταλλογραφικές φάσεις, όπως προαναφέρθηκε. Ο σίδηρος εμφανίζει μία χαρακτηριστική και ξεχωριστή κορυφή στα ~ 6.4 keV, μη αλληλεπικαλυπτόμενη με αυτές του κοβαλτίου, που επιτρέπει έναν σχετικά ακριβή υπολογισμό του σχετικού ποσοστού των δύο στοιχείων στο εκάστοτε δείγμα. Η βαθμονόμηση του οργάνου έχει γίνει με πρότυπα δείγματα και το ποσοστό εξάγεται αυτόματα από το χρησιμοποιούμενο λογισμικό (INCA). Στα φάσματα είναι ορατές μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές Fe και Co, εκτός από αυτή του υποστρώματος Si, αποδεικνύοντας την υψηλή χημική καθαρότητα των δειγμάτων. Η υπολογιζόμενη σύσταση με αυτή την μέθοδο συμβαδίζει με την επιθυμητή για κάθε δείγμα σύσταση, που σχεδιάστηκε κατά τη συνθετική διαδικασία.



Εικόνα 6.3 Φάσματα SEM/EDS της ομάδας μηκών κύματος K για τα στοιχεία Fe και Co των τριών σφαιρικών δειγμάτων S12, S21, S35. Η σχετική εκατοστιαία στοιχειακή αναλογία υπολογίζεται αυτόματα από το λογισμικό (INCA). Η ιδιαίτερως ισχυρή σε κάποιες περιπτώσεις κορυφή στα ~ 1.8 keV προέρχεται από το υπόστρωμα Si.

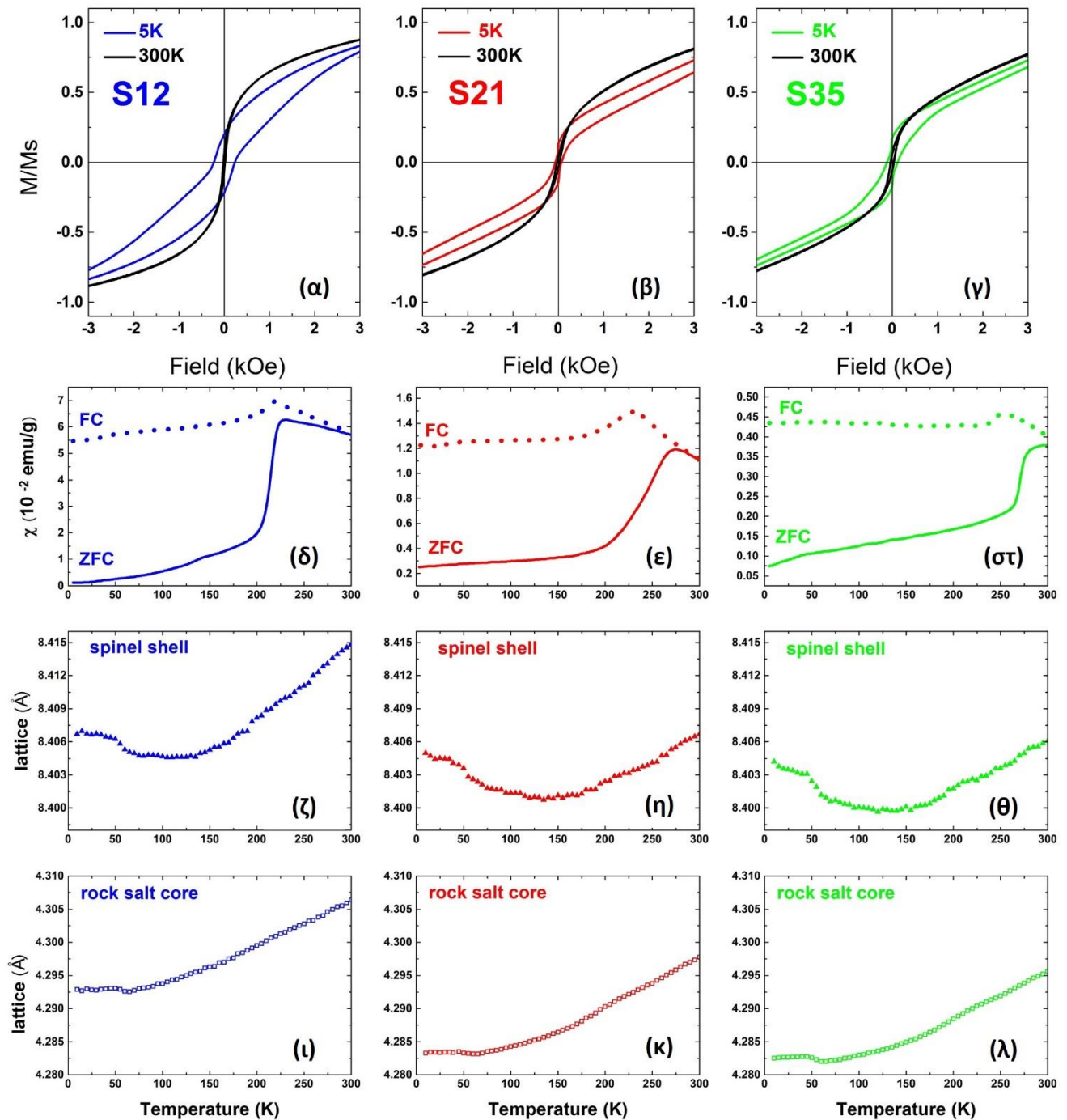
6.1.4. Μαγνητικές μετρήσεις

Τα υπό μελέτη υποκατεστημένα νανοκρυσταλλικά σωματίδια μελετήθηκαν ως προς τον μαγνητισμό ομοίως με τα δείγματα $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$. Οι όποιες διαφοροποιήσεις στα μαγνητικά φαινόμενα εδώ αναμένεται να οφείλονται κυρίως στον διαφορετικό βαθμό υποκατάστασης με Co. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί το κατά πόσον οι ιδιαιτερότητες στη δομή αυτών των νανοκρυστάλλων, που θα συζητηθούν στη συνέχεια, επηρεάζουν την μαγνήτισή τους, τα φαινόμενα ανταλλαγής και την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και να αποτυπωθούν με μετρήσιμες ποσότητες όπως η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ), η μαγνήτιση κορεσμού (M_s), το πεδίο ανταλλαγής (H_{EB}) και το συνεκτικό πεδίο (H_C). Έτσι, πραγματοποιήθηκαν και πάλι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας, ακολουθώντας το γνωστό πρωτόκολλο ZFC-FC⁴ (Zero Field Cooled-Field Cooled), δηλαδή ψύξη του δείγματος χωρίς εξωτερικό πεδίο και ακολούθως μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας χ κατά τη θέρμανση (ZFC) και έπειτα ψύξη υπό πεδίο και πάλι μέτρηση κατά τη θέρμανση (FC), όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.4. Οι μετρήσεις $\chi(T)$ για όλα τα δείγματα εμφανίζουν ένα ευρύ μέγιστο στις καμπύλες ZFC, ενδεικτικό της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας T_B (Blocking Temperature) που διαχωρίζει την υπερπαραμαγνητική κατάσταση του υλικού από την μπλοκαρισμένη κατάσταση, σαν αποτέλεσμα του ανταγωνισμού θερμικής ενέργειας και μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας. Η T_B είναι ανάλογη της μαγνητικής ανισοτροπίας⁵ και ειδικά στην νανοκλίμακα εξαρτάται συνήθως και από τον όγκο του νανοσωματιδίου. Καθώς στην προκειμένη περίπτωση οι όγκοι των νανοκρυστάλλων είναι συγκρίσιμοι, η T_B δείχνει να εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το ποσοστό Co και αυξάνει κατά έναν σχεδόν γραμμικό τρόπο με την αύξηση του %Co (Εικόνα 6.5), μάλλον λόγω της αυξημένης μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας που προκύπτει από την ενσωμάτωση ιόντων Co στο μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπροσθέτως, όλες οι καμπύλες ZFC εμφανίζουν μία απότομη πτώση σε ένα στενό θερμοκρασιακό εύρος, που παραπέμπει στην μετάπτωση από την παραμαγνητική στην αντισιδηρομαγνητική (AFM) κατάσταση και καθορίζεται από την χαρακτηριστική θερμοκρασία Néel, T_N . Αυτό υποδηλώνει ένα σημαντικό ποσοστό AFM μαγνητικής φάσης ($\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$) και

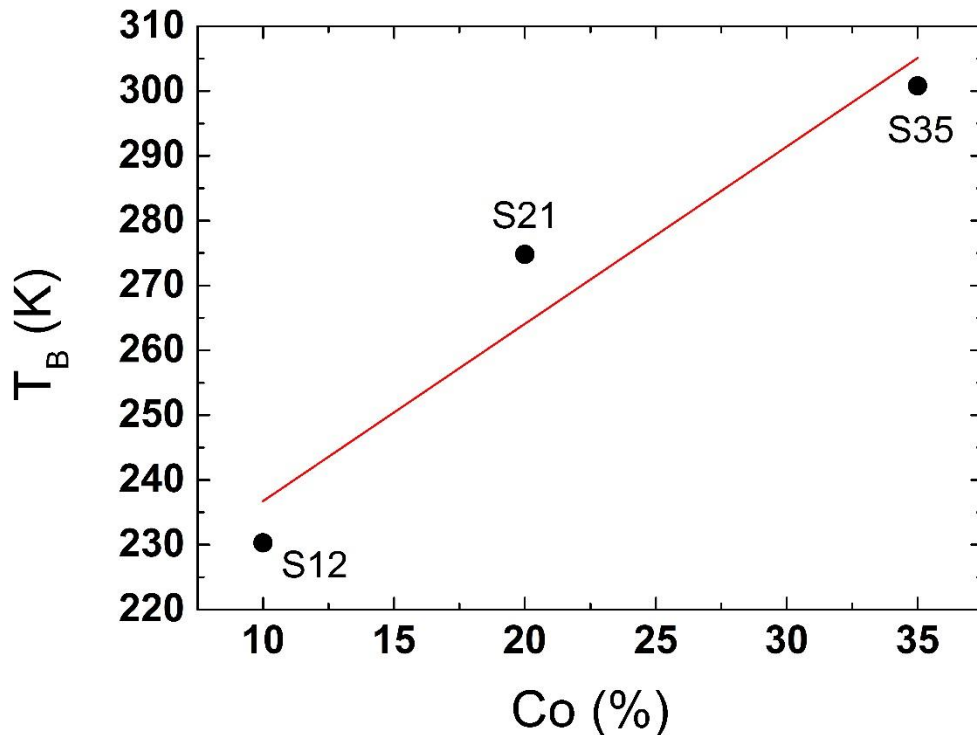
γι' αυτό παρατηρείται ιδιαίτερος σε μεγαλύτερα σωματίδια, με καλοσχηματισμένο πυρήνα, όπως φαίνεται και στα αντίστοιχα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου (Εικόνα 4.3). Η παρατήρηση αυτή θα επιβεβαιωθεί όπως θα δούμε και στη συνέχεια από την σχετική δομική ανάλυση. Είναι μάλιστα χαρακτηριστικό πως η μετάβαση αυτή (T_N) μετατοπίζεται από χαμηλότερες προς υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνει το ποσοστό Co, ακολουθώντας την τάση που παρατηρείται και στα συμπαγή υλικά (FeO , $T_N = 198 \text{ K} \rightarrow \text{CoO}$, $T_N = 291 \text{ K}$).⁶

Στο δείγμα S12, που όπως θα δούμε και από τη δομική ανάλυση έχει μεγάλο ποσοστό φάσης σπινελίου, έναντι οрукτού άλατος, εμφανίζεται επιπλέον μία ελαφρά ανωμαλία στην καμπύλη ZFC μεταξύ 125 και 150 K που δεν είναι απόλυτα σαφές εάν θα μπορούσε να συσχετιστεί με μία μετάβαση τύπου Verwey (T_V), που συνήθως παρατηρείται σε συμπαγή,⁷ αλλά και σε νανοδομημένο μαγνητίτη.^{8,9} Αντίστοιχη ανωμαλία είχαμε παρατηρήσει και σε κάποια από τα παλαιότερα δείγματα (ενδεικτικά στα S15, C18 Εικόνα 4.3), ενώ είναι κάτι που έχει αναφερθεί και στην διεθνή βιβλιογραφία για Mn-,Zn- και Co-υποκατεστημένους φερριτες δομής σπινελίου, με διαφοροποιημένες θερμοκρασίες T_V , ανάλογα με το είδος και τον βαθμό υποκατάστασης.¹⁰

Από το πείραμα X-PDF που θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στη συνέχεια ελήφθησαν δεδομένα από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (10 K) μέχρι θερμοκρασία δωματίου (300 K), κάνοντας χρήση του κρουστάτη ηλίου, δυνατότητα που δεν υπήρχε στη σειρά δειγμάτων $\text{FeO}@Fe_3O_4$. Έχει λοιπόν ιδιαίτερο ενδιαφέρον να επιχειρήσουμε μια ευθεία συσχέτιση των ανωμαλιών ή πιθανών μαγνητικών μεταβάσεων που παρατηρούνται στις μαγνητικές μετρήσεις με πιθανές διαφοροποιήσεις της δομής, όπως αποτυπώνονται στο μέγεθος της κρυσταλλογραφικής κυψελίδας. Λεπτομέρειες για το πώς έχουν προκύψει αυτά τα αποτελέσματα δίνονται στο σχετικό υποκεφάλαιο για την ανάλυση X-PDF. Στην Εικόνα 6.4, στα πλαίσια ι, κ, λ δίνεται η μεταβολή με τη θερμοκρασία των διαστάσεων της κυψελίδας της δομής οрукτού άλατος του πυρήνα, όπως προέκυψε από την προσαρμογή των δεδομένων με το κατάλληλο μοντέλο. Στα πλαίσια ζ, η, θ δίνονται οι αντίστοιχες τιμές για τη δομή σπινελίου του κελύφους των νανοκρυστάλλων και έτσι επιχειρείται μία σύγκριση με τις τιμές μαγνητικής



Εικόνα 6.4 Τμήμα σε χαμηλές τιμές πεδίου των κανονικοποιημένων βρόχων υστέρησης (M/M_s) στους 5 K και 300 K για τα δείγματα S12, S21, S35 (α, β, γ αντίστοιχα), μετρημένων έπειτα από ψύξη υπό μηδενικό πεδίο (ZFC). Η θερμοκρασιακά εξαρτώμενη μαγνητική επιδεκτικότητα, μετρημένη έπειτα από ψύξη υπό μηδενικό πεδίο (ZFC, συμπαγείς γραμμές) και ψύξη υπό πεδίο (FC, διακεκομμένες γραμμές) για τα ίδια δείγματα (δ, ε, στ αντίστοιχα), υπό πεδίο μέτρησης 50 Oe. Οι αντίστοιχες διαστάσεις, συναρτήσει θερμοκρασίας, της μοναδιαίας κυψελίδας του κελύφους δομής σπινελίου (ζ, η, θ) και του πυρήνα δομής ορυκτού άλατος (ι, κ, λ).

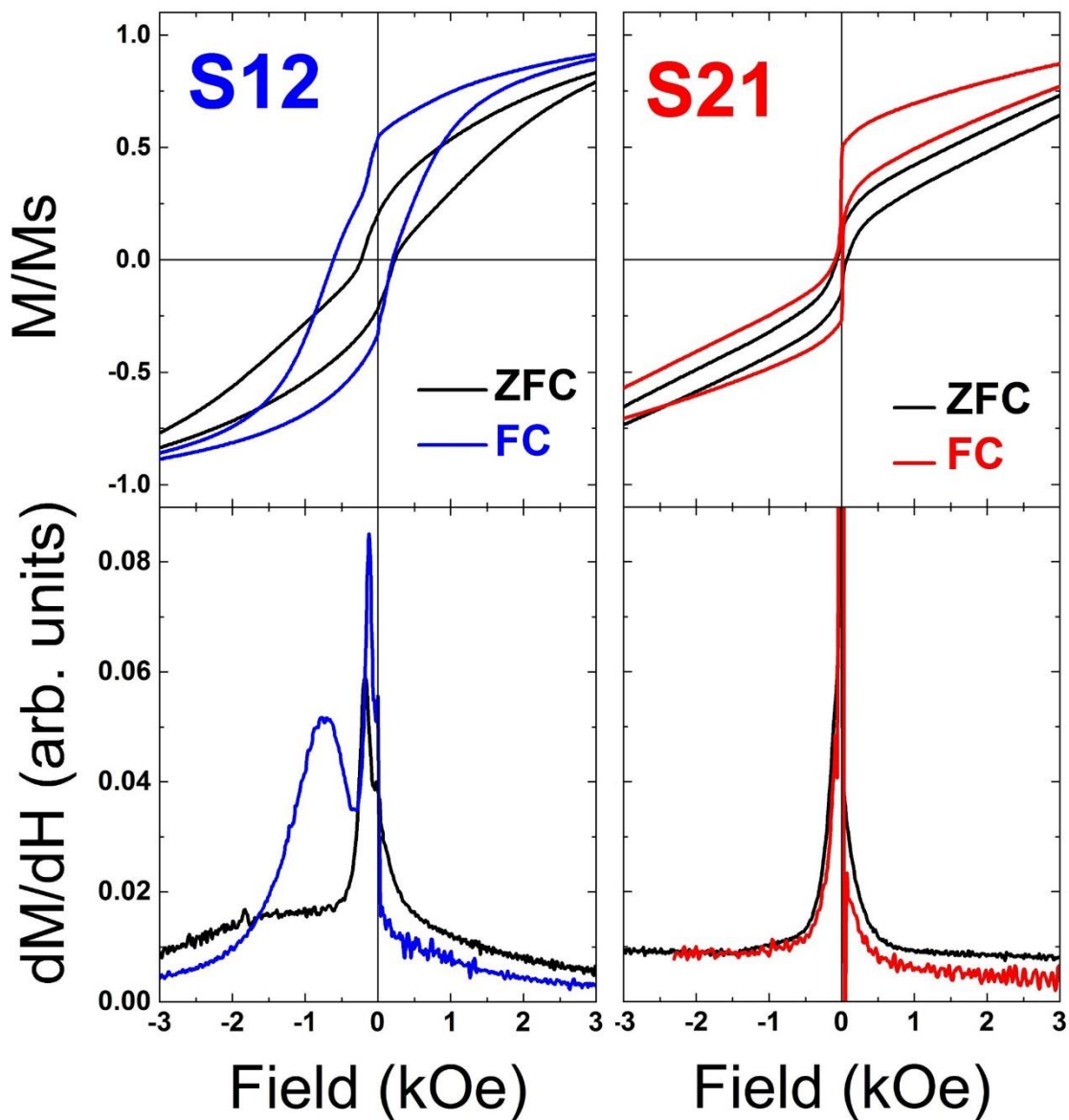


Εικόνα 6.5 Εξάρτηση της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας T_B (καθορισμένης από το μέγιστο της ZFC καμπύλης στην Εικόνα 6.4) από το ποσοστό Co για τα σφαιρικά δείγματα S12, S21 και S35, εμφανίζοντας μία μάλλον γραμμική τάση. Η κόκκινη γραμμή είναι της μορφής $y = ax + b$ και έχει προκύψει από τις συντεταγμένες (x,y) των τριών σημείων.

επιδεκτικότητας για την ίδια ακριβώς θερμοκρασιακή περιοχή, όπως αυτές φαίνονται στα πλαίσια δ , ϵ , σ για τα δείγματα S12, S21 και S35 αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια συστηματική, παρόμοια για όλα τα δείγματα, μεταβολή των κυψελίδων τους καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Για την ακρίβεια, η φάση του σπινελίου παρουσιάζει μία πτώση αρχικά στους ~ 50 K, μέχρι να φτάσει σε ένα σχετικά ευρύ ελάχιστο από τους 120 K περίπου μέχρι τους 150 K, όπου και ξεκινάει μία σταθερή διαστολή της κυψελίδας για όλη την υπόλοιπη θερμοκρασιακή περιοχή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κάπως πιο απότομη πτώση, με μορφή σκαλοπατιού, στους 50 K για το δείγμα S35, συμπίπτει με την ελαφρά ανωμαλία που είναι ορατή στην ZFC $\chi(T)$ καμπύλη κοντά στην ίδια θερμοκρασία. Επίσης το πλατό που εμφανίζεται για όλα τα δείγματα μεταξύ 120 K και 150 K

συμπίπτει με την περιοχή που θα εμφανιζόταν μία πιθανή μετάβαση Verwey στον μαγνητίτη ή γενικά σε σπινέλια όπως προαναφέρθηκε. Αν και οι καμπύλες της φάσης του ορυκτού άλατος εμφανίζουν μια μάλλον περισσότερο ομαλή μορφή, στην περιοχή όπου παρατηρείται η ανωμαλία στο σπινέλιο (120 K - 150 K) βλέπουμε και σε αυτές μια βύθιση. Επίσης, στην περιοχή 200 K – 250 K εμφανίζεται μία μόλις ορατή ανωμαλία (ως μικρό εξόγκωμα προς τα πάνω), η οποία μάλιστα φαίνεται να κάνει την εμφάνισή της και στις καμπύλες του σπινελίου. Αυτή η ανωμαλία ταυτίζεται με το σημείο όπου ξεκινά η μετάβαση T_N όπως φαίνεται στις ZFC καμπύλες για τα δείγματα S12 και S21, ενώ δεν υπάρχει απόλυτη ταύτιση στην περίπτωση του S35. Η συσχέτιση των μαγνητικών ανωμαλιών με πιθανά μαγνητοελαστικά φαινόμενα δεν μπορεί να γίνει με σιγουριά, κυρίως λόγω της σχετικά χαμηλής διακριτικής ικανότητας του μαγνητόμετρου, που είναι αμφίβολο εάν μπορεί να διακρίνει με συστηματικό τρόπο τις όποιες μεταβολές στα δείγματα. Παρόλα αυτά, τα φαινόμενα που αποτυπώνονται στη θερμοκρασιακά εξαρτώμενη συμπεριφορά των κυψελίδων μόνο τυχαία δεν μοιάζουν και μάλιστα φαίνεται πως η συμπεριφορά της κυψελίδας της μίας κρυσταλλογραφικής φάσης είναι άμεσα συνδεδεμένη με αυτή της άλλης. Αυτό είναι απολύτως λογικό, καθώς οι δύο φάσεις είναι μηχανικά συνδεδεμένες και έτσι οι όποιες συμπίεστικές τάσεις που θα μπορούσαν να εμφανίζονται στη μία φάση λόγω π.χ. φαινομένων μαγνητοσυστολής, επάγονται και στην άλλη φάση, μέσω της σύνδεσης των δύο στη διεπιφάνεια.

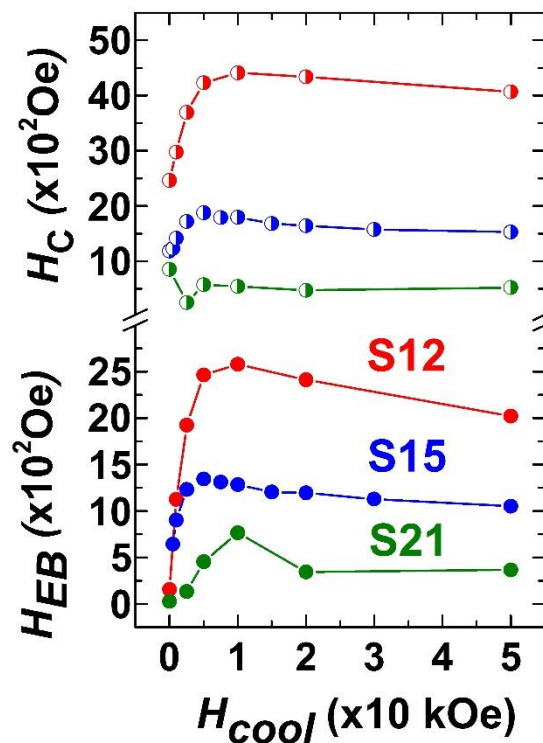
Στην Εικόνα 6. 6, στα επάνω πλαίσια, αποτυπώνεται τμήμα των βρόχων υστέρησης για τα δείγματα S12 και S21, μετρημένα σε χαμηλή θερμοκρασία (5 K) με πρωτόκολλα FC (50 kOe ή 5 T) και ZFC. Δυστυχώς, λόγω περιορισμένων πόρων δεν μετρήθηκε το δείγμα S35 με FC πρωτόκολλο. Αν και όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μία μη ομαλή μεταβολή κατά την εναλλαγή πεδίου, για τιμές κοντά στο $H=0$, όπως φαίνεται από το σχεδόν κάθετο τμήμα των βρόχων, όταν το πεδίο περνάει από αρνητικές σε θετικές τιμές και τανάπαλιν (Εικόνα 6.4 α-γ, Εικόνα 6. 6), μόνο το S12 (συγκρινόμενο με το S21) εμφανίζει δύο κατανομές κατά την εναλλαγή πεδίου, όπως αποτυπώνεται από τα δύο ξεχωριστά μέγιστα της παραγωγού dM/dH στην Εικόνα 6. 6 στα κάτω πλαίσια, κάτι που είναι ενδεικτικό



Εικόνα 6. 6 Τμήμα, σε χαμηλές τιμές πεδίου, των κανονικοποιημένων βρόχων υστέρησης (M/M_s) στους 5K για τα δείγματα S12 και S21, μετρημένων έπειτα από ψύξη υπό πεδίο (FC) εντάσεως 50 kOe (χρωματιστές καμπύλες), αλλά και έπειτα από ψύξη υπό μηδενικό πεδίο (ZFC – μαύρες καμπύλες). Στα αντίστοιχα πλαίσια κάτω δίνεται ο ρυθμός μεταβολής της μαγνήτισης ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο (παράγωγος dM/dH) όταν το πεδίο μεταβάλλεται από θετικό σε αρνητικό κορεσμό.

ανομοιόμορφης μαγνητικής συμπεριφοράς, που οφείλεται πιθανώς σε συνυπάρχουσες μαγνητικές συνιστώσες μέσα στο σύστημα, με αντιτιθέμενα συνεκτικά πεδία.

Για να εκτιμηθεί η εξέλιξη του πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} - Exchange Bias field) που προκαλείται από αλληλεπιδράσεις σπιν ανταλλαγής στις διεπιφάνειες, οι βρόχοι που φαίνονται στην εικόνα Εικόνα 6. 6 μετρήθηκαν με FC πρωτόκολλα, εκτός από τα 5 T και σε χαμηλότερα, διαδοχικά και σταδιακά αυξανόμενα πεδία. Οι τιμές H_{EB} που προέκυψαν από αυτή τη διαδικασία δίνονται στο διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα 6. 7, όπου συμπεριλαμβάνεται και το παρόμοιων διαστάσεων, μη υποκατεστημένο με Co, δείγμα S15 που παρουσιάστηκε στο Κεφ.4 (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 6. 7 Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} : γεμάτα σύμβολα - κάτω) και συνεκτικού πεδίου (H_C : μισογεμάτα σύμβολα – πάνω) για τα υποκατεστημένα με Co core@shell δείγματα S12, S21 και το μη υποκατεστημένο core@shell δείγμα S15, έπειτα από βρόχους υστέρησης στους 5 K με πρωτόκολλα ψύξης υπό πεδίο (FC) για διαδοχικά αυξανόμενα πεδία ψύξης.

Στην Εικόνα 6. 7 δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές συνεκτικού πεδίου H_C . Συγκρίνοντας το δείγμα S15 με το ιδίων διαστάσεων (~ 15 nm και τα δύο) και επίσης core@shell δείγμα S12, με μόνη προφανή διαφορά την υποκατάσταση με 12% Co, βλέπουμε ότι η χημική υποκατάσταση αυξάνει πράγματι σημαντικά την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία του δείγματος, όπως φαίνεται από τη σχετική καμπύλη H_C και μάλλον οδηγεί εξ αιτίας αυτού και σε ενίσχυση των φαινομένων ανταλλαγής (Exchange bias). Εν τούτοις, με την έως τώρα γνώση, δεν μπορεί να εξηγηθεί η μείωση που παρατηρείται στο συνεκτικό πεδίο για το επίσης παρόμοιας μορφολογίας δείγμα S21 καθώς και η αντίστοιχη υποβάθμιση του πεδίου ανταλλαγής H_{EB} .

Οι μαγνητικές ποσότητες που μετρήθηκαν για τα υπό μελέτη δείγματα μπορούν να συνοψιστούν στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6. 1 Μαγνητικές ποσότητες που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν για τα τρία σφαιρικά core@shell δείγματα S12, S21 και S35.

Δείγμα	μέγεθος (nm)	Co%	T_B (K)	M_S (emu/g), 300K	H_C (Oe), 300K	M_S (emu/g), 5K	H_C (Oe), 5K	M_S (emu/g), FC curve, 5K	H_C (Oe), FC curve, 5K	H_{EB} (Oe)
S12	15.2	12	230	42.5	180	39.2	2350	50.7	2617	2022
S21	13.9	21	275	22.2	265	17	702	19.7	823	367
S35	17.8	35	301	14.8	335	12.4	1182	/	/	/

Φαίνεται λοιπόν ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα χ (Εικόνα 6.4 δ-στ), η μαγνήτιση κορεσμού M_S (Πίνακας 6. 1) και η χαρακτηριστική θερμοκρασία T_B (Πίνακας 6. 1, Εικόνα 6.5) ακολουθούν συγκεκριμένες τάσεις με αύξηση του ποσοστού Co, οι οποίες είναι μάλλον οι αναμενόμενες, αν λάβουμε υπόψη ότι το Co που υποκαθιστά τον Fe στο μητρικό πλέγμα του σιδηριμαγνητικού μαγνητίτη, αυξάνει την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και διαταράσσει την αντισιδηριμαγνητική τάξη. Με μια πρώτη ματιά η αύξηση του H_C στους 300 K είναι

συνεπής με αυτή την υπόθεση, δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με το H_C στους 5 K, καθώς και με το H_{EB} που παρουσιάζουν μια μη αναμενόμενη συμπεριφορά. Η εξήγηση πρέπει λοιπόν να αναζητηθεί σε μια πιο ενδελεχή μελέτη της δομής που θα γίνει με το X-PDF συνδυαστικά και με προσομοιώσεις MC, η οποία θα αποκαλύψει πιθανές αποκλίσεις της δομής και τον ρόλο που παίζει κάθε μια από τις δύο μαγνητικές φάσεις του συστήματος, δηλ. αυτή του AFM πυρήνα και αυτή του FiM κελύφους.

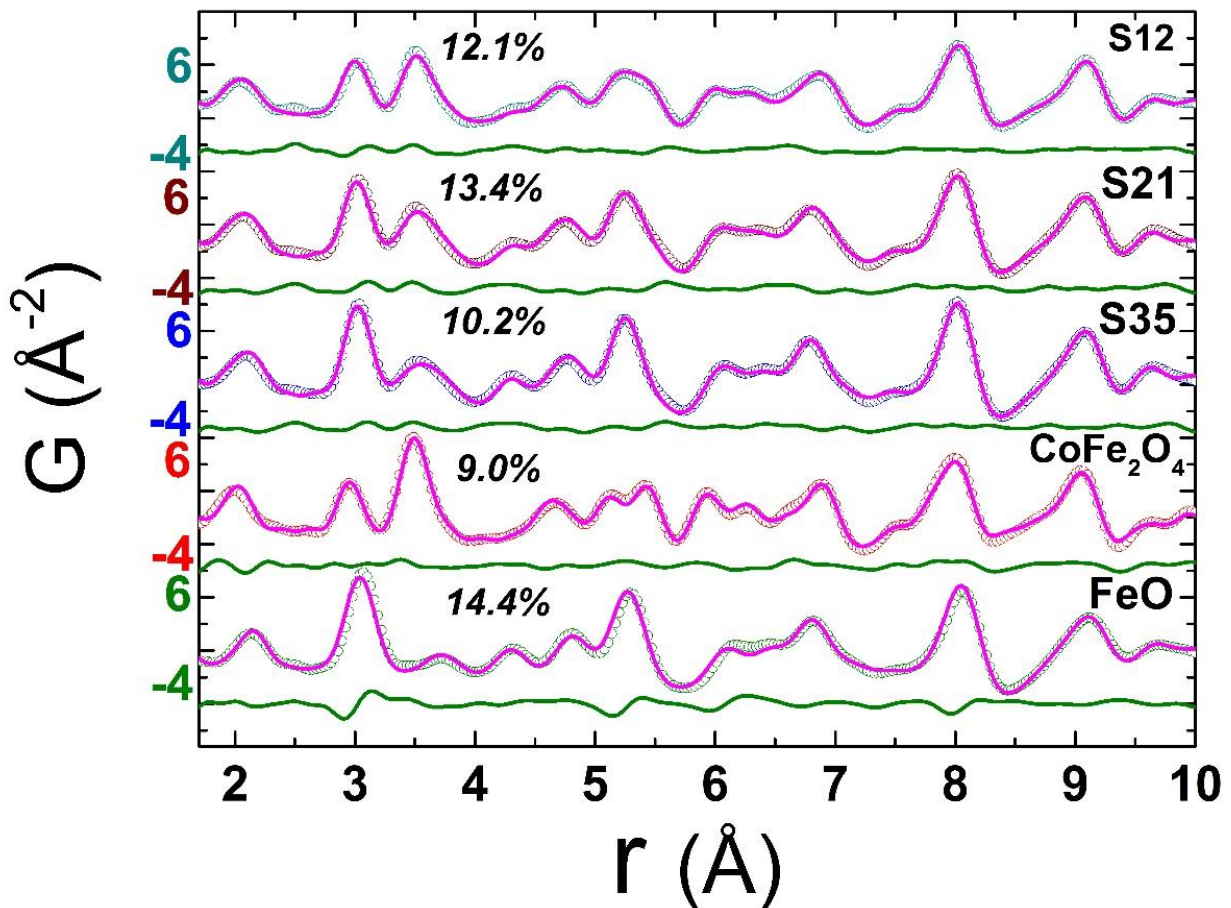
6.1.5. Δομικός χαρακτηρισμός νανοκρυστάλλων: ο ρόλος της υποκατάστασης με Co

Η ανάγκη να εξαχθούν ποιοτικές και ποσοτικές σε ένα βαθμό πληροφορίες ως προς τη δομή των δύο ξεχωριστών κρυσταλλογραφικών φάσεων, που ενδεχομένως να αποκαλύψουν τοπικές κρυσταλλικές διαταραχές σε ατομικό επίπεδο, οδήγησε στην μέτρηση των επιλεγμένων δειγμάτων, αλλά και δειγμάτων αναφοράς, με ακτινοβολία ακτίνων-X από σύγχροτρο. Η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με την τεχνική X-PDF παρέχει, όπως αποδείχθηκε και στο Κεφ. 4, πληροφορίες από το σύνολο των νανοκρυστάλλων εκάστου δείγματος και αποκαλύπτει διαταραχές και αποκλίσεις σε επίπεδο Angstrom που είναι αδύνατο να μας δώσει η μικροσκοπία υψηλής ανάλυσης HR-TEM που επικεντρώνεται σε μεμονωμένα σωματίδια. Με αυτή την ανάλυση ο στόχος ήταν να επιβεβαιωθεί η εικόνα που ήδη έχουμε από το TEM για την ύπαρξη δύο κρυσταλλογραφικών φάσεων και να ταυτοποιηθούν αυτές με κατάλληλη μοντελοποίηση, να υπολογιστεί με μία αρκετά καλή προσέγγιση ο μέσος λόγος των όγκων των δύο αυτών φάσεων, να αποκαλυφθούν πιθανές αποκλίσεις από την ιδανική δομή και πιθανώς την κυβική συμμετρία και να έρθουν στην επιφάνεια, εάν υπάρχουν, θερμοκρασιακά εξαρτώμενα φαινόμενα, όπως αυτά που έχουν συζητηθεί ήδη στην Εικόνα 6.4 σε συνάρτηση με τον μαγνητισμό. Ο στόχος φυσικά είναι να συνδεθούν όλα αυτά τα φαινόμενα με συστηματικό τρόπο με το ποσοστό Co σε κάθε δείγμα και να εξηγηθούν οι διαφοροποιήσεις από την αναμενόμενη

μαγνητική συμπεριφορά, κυρίως ως προς το συνεκτικό πεδίο H_C και το πεδίο σύζευξης ανταλλαγής H_{EB} .

6.1.5.1. Σκέδαση Ακτίνων-Χ σε Σύγχροτρο και Ανάλυση Pair Distribution Function (x-PDF)

Δεδομένα PDF ελήφθησαν για όλα τα δείγματα σε μια περιοχή θερμοκρασιών 10 K – 300 K. Επίσης μετρήθηκαν δείγματα από μη νανοδομημένες πρότυπες ουσίες, συγκεκριμένα CoFe_2O_4 , Co_3O_4 και Fe_{1-x}O . Δυστυχώς όμως, όπως αποδείχθηκε, λόγω της κοντινής θέσης Fe και Co στον περιοδικό πίνακα και της παρόμοιας ηλεκτρονιακής δομής τους (παρόμοιοι ατομικοί παράγοντες σκέδασης), η τεχνική δεν έχει την ευαισθησία να ξεχωρίζει τα δύο ιόντα (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.2). Έτσι δεν κατέστη δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την κατανομή των δύο αυτών ιόντων στις διάφορες κρυσταλλογραφικές θέσεις και στις δύο κρυσταλλικές φάσεις (πυρήνα - κελύφους), ούτε φυσικά ως προς το βαθμό αντιστροφής του σπινελίου. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε και πάλι ως βασικό μοντέλο ανάλυσης και προσαρμογής των δεδομένων, αυτό του συστήματος $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, το οποίο αποτελεί μια αποδεκτή προσέγγιση για το σύστημά μας και είναι και πάλι σε θέση να μας δώσει πληροφορίες σχετικά με την κατάληψη Td και Oh θέσεων, την ύπαρξη δομικών αποκλίσεων και τον λόγο των δύο φάσεων. Καταρχάς χρησιμοποιήθηκε διφασικό μοντέλο Fe_{1-x}O και απλού κυβικού σπινελίου $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{16}\text{O}_{32}$.^{11,12} Στην περίπτωση μας το χρησιμοποιούμενο μοντέλο σπινελίου πρακτικά μπορεί να εκφραστεί ως $(\text{M})_8[\text{M}]_{16}\text{O}_{32}$, όπου το M αντιπροσωπεύει μεταλλικό κατιόν (Fe ή Co), οι παρενθέσεις συμβολίζουν τετραεδρικές (Td) κρυσταλλογραφικές θέσεις και οι αγκύλες οκταεδρικές [Oh], χωρίς να λαμβάνεται υπόψη πιθανή αντιστροφή $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ μεταξύ Td και Oh θέσεων. Με αυτό το μοντέλο επετεύχθει μία καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για όλα τα νανοκρυσταλλικά δείγματα, με αρκετά καλή ποιότητα προσαρμογής (όπως εκφράζεται από τον παράγοντα R_w) στην χαμηλή περιοχή διατομικών αποστάσεων ($r = 1 - 10 \text{ \AA}$) και για θερμοκρασίες δωματίου.

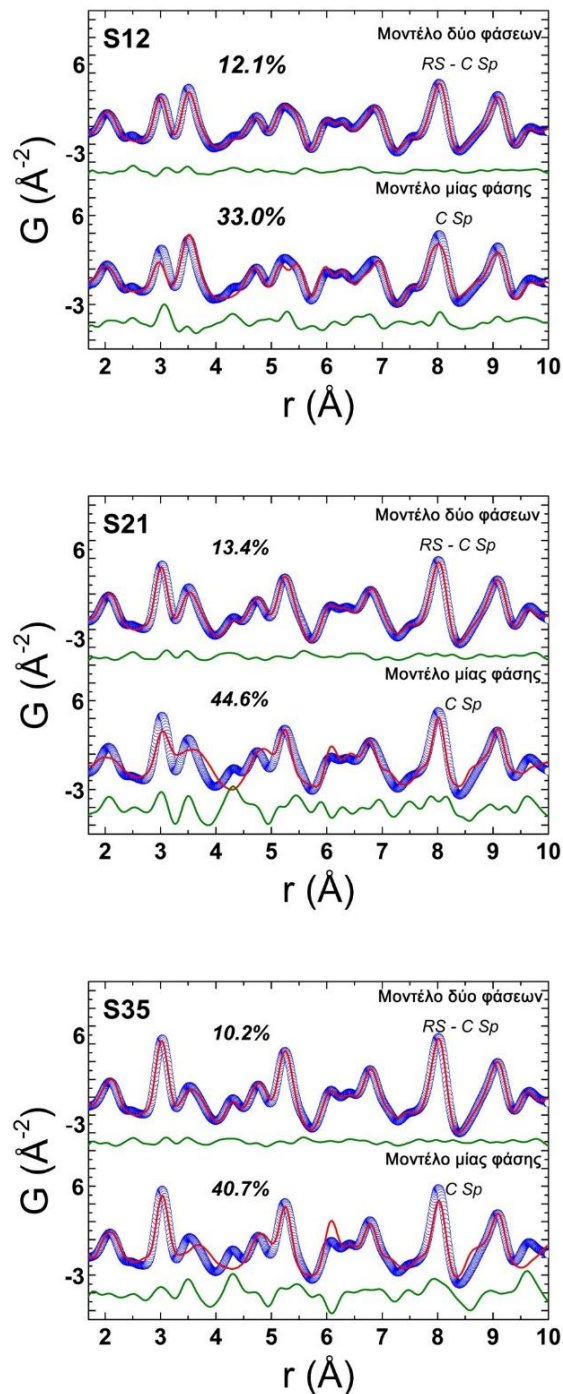


Εικόνα 6. 8 Πειραματικά δεδομένα x-PDF στους 300 K για τα δείγματα S12, S21, S35 και μη νανοδομημένα δείγματα αναφοράς CoFe_2O_4 και FeO, σε συνάρτηση της διατομικής απόστασης r για την περιοχή $r = 1.7 - 10 \text{\AA}$. Η συμπαγής ροζ γραμμή πάνω από τα πειραματικά δεδομένα (πράσινοι κύκλοι) αντιστοιχεί στην καλύτερη δυνατή προσαρμογή είτε με μοντέλο FeO (συμμετρίας Fm-3m) ή κυβικού σπινελίου Fe_3O_4 (συμμετρίας Fd-3m) για τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς, είτε με συνδυασμό των δύο για τους νανοκρυστάλλους. Η ποιότητα της προσαρμογής δίνεται ως R_w %. Η πράσινη συμπαγής γραμμή δίνει την αντίστοιχη διαφορά μεταξύ πειραματικών δεδομένων και μοντελοποίησης. Ο κάπως αυξημένος, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα, παράγοντας R_w (14.4%) για την περίπτωση του δείγματος αναφοράς FeO μπορεί να αποδοθεί στην αρκετά διαταραγμένη και υποστοιχειομετρική δομή του FeO, ακόμα και στην συμπαγή (μη-νανοδομημένη) μορφή του.

Είναι αξιοσημείωτο ότι το απλοποιημένο μοντέλο δύο φάσεων, ορυκτού άλατος – κυβικού σπινελίου, περιγράφει πολύ ικανοποιητικά όλα τα νανοκρυσταλλικά δείγματα, σε αντίθεση με την περίπτωση του προηγούμενου συστήματος, του Κεφ. 4, όπου συστηματικά αποτύγχανε να περιγράψει την κορυφή στα $\sim 3 \text{ \AA}$, κάτι που είχε αποδοθεί σε απόκλιση της νανοκρυσταλλικής δομής από την αναμενόμενη κυβική συμμετρία του σπινελίου και είχε επιλυθεί χρησιμοποιώντας τροποποιημένο μοντέλο σπινελίου χαμηλότερης (τετραγωνικής) συμμετρίας. Μία άλλη σημαντική διαφορά στην περίπτωση των υποκατεστημένων με Co δειγμάτων, προκύπτει από την τάση που αυτά δείχνουν να διατηρούν πιο αποτελεσματικά την δομή τύπου πυρήνα – κελύφους. Ενώ στην προηγούμενη περίπτωση, μόνο στην περίπτωση του δείγματος S15 κρίθηκε απαραίτητη τελικά η χρησιμοποίηση διφασικού μοντέλου (δίνοντας μία αναλογία πυρήνα / κελύφους $\sim 15\% / 85\%$), εδώ σε όλα τα δείγματα ανεξαιρέτως απαιτείται επιπλέον η χρήση της κρυσταλλικής φάσης FeO για μια αποδεκτή προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.9 η συνύπαρξη των δύο αυτών κρυσταλλικών φάσεων σε μία δομή τύπου core@shell (όπως προκύπτει από το TEM) είναι αδιαμφισβήτητη. Η δε φάση του πυρήνα (FeO) ως μέσο ποσοστό επί του συνόλου των σωματιδίων είναι για τα δείγματα S12, S21 και S35, 26%, 36% και 53% αντίστοιχα (βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.3). Έτσι καταλήγουμε σε ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα, ότι δηλαδή όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του Co σε ένα δείγμα, τόσο μεγαλύτερος ο πυρήνας δομής ορυκτού άλατος ($\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$) δεδομένου μάλιστα ότι τα σωματίδια είναι παραπλήσιων διαστάσεων σε κάθε περίπτωση.

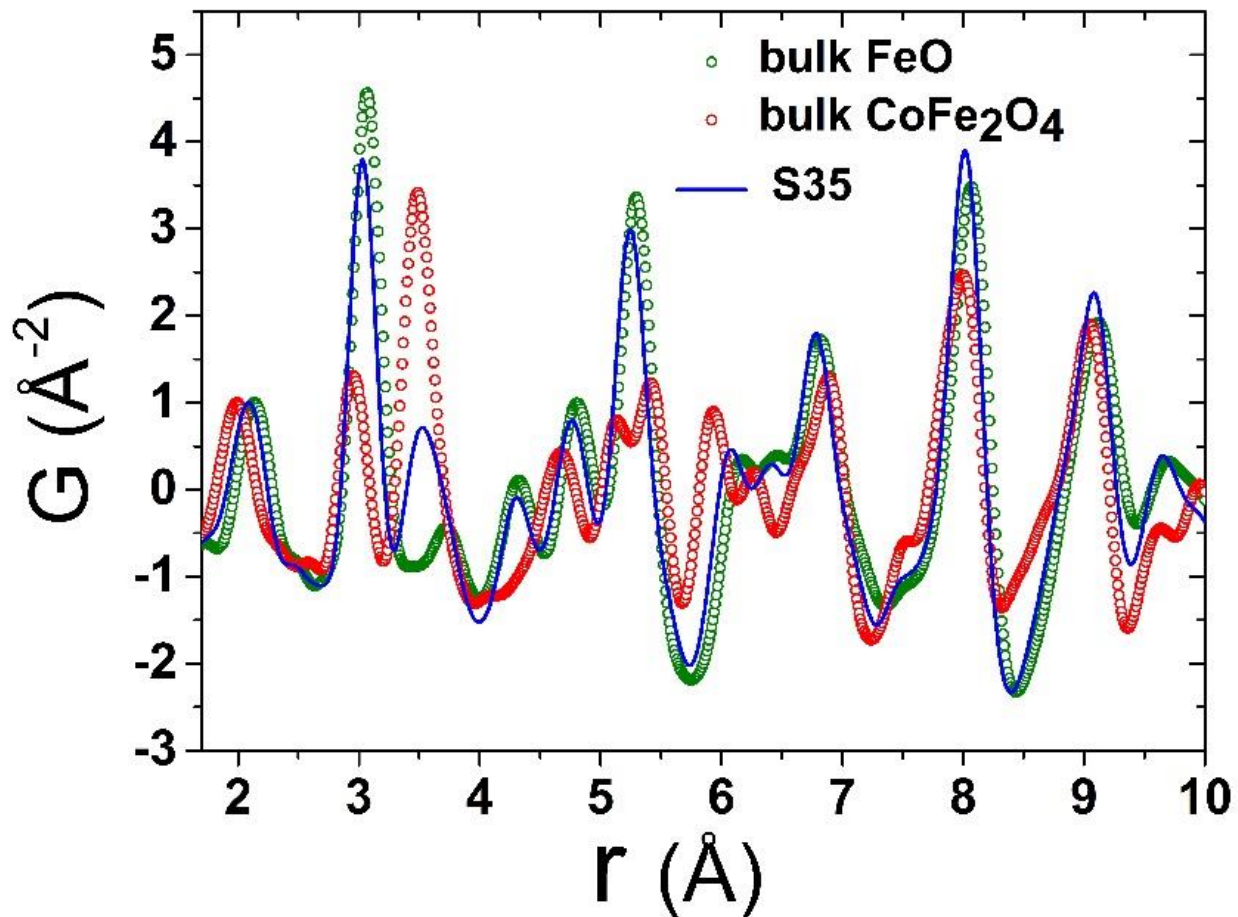
Για να εμβαθύνουμε στην ανάλυση, κρίνεται κι εδώ σκόπιμο να προσεγγίσουμε τα δεδομένα από άλλη σκοπιά, όπως έγινε και στο Κεφ. 4. Ενώ το μοντέλο αποδείχθηκε ακριβές, υπάρχει πάντα μια επιφύλαξη ως προς τις αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που υπολογίζονται με αυτό. Έτσι, αναλύοντας τα πειραματικά δεδομένα με μία ανεξάρτητη του μοντέλου προσέγγιση, συγκρίνοντας δηλαδή απλά τα πειραματικά δεδομένα μεταξύ τους και με αυτά των δειγμάτων αναφοράς, αλλά και στη συνέχεια με τη βοήθεια προσομοιώσεων,

μπορούν να επιβεβαιωθούν οι ανωτέρω εκτιμήσεις και να εξαχθούν κι άλλα χρήσιμα συμπεράσματα.

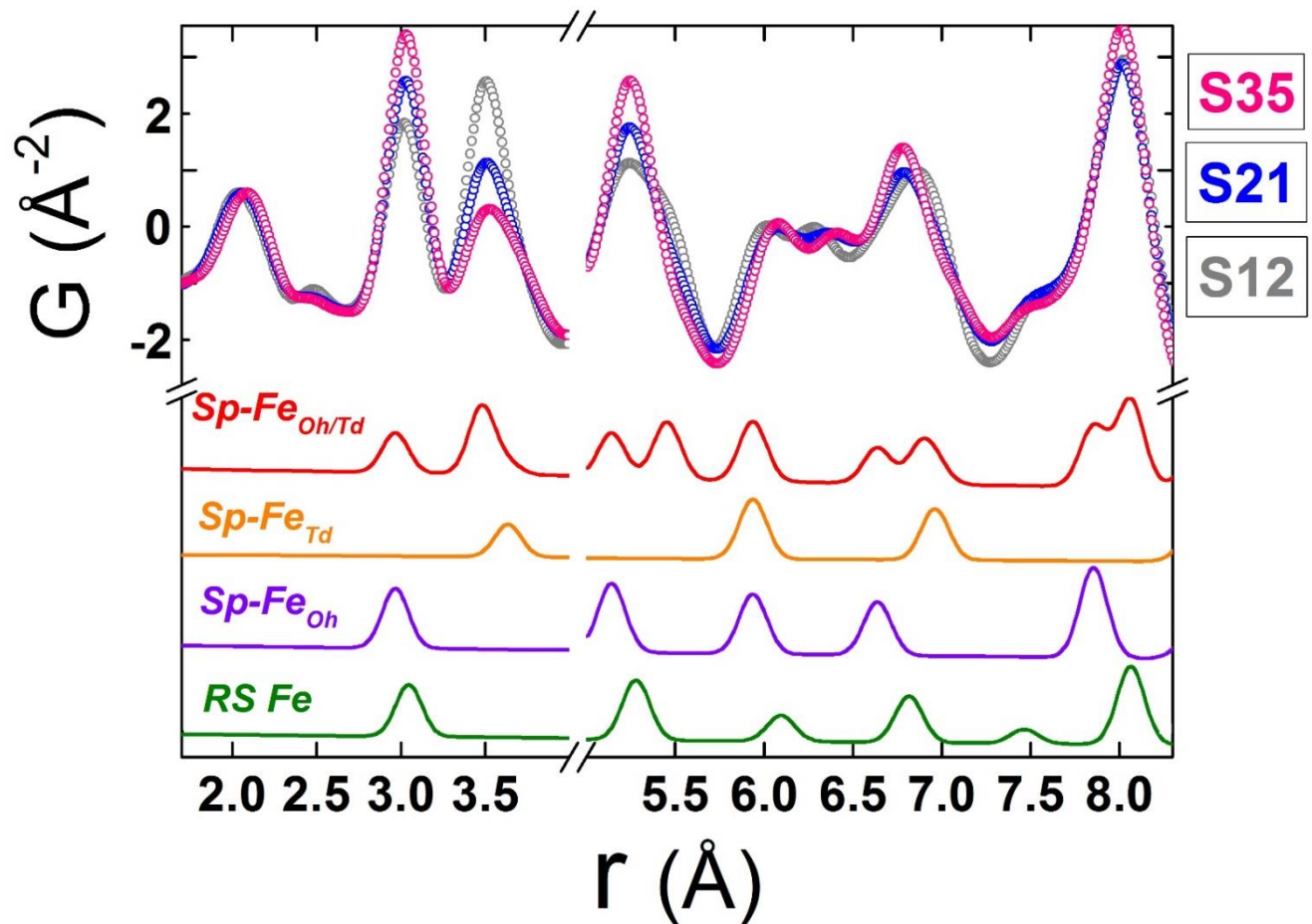


Εικόνα 6.9 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων X-PDF των δειγμάτων νανοκρυστάλλων (μπλε τελείες) στους 300K για την περιοχή $1.7 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$ με χρήση μοντέλου κυβικού σπινελίου - CSp (Fd-3m) και διφασικού μοντέλου ορυκτού άλατος - $\text{RS}/$ κυβικού σπινελίου - CSp ($\text{Fm-3m} / \text{Fd-3m}$), που δίνεται από τις κόκκινες γραμμές. Οι πράσινες γραμμές αφορούν στη διαφορά μεταξύ δεδομένων και υπολογισθέντος μοντέλου.

Ας σπάσουμε επομένως το μοντέλο στις δύο συνιστώσες που το αποτελούν, κοιτώντας την αναμενόμενη συνεισφορά από τη φάση του οξειδίου $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ και από την φάση του σπινελίου χωριστά. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 6. 10, όπου αποτυπώνονται τα δεδομένα που ελήφθησαν από τα δείγματα αναφοράς, ενώ για καλύτερη και αμεσότερη σύγκριση έχουν συμπεριληφθεί και αυτά ενός εκ των νανοκρυσταλλικών δειγμάτων (S35). Στην Εικόνα 6. 11 τώρα αποτυπώνονται τα δεδομένα όλων των νανοκρυσταλλικών δειγμάτων και μάλιστα οι κανονικοποιημένες καμπύλες έχουν τοποθετηθεί η μία πάνω στην άλλη, για να γίνονται ευκολότερα αντιληπτές οι τυχόν διαφοροποιήσεις στη θέση, αλλά κυρίως στις εντάσεις των κορυφών. Όπως προκύπτει λοιπόν από τα πειραματικά δεδομένα και συγκρινόμενη με την αντίστοιχη κορυφή του σπινελίου αναφοράς, η κορυφή στα $\sim 3 \text{ \AA}$ εμφανίζει μια συστηματική μετατόπιση προς υψηλότερες διατομικές αποστάσεις, στον ίδιο βαθμό για όλα τα δείγματα. Ταυτόχρονα υπάρχει μια ξεκάθαρη ενίσχυση της έντασης της συγκεκριμένης κορυφής, καθώς το ποσοστό Co αυξάνει. Αν δούμε την δεικτοδότηση των κορυφών στην Εικόνα 6. 11, η εν λόγω κορυφή, ως είναι ήδη γνωστό, αντιστοιχεί στην μικρότερη απόσταση μεταξύ Oh, αλλά και Oh - Td κατιόντων στο σπινέλιο (ιώδης και κόκκινη γραμμή, Εικόνα 6. 11), υπάρχει όμως και συνεισφορά από τη φάση δομής ορुकτού άλατος (πράσινη γραμμή, Εικόνα 6. 11). Η σχετική απόσταση (M - M) εμφανίζει για το ορुकτό άλας κορυφή σε λίγο υψηλότερη τιμή r . Έτσι, η πειραματικά παρατηρούμενη μετατόπιση της κορυφής αυτής σε σχέση με την αναμενόμενη από τη φάση του σπινελίου, μπορεί να αποδοθεί στους αρκετά υψηλούς όγκους πυρήνα (δομής ορुकτού άλατος) σε όλα τα υπό μελέτη νανοκρυσταλλικά δείγματα. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο, η κορυφή αυτή που δεν μπορούσε να περιγραφεί από το μονοφασικό μοντέλο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.9, περιγράφηκε με επιτυχία μόλις συμπεριελήφθη και η δεύτερη φάση, αυτή του ορुकτού άλατος. Συνεπώς, η αύξηση της έντασης της κορυφής αυτής με αύξηση του ποσοστού Co, είναι απολύτως σύμφωνη με την αντίστοιχη αύξηση του όγκου του πυρήνα που ποσοτικοποιήθηκε από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο. (S12 = 26% \rightarrow S21 = 36% \rightarrow S35 = 53%).



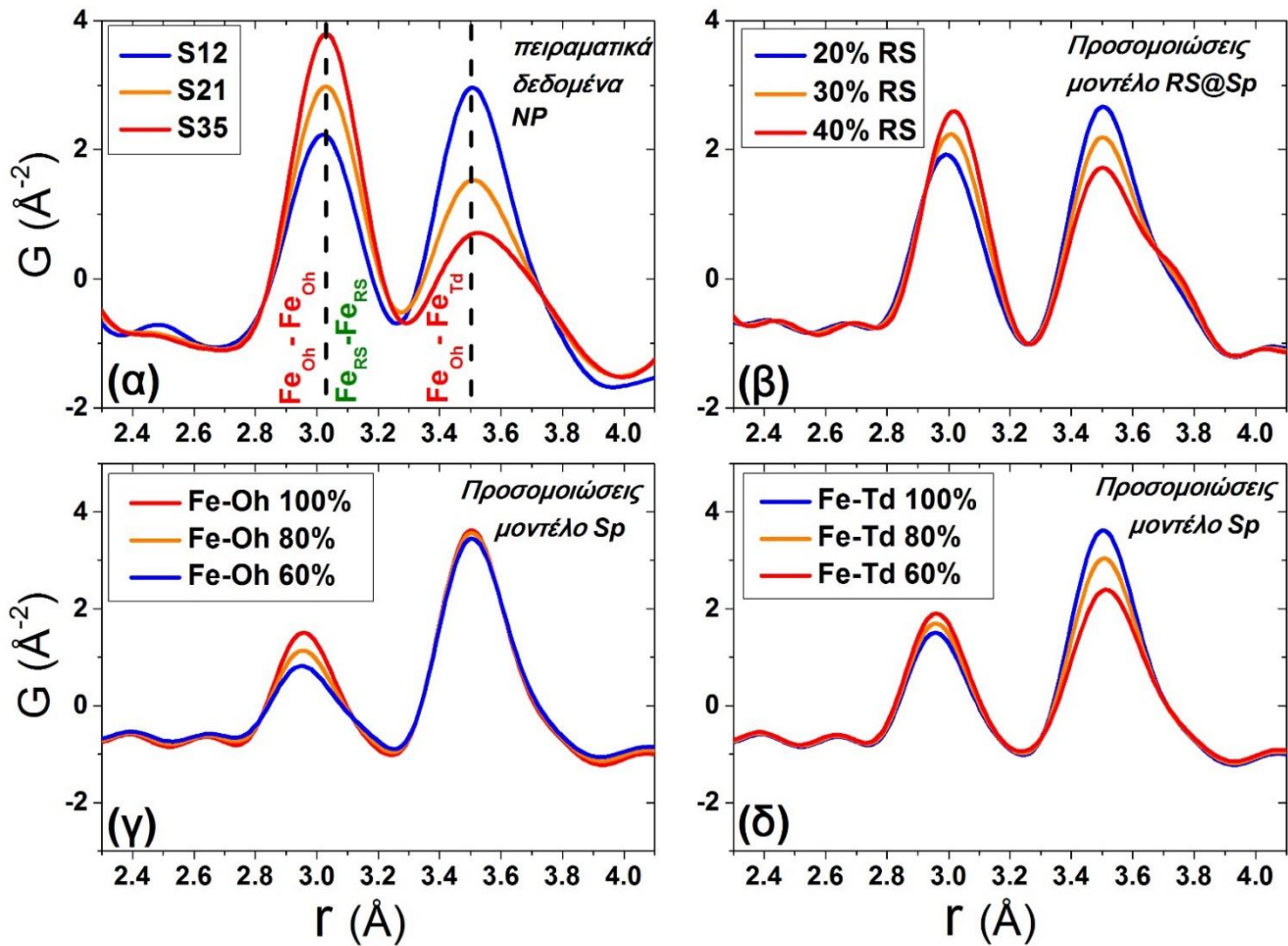
Εικόνα 6. 10 Πειραματικά δεδομένα στους 300 K για την περιοχή $1.7 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$ για τα δείγματα αναφοράς FeO (πράσινοι κύκλοι) και CoFe_2O_4 (κόκκινοι κύκλοι). Ενδεικτικά και για σύγκριση αποτυπώνονται και τα πειραματικά δεδομένα του δείγματος S35 (μπλε γραμμή). Έχει γίνει κανονικοποίηση διαιρώντας τα δεδομένα κάθε δείγματος με την αντίστοιχη πρώτη κορυφή στα $\sim 2.0 \text{ \AA}$. (αντιστοιχεί στο κοντινότερο ζεύγος Fe-O).



Εικόνα 6. 11 Κανονικοποιημένα πειραματικά δεδομένα στους 300 K για την περιοχή $1.7 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$ (κύκλοι) και οι μερικές θεωρητικές συνεισφορές από ζεύγη Fe-Fe σε δομή ορυκτού άλατος που περιέχει μόνο Fe (πράσινη γραμμή), σε δομή σπινελίου με Fe_{Oh} μόνο (μωβ), σε σπινέλιο με Fe_{Td} μόνο (κίτρινη) και σπινέλιο που περιέχει και τα δύο είδη Fe (κόκκινη). Οι υπολογισμοί βασίζονται στα προαναφερθέντα μοντέλα, αγνοώντας το υποπλέγμα των οξυγόνων χάριν απλότητας. Η ένταση των υπολογισθέντων μοτίβων έχει μειωθεί αυθαίρετα για να φαίνεται καλύτερα η αναμενόμενη θέση των κορυφών, σε σύγκριση με τα δείγματα.

Στην προηγούμενη σειρά μη υποκατεστημένων δειγμάτων των Κεφ. 3 - 4, τα νανοκρυσταλλικά δείγματα εμφάνιζαν διαφορετικές και μη συστηματικές μετατοπίσεις των κορυφών τους στα 3 Å, ακόμα και σε δείγματα που απουσίαζε η καλά διατηρημένη φάση του πυρήνα, ενώ οι εντάσεις αυτών των κορυφών δεν εμφάνιζαν κάποια συστηματική τάση μείωσης ή αύξησης, όπως συμβαίνει εδώ. Έτσι, οι μετατοπίσεις είχαν αποδοθεί σε αποκλίσεις από την ιδανική κυβική συμμετρία, προκαλούμενες από υψηλούς πληθυσμούς κενών κρυσταλλογραφικών θέσεων Fe. Αντιθέτως, στα υποκατεστημένα με Co δείγματα, τέτοιες αποκλίσεις από την ιδανική συμμετρία δεν στοιχειοθετούνται. Η εκτίμηση ότι οι συστηματική αύξηση της έντασης της κορυφής οφείλεται αντίστοιχα στη συστηματική αύξηση του όγκου του πυρήνα, ακολουθώντας την αύξηση του ποσοστού Co, υποστηρίζεται περαιτέρω από προσομοιώσεις που έγιναν, λαμβάνοντας υπόψη το διφασικό μοντέλο με το οποίο προσεγγίσαμε το πρόβλημα και μεταβάλλοντας μόνο τον σχετικό λόγο των όγκων των δύο φάσεων (πυρήνα - κελύφους), όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. 12 (β). Η προσομοίωση μάλιστα αυτή υποδεικνύει ότι καθώς αυξάνει ο όγκος του πυρήνα, εκτός από την αύξηση της έντασης της κορυφής στα 3 Å, έχουμε μια συνεπακόλουθη μείωση της έντασης της κορυφής στα 3.5 Å, αλλάζοντας τη σχετική αναλογία τους. Αυτό είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα (Εικόνα 6. 12 (α)).

Φαίνεται λοιπόν από την παραπάνω ανάλυση ότι η χημική υποκατάσταση του Fe με άλλο ιόν μεταπτώσεως M (όπου $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) έχει δύο αποτελέσματα: όχι μόνο αίρει μερικώς τις τοπικές δομικές διαταραχές που παρατηρούνται σε μη υποκατεστημένα νανοκρυσταλλικά δείγματα μαγνητίτη, όπως έχει ήδη αναφερθεί,¹³ αλλά βοηθά επίσης και στην καλύτερη διατήρηση του πυρήνα, τουλάχιστον στην περίπτωση υποκατεστημένων με Co core@shell νανοκρυστάλλων, όπως αυτοί που έχουμε εδώ. Αυτό έχει καταγραφεί ξανά στη βιβλιογραφία και πιθανόν να οφείλεται στη σταθεροποίηση μίας δομής $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ με λιγότερες ατέλειες (περισσότερο στοιχειομετρική σε αντίθεση με το υποστοιχειομετρικό οξείδιο Fe_{1-x}O), την ίδια στιγμή που το κέλυφος του $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ παρέχει μια μεγαλύτερη προστασία από οξειδωση, λόγω της καλύτερης αντίστασής του στη διάχυση οξυγόνου.¹⁴ Αυτό σημαίνει πως αφού σχηματιστεί



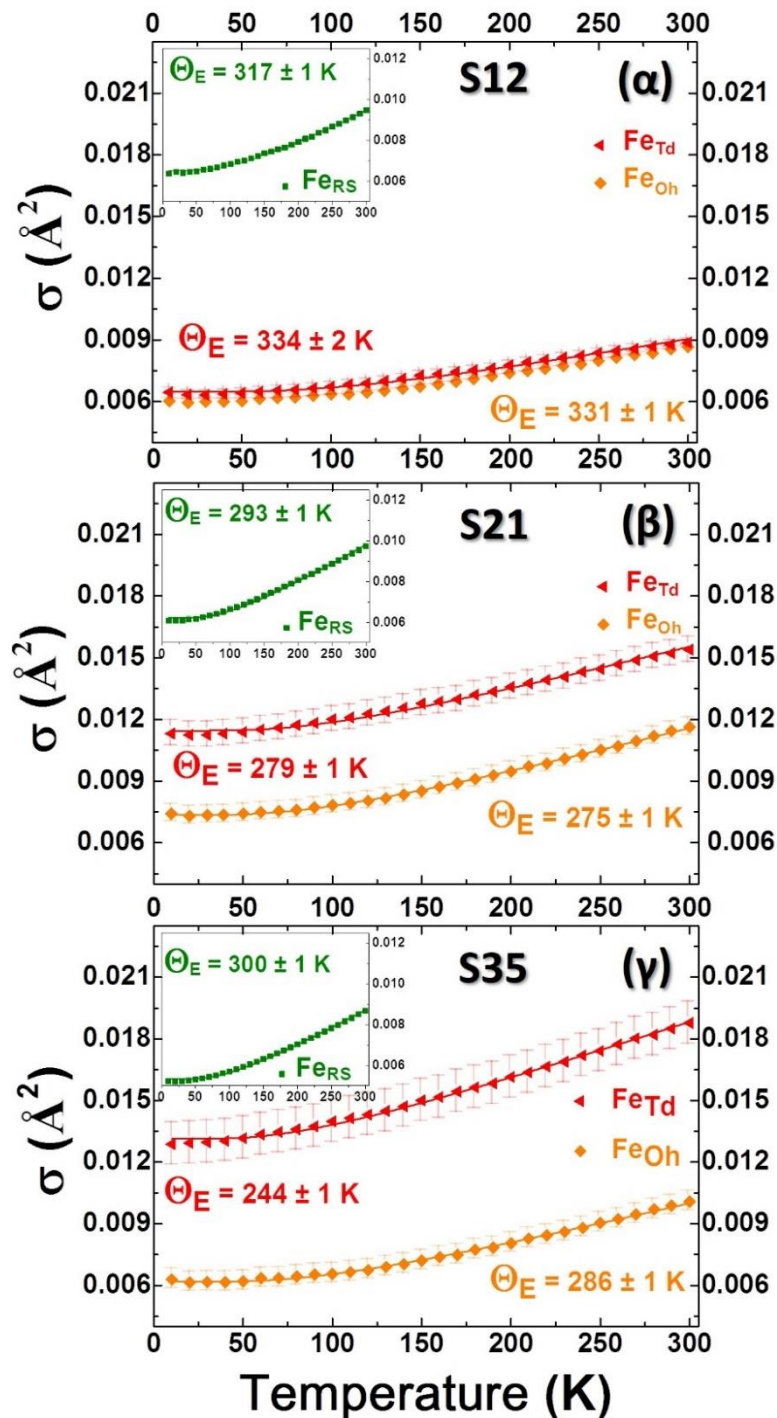
Εικόνα 6. 12 (α) Κανονικοποιημένα πειραματικά δεδομένα στους 300 K στην περιοχή $< 5 \text{ \AA}$ για όλα τα υπό μελέτη νανοκρυσταλλικά δείγματα. (β) προσομοιώσεις του διφασικού μοντέλου ορυκτού άλατος – RS / σπινελίου - Sp, υπολογισμένες για διαφορετικούς λόγους των δύο φάσεων (γ) προσομοιώσεις μονοφασικού μοντέλου σπινελίου με πλήρως κατειλημμένες τετραεδρικές (Td) θέσεις και διαφορετικό, σταδιακά αυξανόμενο ποσοστό κατάληψης οκταεδρικών (Oh) θέσεων, μέχρι την πλήρη κατάληψη και αυτών (δ) προσομοιώσεις μονοφασικού μοντέλου σπινελίου με πλήρως κατειλημμένες οκταεδρικές (Oh) θέσεις και διαφορετικό, σταδιακά αυξανόμενο ποσοστό κατάληψης τετραεδρικών (Td) θέσεων, μέχρι την πλήρη κατάληψη και αυτών.

το κέλυφος $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, αυτό λειτουργεί αποτελεσματικά ως φραγμός, παρεμποδίζοντας την περαιτέρω οξειδωση που παρατηρείται συνήθως στα νανοκρυσταλλικά συστήματα $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, όπως χαρακτηριστικά είδαμε και στο Κεφ. 4. Η παρατηρούμενη αύξηση της έντασης της κορυφής στα $\sim 3 \text{ \AA}$ συνάδει επίσης και με μία υψηλότερη κατάληψη κρυσταλλογραφικών θέσεων από μεταλλικά κατιόντα στη φάση του πυρήνα των νανοκρυστάλλων, λόγω της λιγότερο διαταραγμένης δομής αυτού.

Όπως προαναφέρθηκε, όταν ενισχύεται η φάση του πυρήνα, μία μείωση της έντασης της κορυφής στα 3.5 \AA είναι αναμενόμενη. Εντούτοις, εάν κοιτάξουμε τη συμπεριφορά της κορυφής στα πειραματικά δεδομένα για τους νανοκρυστάλλους (Εικόνα 6. 12 (α)), η μείωση αυτή δείχνει να είναι πολύ εντονότερη σε σχέση με την αναμενόμενη από την προσομοίωση. (Εικόνα 6. 12 (β)). Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει μια πιθανή υποστοιχειομετρία, λόγω κενών πλεγματικών θέσεων, η οποία μειώνει περαιτέρω την ένταση της κορυφής. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην κοντινότερη απόσταση μεταξύ M_{Oh} και M_{Td} στο πλέγμα του σπινελίου, ενώ υπάρχει και μια ασθενέστερη συνεισφορά που προκύπτει από τα ζεύγη $M_{Td} - M_{Td}$ σε λίγο μεγαλύτερες αποστάσεις r (Εικόνα 6. 11, κόκκινη και κίτρινη γραμμή). Στη θέση του M θα μπορούσαν να βρίσκονται ιόντα είτε Fe είτε Co. Οι συνεισφορές σε αυτή την κορυφή από δύο διαφορετικά είδη πλεγματικών θέσεων (Oh και Td) αποτελούν πρόκληση κατά τη διερεύνηση του κατά πόσον η μείωση της έντασης οφείλεται σε κενές πλεγματικές θέσεις μόνο M_{Oh} , μόνο M_{Td} ή και των δύο. Για να διερευνηθεί λοιπόν το κατά πόσον και με ποιο μηχανισμό οι διαφοροποιήσεις στις σχετικές εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με την ύπαρξη κενών πλεγματικών θέσεων και να εκτιμηθεί εάν αυτές οι κενές θέσεις έχουν στατιστικά μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθούν σε οκταεδρικό ή τετραεδρικό περιβάλλον, πραγματοποιήθηκαν και πάλι προσομοιώσεις X-PDF με μονοφασικό μοντέλο κυβικού σπινελίου και συστηματική μεταβολή του πληθυσμού των οκταεδρικών μεταλλικών ιόντων στην μία περίπτωση και των τετραεδρικών ιόντων στην άλλη (αντιπροσωπεύονται σε κάθε περίπτωση από ιόντα Fe στο μοντέλο, ενώ στην πραγματικότητα μπορεί να είναι τόσο Fe όσο και Co). Παρατηρώντας το αποτέλεσμα των προσομοιώσεων (Εικόνα 6. 12,(γ)-(δ)) φαίνεται πως όσο

μεγαλύτερο το ποσοστό των κενών θέσεων M_{Oh} στη φάση του σπινελίου, τόσο μειώνεται η κορυφή των $\sim 3 \text{ \AA}$, ενώ η κορυφή στα $\sim 3.5 \text{ \AA}$ μένει πρακτικά ανεπηρέαστη. Από την άλλη, όταν μειώνονται τα ιόντα M_{Td} , μειώνεται σημαντικά η ένταση της κορυφής στα $\sim 3.5 \text{ \AA}$ και πολύ λιγότερο αυτή στα $\sim 3.0 \text{ \AA}$. Συνδυάζοντας τις τάσεις που προκύπτουν από αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνουμε ότι, με δεδομένο ένα σημαντικό ποσοστό της φάσης του πυρήνα, η υποστοιχειομετρία στις τετραεδρικές θέσεις του κελύφους είναι το κυρίαρχο φαινόμενο, αν και κενές οκταεδρικές πλεγματικές θέσεις σε κάποιον βαθμό φυσικά δεν μπορούν να αποκλειστούν.

Για να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά των ιόντων σε οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, υπολογίστηκαν από την μοντελοποίηση με το διφασικό μοντέλο $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (στην περιοχή $10 \text{ K} - 300 \text{ K}$) οι παράγοντες ιστροπικής θερμικής δόνησης των ατόμων (U_{ii}) ή ατομικής μετατόπισης (Atomic Displacement Parameters - ADPs). Τα ADPs απεικονίζουν την θερμική κίνηση των ατόμων γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και είναι ενδεικτικά πιθανής στατικής διαταραχής της δομής.¹⁵ Τα ιστροπικά ADPs, που αφορούν δηλαδή ομοιόμορφη, ανεξάρτητη από τη διεύθυνση (ισότροπη), δόνηση του ατόμου και συχνά συμβολίζονται και ως U_{iso} με μονάδες \AA^2 , δίνονται στην Εικόνα 6. 13 για τα μεταλλικά ιόντα (Fe ή Co, αντιμετωπίζονται ως ισοδύναμα) στη φάση του πυρήνα και στη φάση του κελύφους. Στη δε φάση του κελύφους (σπινελίου) διακρίνονται σε οκταεδρικά ή τετραεδρικά διατεταγμένα. Όλοι οι παράγοντες για το δείγμα S12 εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, με τυπικές αριθμητικές τιμές για τέτοια νανοδομημένα συστήματα^{16,17} και μια ομαλή ανοδική τάση με τη θερμοκρασία. Καθώς προχωρούμε στα δείγματα με υψηλότερα ποσοστά Co (S21, S35) τα ADP για τα οκταεδρικά (Oh) μεταλλικά ιόντα του σπινελίου, αλλά και αυτά της δομής ορυκτού άλατος, παραμένουν κατά προσέγγιση τα ίδια. Από την άλλη, οι αριθμητικές τιμές για τους αντίστοιχους παράγοντες των τετραεδρικών (Td) μεταλλικών ιόντων του σπινελίου εμφανίζουν μια αυξητική τάση καθώς αυξάνει το ποσοστό Co, κάτι που υποδεικνύει πιθανώς υψηλότερη στατική διαταραχή στο υποπλέγμα των τετραεδρικά διατεταγμένων ιόντων στο σπινέλιο (M_{Td}).



Εικόνα 6. 13 Υπολογισθέντες παράγοντες ατομικής θερμικής κίνησης των ιόντων Fe (σ) από προσαρμογές πειραματικών δεδομένων PDF των δειγμάτων S12, S21, S35 στην περιοχή $1.7 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$ και για $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, βάσει του τυπικού μοντέλου δύο φάσεων (ορυκτό άλας: πράσινη καμπύλη, σπινέλιο: κόκκινη και πορτοκαλί για τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις αντίστοιχα). Δίνονται επίσης τα σφάλματα ως *error bars*, αν και για την πράσινη καμπύλη είναι μικρότερα από τα σύμβολα. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής με την εξίσωση (1) για τη θερμοκρασία Einstein σημειώνονται στα διαγράμματα, ενώ για τον παράγοντα σ_0 δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.3.

Η πιθανή απουσία ιόντων M_{Td} από τις προβλεπόμενες πλεγματικές θέσεις, όπως διαφαίνεται από την ανάλυση και τις προσομοιώσεις που προηγήθηκαν, καθιστά κατά μέσο όρο τα ζεύγη $M_{Td} - M_{Td}$ περισσότερο συμπιεσίμα ή αλλιώς περισσότερο ελαστικά, επιτρέποντας μια πιο ευρεία θερμικά εξαρτώμενη δόνηση. Για την ακρίβεια η καμπύλη που ορίζεται από τις τιμές ADP των M_{Td} έχει καταφανώς την τάση να απομακρύνεται από την αντίστοιχη των M_{Oh} καθώς πηγαίνουμε από το δείγμα S12 στο S21 και εν τέλει στο S35. Αυτός ο διαχωρισμός των δύο γραμμών, που γίνεται πιο ευρύς με αύξηση του Co%, είναι ενδεικτικός μιας σημαντικά διαφορετικής στατικής διαταραχής, που οφείλεται σε ένα σημαντικά πιο διαταραγμένο χημικό περιβάλλον στα μεταλλικά ιόντα M_{Td} συγκριτικά με τα M_{Oh} .

Για να γίνει μία ποσοτικοποίηση των ποιοτικών τάσεων που περιγράφονται πιο πάνω, έγινε μια προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικά εξαχθέντων ADP με μοντέλο Einstein και υπολογίσθηκε η χαρακτηριστική θερμοκρασία Einstein Θ_E με βάση την εξίσωση:¹⁸

$$\sigma^2(T) = \sigma_0^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth \frac{\Theta_E}{2T} \quad (1)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση θεωρήσαμε μόνο ζεύγη Fe-Fe και παρατηρούμε ότι καθώς το ποσοστό Co αυξάνει, η θερμοκρασία Θ_E για τα τετραεδρικά ιόντα μειώνεται σε πολύ σημαντικό βαθμό, υποδεικνύοντας «μαλάκωμα» του υποπλέγματος των Td ιόντων, προφανώς λόγω απουσίας σημαντικού ποσοστού αυτών από τις προβλεπόμενες θέσεις. Ταυτόχρονα, όπως φαίνεται από τον πίνακα στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.3 ο παράγοντας σ_0 που δίνει τη στατική διαταραχή στην εξίσωση (1), αυξάνει σημαντικά για τα τετραεδρικά ιόντα στο σπινέλιο. Για τα οκταεδρικά ιόντα η διαφοροποίηση δεν είναι τόσο σημαντική, με την χαμηλότερη τιμή Θ_E να εμφανίζεται στο δείγμα S21, ενώ στο S35 δείχνει μια σταθεροποίηση όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο σ_0 . Τέλος, για τη φάση του πυρήνα οι διαφορές δείχνουν να είναι ακόμα μικρότερες, με Θ_E να κυμαίνεται γύρω στους

300K και πρακτικά να μην δείχνει κάποια σημαντική μεταβολή και τη συστηματική μείωση του σ_0 να υποδεικνύει μάλλον μια σταθεροποίηση καθώς αυξάνει το Co%. Μικρές διαφοροποιήσεις ως προς το διαμοιρασμό των ιόντων Co μεταξύ Oh και Td θέσεων, αλλά και μεταξύ πυρήνα – κελύφους, που θα επηρέαζαν σε κάποιο βαθμό και τα παραπάνω αποτελέσματα, δεν μπορούν να αποκλειστούν. Συνολικά πάντως, οι σημαντικές και συστηματικές αλλαγές στα ADPs, Θ_E και σ_0 που αναδείχθηκαν για τα τετραεδρικά διατεταγμένα μεταλλικά ιόντα στη φάση του σπινελίου, επιβεβαιώνουν ότι οι δομικές διαταραχές στις Td πλεγματικές θέσεις που μάλλον σχετίζονται και προκαλούνται από την ενσωμάτωση ιόντων Co στο μητρικό πλέγμα, είναι το κυρίαρχο φαινόμενο στο παρόν σύστημα.

Μία πιθανή εξήγηση για όλα τα σχετιζόμενα με τη δομή φαινόμενα που έχουν αναδειχθεί με την έως τώρα ανάλυση, μπορεί να αναζητηθεί στον μηχανισμό που έχει προταθεί για την αυτό-οξειδωση της δομής ορυκτού άλατος προς σπινέλιο, μέσω της δημιουργίας συμπλεγμάτων οργανωμένων διαταραγμένων δομικών υπομονάδων τύπου ορυκτού άλατος που θυμίζουν τη δομή σπινελίου (βλ. και Κεφ. 3).^{19,20,21} Βάσει αυτού του μηχανισμού, το υψηλά διαταραγμένο (υποστοιχειομετρικό) οξειδίο Fe_{1-x}O δομής ορυκτού άλατος, έχει έναν σημαντικό αριθμό κενών πλεγματικών θέσεων Fe^{2+} (ή M^{2+} στη γενική περίπτωση) που προκαλούν την οξειδωση αντίστοιχου ποσού M^{2+} σε M^{3+} για λόγους εξισορρόπησης φορτίου, τα οποία μεταπηδούν σε ενδιάμεσες, μη-προβλεπόμενες από τη δομή θέσεις, που διατάσσονται τετραεδρικά με τις κενές πλεγματικές θέσεις (cluster V4-Td, όπου V κενή θέση).²⁰ Αυτές οι διαταραγμένες υπομονάδες με τη σειρά τους διατάσσονται σε συμπλέγματα με τρόπο που θυμίζει τη δομή σπινελίου. Έτσι, κατά την οξειδωση, αυτά τα ενδιάμεσα τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα του M_{1-x}O πιθανώς τείνουν να μετατραπούν στα τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα M στη δομή σπινελίου. Σε μία λιγότερο διαταραγμένη δομή, όπως αυτή που λαμβάνεται έπειτα από χημική υποκατάσταση με Co, για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί, υπάρχει μικρότερη ανάγκη για αυτού του είδους την εξισορρόπηση φορτίου, καταλήγοντας σε λιγότερα τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα παρεμβολής. Φαίνεται ότι ο μικρότερος πληθυσμός τέτοιων ιόντων παρεμβολής έχει ως συνέπεια έναν αντίστοιχο μικρότερο πληθυσμό ιόντων M_{Td} στην τελική οξειδωμένη

μορφή (σπινέλιο) και άρα σε περισσότερες κενές τετραεδρικές πλεγματικές θέσεις, όπως προκύπτει και από την ανάλυση.

6.2. Προοπτική και εφαρμογές

Με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το Κεφ. 4, φάνηκε ότι οι πλέον κατάλληλοι υποψήφιοι για πιθανές εφαρμογές, ειδικά στο κομμάτι της μαγνητικής υπερθερμίας, είναι τα σφαιρικά νανοκρυσταλλικά σωματίδια, με μία ελάχιστη διάμετρο τουλάχιστον 13 nm για τη διατήρηση core@shell δομής, ιδανικά μεταξύ 14 nm και 20 nm, εάν θέλουμε να διατηρήσουμε ένα μέσο μέγεθος < 20 nm εκμεταλλευόμενοι την παραμαγνητική συμπεριφορά τους, την εύκολη διασπορά τους και τα σχετικά επιπλέον πλεονεκτήματα που προκύπτουν έτσι. Γι' αυτό, σε αυτό στο δεύτερο κομμάτι της διατριβής παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν διεξοδικά σφαιρικά σωματίδια σε αυτό το εύρος μεγεθών, στα οποία όμως επιχειρήθηκε υποκατάσταση με Co, ούτως ώστε η επιπλέον μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία που προκύπτει από την υποκατάσταση να αντισταθμίσει την απώλεια ανισοτροπίας ανταλλαγής λόγω εκφυλισμού της μαγνητικής διεπιφάνειας μέσω οξειδωσης. Μεγάλο ενδιαφέρον είχε τελικά το γεγονός, ότι εκτός από την όποια αύξηση της ανισοτροπίας, η υποκατάσταση με Co φαίνεται να παρέχει τη δυνατότητα σταθεροποίησης της επιφάνειας και ρύθμισης της αναλογίας του όγκου των μαγνητικών φάσεων FM/FiM. Αυτός είναι ίσως και ο λόγος που βλέπουμε τόσο διαφορετικά αποτελέσματα στην ανισοτροπία σωματιδίων με ελάχιστα διαφορετικό ποσοστό Co, όπως αυτή αποτυπώνεται από τα πεδία H_C και H_{EB} στην Εικόνα 6. 7. Γίνεται επομένως άμεσα αντιληπτό, ότι η χημική υποκατάσταση μπορεί να επιφέρει αλλαγές προς την επιθυμητή κατεύθυνση, ενισχύοντας την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, ενέχει όμως και τον κίνδυνο να έχουμε τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα, να καταφέρει δηλαδή τελικά να καταστείλει την ανισοτροπία ανταλλαγής η οποία αναμένεται να οδηγήσει σε ενίσχυση της μαγνητικά επαγόμενης θερμικής απόκρισης των νανοκρυστάλλων. Σε μια προσπάθεια να επιβεβαιωθεί ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 6. 7 αποτυπώνονται στην μαγνητική υπερθερμία (SAR) και οδηγούν όντως προς αντίθετες κατευθύνσεις, αναπτύχθηκαν κάποια θεωρητικά μοντέλα που προσεγγίζουν την εικόνα που αποτυπώνεται στη δομική ανάλυση των

σωματιδίων και υπολογίστηκαν με την μέθοδο Monte Carlo θεωρητικές τιμές H_C , H_{EB} για να συγκριθούν με τις πειραματικές, αλλά και θεωρητικές τιμές SAR για να συγκριθούν μεταξύ τους και με τις περιπτώσεις των μη υποκατεστημένων σωματιδίων. Ο στόχος ήταν να κατανοηθούν σε βάθος οι μηχανισμοί με τους οποίους η υποκατάσταση και συνεπώς ο λόγος πυρήνα – κελύφους και η ύπαρξη δομικών ατελειών σε αυτές τις δύο κρυσταλλικές φάσεις μπορούν να ρυθμίσουν την μαγνητική απόκριση των νανοκρυστάλλων. Αυτή η γνώση θα μας επέτρεπε τον ακριβή σχεδιασμό κρυστάλλων με τη βέλτιστη δυνατή μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση και με ισχυρές προοπτικές για τη χρήση αυτών σε εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας.

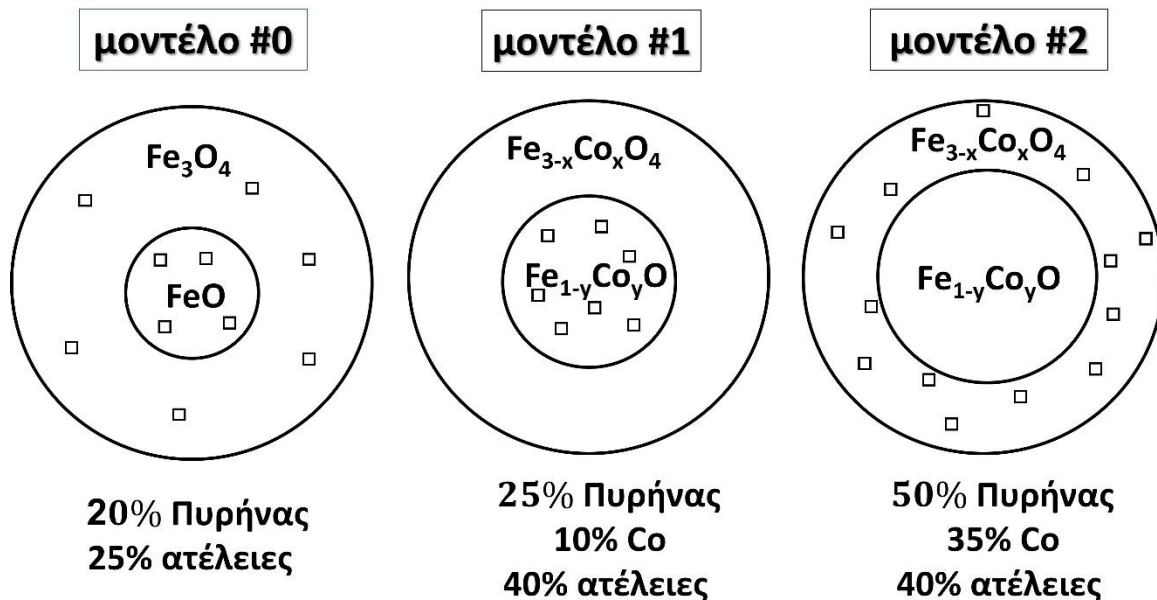
6.2.1. Προσομοιώσεις Monte Carlo

Οι υπολογισμοί Monte Carlo βασίστηκαν σε ένα γενικό μοντέλο νανοκρυσταλλικού σωματιδίου δομής πυρήνα@κελύφους, με δομή που περιγράφεται αναλυτικότερα ως:

Πυρήνας / διεπιφάνεια πυρήνα @ διεπιφάνεια κελύφους / κέλυφος

Λαμβάνεται δηλαδή υπόψη ότι υπάρχει ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του πυρήνα, στο οποίο οι στροφορμές σπιν συμπεριφέρονται διαφορετικά από τον κύριο όγκο του πυρήνα και το οποίο έρχεται σε επαφή με ένα λεπτό στρώμα κελύφους, στο οποίο αντίστοιχα τα σπιν συμπεριφέρονται διαφορετικά από τον κύριο όγκο του κελύφους. Αυτά τα δύο στρώματα μαζί αποτελούν μακροσκοπικά την διεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους. Στο μοντέλο τα σωματίδια θεωρείται ότι είναι δομημένα βάσει της απλής κυβικής δομής και είναι σφαιρικής μορφολογίας, διαμέτρου d , η οποία εκφράζεται σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα μαγνητίτη ($a = 8.39 \text{ \AA}$). Ο πυρήνας φυσικά έχει αντισιδηρομαγνητική τάξη (AFM) και το κέλυφος σιδηριμαγνητική (FiM).²² Τρεις διαφορετικές παραλλαγές του βασικού αυτού μοντέλου μελετήθηκαν.

Τα μοντέλα αυτά που αναπτύχθηκαν για τους θεωρητικούς υπολογισμούς MC είχαν ως στόχο να διερευνήσουν τρεις συγκεκριμένες παραμέτρους και πώς αυτές αντανακλώνται στον μαγνητισμό: α) τον σχετικό λόγο πυρήνα/κελύφους, β) της ατομικές ατέλειες λόγω κενών πλεγματικών θέσεων Fe/Co, γ) τη διασπορά αυτών των ατελειών στον όγκο του ναοκρυστάλλου. Τα τρία υποθετικά μοντέλα που προτάθηκαν γι' αυτό τον λόγο, αποτυπώνονται σχηματικά στην Εικόνα 6. 14. Οι διάφορες παράμετροι στα μοντέλα επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να διερευνηθεί εάν μπορούν να αναπαραχθούν ποιοτικά οι τάσεις που εμφανίζονται στα πειραματικά δεδομένα που αποτυπώνονται στην Εικόνα 6. 7. Ο λόγος των φάσεων πυρήνα και κελύφους, το ποσοστό των κενών πλεγματικών θέσεων και η πιθανότητα εμφάνισης αυτών είτε στο κέλυφος είτε στον πυρήνα, θεωρούνται φαινόμενα σχετιζόμενα με το ποσοστό χημικής υποκατάστασης με Co και με τον τρόπο που έχουν επιλεχθεί στα μοντέλα που φαίνονται στην Εικόνα 6. 14 αποτελούν μία απλοποιημένη, προσεγγιστική αλλά και αντιπροσωπευτική αποτύπωση των τάσεων που καταγράφησαν από την δομική ανάλυση με την τεχνική X-PDF. Οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο και απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 6. 14 δίνονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.4. Οι δομικές ατέλειες σε κάθε περίπτωση θεωρούνται τυχαία διεσπαρμένες στο αντίστοιχο τμήμα του ναοκρυστάλλου που αφορούν (πυρήνα, κέλυφος ή σύνολο ναοκρυστάλλου). Το μοντέλο #0 επιλέχθηκε με τρόπο που να προσομοιάζει το σωματίδιο S15 (μη υποκατεστημένο core@shell) του Κεφ. 4. Τα μοντέλα #1 και #2 αφορούν υποκατεστημένα σωματίδια, με διαφορετικό βαθμό υποκατάστασης και δημιουργήθηκαν με στόχο να αποτυπώνουν προσεγγιστικά τα δομικά χαρακτηριστικά και τις τάσεις που διαφαίνονται από την ανάλυση με X-PDF των δειγμάτων S12 και S21. Η ακτίνα παραμένει για όλα τα προσομοιωμένα σωματίδια η ίδια, ενώ διαφοροποιούνται τα λοιπά δομικά χαρακτηριστικά με τον τρόπο που δίνεται στην Εικόνα 6. 14 και το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4.4. Ποιο αναλυτικά, τα μοντέλα έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:



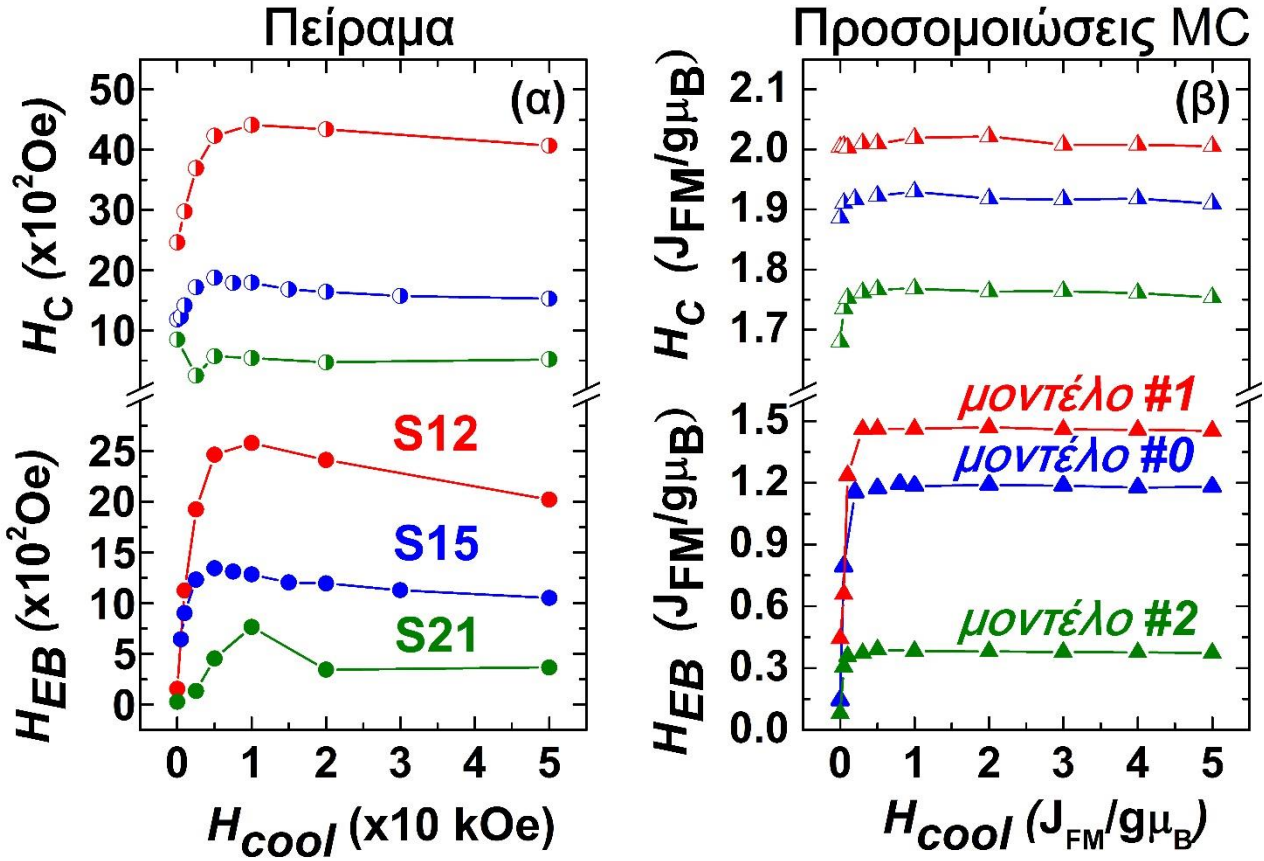
Εικόνα 6. 14 Σχηματική ποιοτική αναπαράσταση των τριών βασικών μοντέλων νανοκρυστάλλων που υπολογίστηκαν με Monte Carlo. Στην εικόνα δίνεται και ποσοτικά το ποσοστό επί τοις εκατό της φάσης του πυρήνα (ως όγκος) ως προς το σύνολο του νανοκρυστάλλου, το ποσοστό κρυσταλλικών ατελειών, με την έννοια των κενών πλεγματικών θέσεων (απεικονίζονται με κενά τετράγωνα) ως προς το σύνολο των διαθέσιμων πλεγματικών μεταλλικών θέσεων στο σωματίδιο (μοντέλο#0), ως προς το σύνολο των διαθέσιμων θέσεων στον πυρήνα (μοντέλο #1) και ως προς το σύνολο των διαθέσιμων θέσεων στο κέλυφος (μοντέλο #2). Δίνεται επίσης το ποσοστό υποκατάστασης Co.

Μοντέλο #0: Σφαιρικό core@shell με AFM πυρήνα και FiM κέλυφος, μέση ακτίνα $R = 9.1$ και πάχος κελύφους ίσο με 4 μοναδιαίες κυψελίδες. Έχει όγκο πυρήνα 20% ως προς τον συνολικό όγκο σωματιδίου και συνεπώς όγκο κελύφους 80% επί του συνόλου. Το 25% των διαθέσιμων πλεγματικών θέσεων μεταλλικών ιόντων είναι κενό και οι κενές αυτές θέσεις είναι τυχαία κατανεμημένες στο σύνολο του όγκου του σωματιδίου, τόσο στον πυρήνα, όσο και στο κέλυφος.

Μοντέλο #1: Σφαιρικό core@shell με AFM πυρήνα και FiM κέλυφος, μέση ακτίνα $R = 9.1$ και πάχος κελύφους ίσο με 3.3 μοναδιαίες κυψελίδες. Έχει όγκο πυρήνα 25% ως προς τον συνολικό όγκο σωματιδίου και συνεπώς όγκο κελύφους 75% επί του συνόλου. Το 40% των διαθέσιμων πλεγματικών θέσεων μεταλλικών ιόντων στον πυρήνα είναι κενό και οι κενές αυτές θέσεις είναι τυχαία κατανομημένες στον πυρήνα συμπεριλαμβανομένης της διεπιφάνειας πυρήνα. Το 10% των κατειλημμένων θέσεων Fe έχει υποκατασταθεί από Co και στις δύο φάσεις, δηλ. το 10% των θέσεων στον πυρήνα έχει υποκατασταθεί από Co και το 10% των θέσεων στο κέλυφος έχει επίσης υποκατασταθεί από Co.

Μοντέλο #2: Σφαιρικό core@shell με AFM πυρήνα και FiM κέλυφος, μέση ακτίνα $R = 9.1$ και πάχος κελύφους ίσο με 1.9 μοναδιαίες κυψελίδες. Έχει όγκο πυρήνα 50% ως προς τον συνολικό όγκο σωματιδίου και συνεπώς όγκο κελύφους 50% επί του συνόλου. Το 40% των διαθέσιμων πλεγματικών θέσεων μεταλλικών ιόντων στο κέλυφος είναι κενό και οι κενές αυτές θέσεις είναι τυχαία κατανομημένες στο κέλυφος, συμπεριλαμβανομένης της διεπιφάνειας κελύφους. Το 35% των κατειλημμένων θέσεων Fe έχει υποκατασταθεί από Co και στις δύο φάσεις, δηλ. το 35% των θέσεων στον πυρήνα έχει υποκατασταθεί από Co και το 35% των θέσεων στο κέλυφος έχει επίσης υποκατασταθεί από Co.

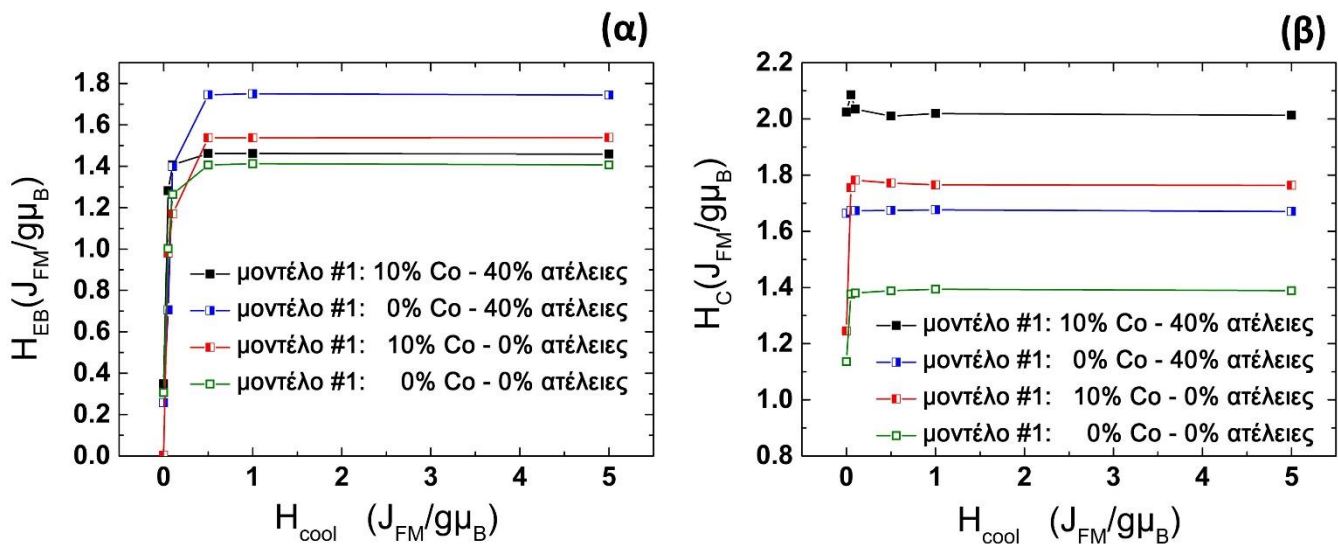
Τα παραπάνω μοντέλα, με διαδικασίες και υπολογισμούς αντίστοιχους με αυτούς του Κεφ. 4 (υποκεφάλαιο 4.2.1) κατέληξαν σε θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής H_{EB} και συνεκτικού πεδίου H_C που αποτυπώνονται στην Εικόνα 6. 15 (β), ενώ για λόγους εύκολης σύγκρισης έχει συμπεριληφθεί και η εικόνα Εικόνα 6. 7 (πλαίσιο (α) στην Εικόνα 6. 15) που αποτυπώνει τις αντίστοιχες πειραματικές.



Εικόνα 6. 15 (α): Πειραματικά προσδιορισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} : γεμάτα σύμβολα) και συνεκτικού πεδίου (H_C : μισογεμάτα σύμβολα) για τα σφαιρικά core@shell δείγματα S12 και S21 συγκρινόμενες με τις τιμές για το σφαιρικό core@shell S15 του κεφ. 4, έπειτα από βρόχους υστέρησης στους 5 K με πρωτόκολλα ψύξης υπό πεδίο (FC) για διαδοχικά αυξανόμενα πεδία ψύξης. (β): Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές πεδίου ανταλλαγής (H_{EB} : γεμάτα σύμβολα) και συνεκτικού πεδίου (H_C : μισογεμάτα σύμβολα) για τα θεωρητικά μοντέλα που αντιστοιχούν στα πειραματικά σωματίδια S12, S21 και S15, κόκκινες, πράσινες και μπλε γραμμές αντίστοιχα.

Από την Εικόνα 6. 15 φαίνεται ότι η μαγνητική συμπεριφορά που προσομοιώνεται με τα τρία προαναφερθέντα μοντέλα είναι σε συμφωνία με τις τάσεις που εμφανίζονται στις πειραματικές μετρήσεις. Το δείγμα S12 παρουσιάζει τα υψηλότερα πεδία H_{EB} και H_C μεταξύ των δειγμάτων και συγκρίνοντάς το με τα θεωρητικά μοντέλα, φαίνεται πως αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε έναν σχετικά διαταραγμένο πυρήνα, που αποτελεί ένα μικρό σχετικά κλάσμα του ολικού όγκου του σωματιδίου, που περιβάλλεται από ένα όχι ιδιαίτερα διαταραγμένο κέλυφος σπινελίου και έχει ένα σχετικά μικρό ποσοστό Co, όπως υποδεικνύεται και από την δομική ανάλυση. Στο άλλο άκρο βρίσκεται το δείγμα S21 με έναν μεγάλο και μάλλον όχι ιδιαίτερα διαταραγμένο πυρήνα, που περιβάλλεται συνεπώς από ένα πιο λεπτό αλλά και αρκετά διαταραγμένο κέλυφος και έχει ένα αρκετά υψηλότερο ποσοστό υποκατάστασης. Το πειραματικό σωματίδιο S15 θα περίμενε κανείς να δείχνει συμπεριφορά πιο κοντινή προς το S12, με βάση και τις προσομοιώσεις, πράγμα που δεν συμβαίνει. Προφανώς το γεγονός ότι το σωματίδιο S15 δυσκολεύεται να διατηρήσει την core@shell δομή του όπως έχει ήδη αναφερθεί και είχε έναν όγκο πυρήνα μεταξύ 10 - 15%, όπως είχε εκτιμηθεί από το PDF, υποβαθμίζει την ικανότητά για αλληλεπιδράσεις σύζευξης-ανταλλαγής στην διεπιφάνεια. Εξακολουθεί όμως να βρίσκεται υψηλότερα από το δείγμα S21, το οποίο έχει μεγαλύτερο όγκο πυρήνα και συνεπώς πιο εκτεταμένη διεπιφάνεια, οπότε θα περίμενε ίσως κανείς ενίσχυση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων που θα οδηγούσαν σε ένα υψηλότερο πεδίο ανταλλαγής. Φαίνεται λοιπόν πως ο όγκος του πυρήνα, αλλά και η διασπορά των κρυσταλλικών ατελειών και η χημική υποκατάσταση παίζουν έναν επιπλέον ρόλο που πρέπει να διερευνηθεί. Για να γίνει αυτό έπρεπε να μελετήσουμε πώς η υποκατάσταση και οι δομικές ατέλειες επενεργούν στον πυρήνα και στο κέλυφος χωριστά. Προς αυτή την κατεύθυνση προτάθηκαν κάποιες παραλλαγές του μοντέλου #1 και του μοντέλου #2, που έδειξαν πώς αυτές οι συνιστώσες επιδρούν σε ένα σωματίδιο με σχετικά μικρό όγκο πυρήνα και σε ένα σωματίδιο με αρκετά μεγαλύτερο πυρήνα.

Στην πρώτη περίπτωση έγιναν διαφοροποιήσεις στο μοντέλο #1. Η αναλογία πυρήνα / κελύφους κρατήθηκε στο 25% / 75%, οι ατέλειες, όταν υπάρχουν εξακολουθούν να βρίσκονται μόνο στον πυρήνα, δοκιμάστηκαν όμως και οι περιπτώσεις όπου δεν έχει γίνει υποκατάσταση, έχει γίνει υποκατάσταση αλλά έχουν μηδενιστεί οι ατέλειες και τέλος η περίπτωση όπου δεν υπάρχουν ατέλειες και δεν έχει γίνει υποκατάσταση. Αυτά όλα αποτυπώνονται στην τροποποιημένη συμπεριφορά των πεδίων H_{EB} και H_C που συγκρίνονται με αυτά του αρχικού μοντέλου#1, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. 16.

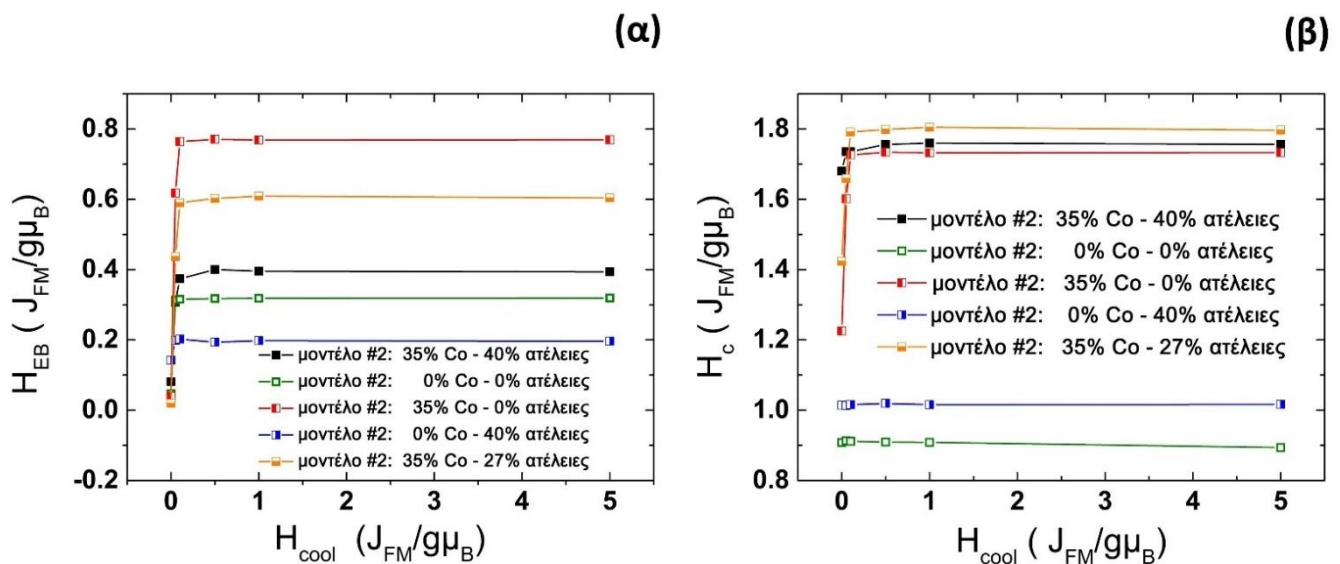


Εικόνα 6. 16 Υπολογισμοί Monte Carlo για τα H_{EB} (α) και H_C (β) συναρτήσεσι του πεδίου ψύξης H_{cool} , για τα μοντέλα που προέκυψαν από τροποποιήσεις του μοντέλου #1, με τρόπο που υποδεικνύεται από τις σχετικές σημειώσεις μέσα στα διαγράμματα. Οι γραμμές που συνδέουν τα σημεία που υπολογίστηκαν χρησιμοποιούνται απλά ως οδηγός.

Στην περίπτωση όπου δεν έχει γίνει χημική υποκατάσταση με Co (μπλε γραμμές), ο κρύσταλλος δεν διαταράσσεται από την ύπαρξη ξένου ιόντος, συνεπώς οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων είναι πιο ισχυρές και υπάρχει υψηλότερη τάξη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στη διεπιφάνεια την αύξηση των ανταγωνιστικών δράσεων μεταξύ της μαλακής (FiM) και της σκληρής (AFM)

μαγνητικής συνιστώσας, αυξάνοντας της αλληλεπιδράσεις σύζευξης-ανταλλαγής σε σχέση με το αρχικό μοντέλο (μαύρες γραμμές). Εντούτοις αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας (Εικόνα 6. 16, α) Στις περιπτώσεις όπου αφαιρούμε τις ατέλειες από τον πυρήνα, η ύπαρξη (κόκκινη γραμμή) ή μη (πράσινη γραμμή) του Co στο σύνολο του σωματιδίου έχει ελάχιστες διαφοροποιήσεις ως προς το πεδίο ανταλλαγής σε σχέση με το αρχικό μοντέλο. Η αλλαγή όμως είναι πιο σημαντική στο συνεκτικό πεδίο, που απεικονίζει την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία η οποία και μειώνεται όσο αφαιρούμε από το σύστημα συνιστώσες που του προσδίδουν ανισοτροπία (Εικόνα 6. 16 β). Επειδή ο όγκος του σπινελίου κυριαρχεί στο σωματίδιο (75%) η ύπαρξη ή μη Co, που αφορά και το σπινέλιο διαφοροποιεί πιο ισχυρά την ανισοτροπία σε σχέση με την ύπαρξη ή μη κενών θέσεων, που αφορούν μόνο τον πυρήνα. Επειδή το επιθυμητό είναι να βρεθεί η βέλτιστη διαρρύθμιση ώστε να ενισχυθούν κατά το δυνατό και η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, αλλά και η ανισοτροπία ανταλλαγής, φαίνεται πως αυτό μπορεί να επιτευχθεί με έναν σχετικά μικρό και διαταραγμένο πυρήνα σε συνδυασμό με ένα μικρό ποσοστό υποκατάστασης Co. Αν λάβουμε υπόψη και τις θεωρητικές τιμές που έχουν προκύψει για ένα παρόμοιου μεγέθους, μη υποκατεστημένο σωματίδιο (μοντέλο #0 στην Εικόνα 6. 15 β) φαίνεται ότι σε ένα ιδανικό σωματίδιο με καθόλου δομικές ατέλειες στο κέλυφος, οποιοσδήποτε συνδυασμός ατελειών και %Co στον πυρήνα θα οδηγούσε σε παρόμοια, εάν όχι υψηλότερη, μαγνητική απόκριση συνολικά. Ο μόνος τρόπος να μειωθεί σημαντικά το συνεκτικό πεδίο μόνο, είναι να δημιουργήσουμε έναν τέλεια διατεταγμένο πυρήνα χωρίς ατέλειες και Co. (πράσινη γραμμή, Εικόνα 6. 16, β). Αυτό όμως είναι απίθανο να συμβεί πειραματικά, λόγω της υψηλά υποστοιχειομετρικής φύσης του οξειδίου Fe_{1-x}O . Ακόμα και σε αυτή την ακραία περίπτωση, οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής διατηρούνται υψηλές, οπότε φαίνεται ότι η υποκατάσταση σε ότι έχει να κάνει με τον πυρήνα δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές, εκτός βέβαια από τη σταθεροποίηση και την προστασία από την οξειδωση που είναι προφανώς κρίσιμο στοιχείο για την εμφάνιση αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής. Αντίστοιχη δουλειά έγινε και με το μοντέλο #2 για να δούμε πώς η συνδυαστική δράση του Co με ατέλειες που βρίσκονται μόνο στο κέλυφος επιδρούν στην συνολική μαγνητική

συμπεριφορά. Ο λόγος πυρήνα / κελύφους κρατήθηκε σε όλες τις παραλλαγές στο 50% / 50% και οι ατέλειες σε κάθε περίπτωση, όταν υπάρχουν βρίσκονται στο κέλυφος. Δοκιμάστηκαν οι περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν ατέλειες, δεν έχει γίνει υποκατάσταση, δεν υπάρχουν ούτε ατέλειες ούτε έχει γίνει υποκατάσταση, αλλά τέλος και μία επιπρόσθετη παραλλαγή με μειωμένο αριθμό ατελειών. Τα αποτελέσματα και πάλι συγκρίνονται με το αρχικό μοντέλο #2 και αποτυπώνονται στην Εικόνα 6. 17.



Εικόνα 6. 17 Υπολογισμοί Monte Carlo για τα H_{EB} (α) και H_c (β) συναρτήσει του πεδίου ψύξης H_{cool} , για τα μοντέλα που προέκυψαν από τροποποιήσεις του μοντέλου #2, με τρόπο που υποδεικνύεται από τις σχετικές σημειώσεις μέσα στα διαγράμματα. Οι γραμμές που συνδέουν τα σημεία που υπολογίστηκαν χρησιμοποιούνται απλά ως οδηγός.

Αν παρατηρήσουμε τις παραλλαγές που έχουν το ίδιο ποσοστό Co (35%) και ποικίλους αριθμούς ατελειών, καθώς οι ατέλειες μειώνονται και τελικά μηδενίζονται (διαδοχικά: μαύρη, κίτρινη, κόκκινη γραμμή) το πεδίο ανταλλαγής αυξάνει αντίστοιχα (Εικόνα 6. 17 α). Προφανώς αυτό οφείλεται στην διεπιφάνεια του κελύφους, στο λεπτό στρώμα που ανήκει δηλαδή στο κέλυφος και βρίσκεται στη διεπιφάνεια μεταξύ πυρήνα κελύφους. Καθώς μειώνονται οι ατέλειες σε αυτό το

στρώμα, η δομή του σπινελίου αποκτά καλύτερη σιδηριμαγνητική τάξη και μαγνητίζεται πιο ισχυρά, συνεπώς δημιουργεί πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τον πυρήνα και αυξάνει το πεδίο ανταλλαγής. Αυτό δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα το συνεκτικό πεδίο (Εικόνα 6. 17 β) πιθανώς λόγω της σημαντικής συνεισφοράς του υψηλού ποσοστού Co στην μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία. Όταν τόσο οι ατέλειες όσο και το κοβάλτιο απουσιάζουν (πράσινη γραμμή) το H_{EB} πέφτει, αλλά όχι σημαντικά σε σχέση με το αρχικό μοντέλο, ενώ η κατάσταση χειροτερεύει όταν απουσιάζει το Co και το κέλυφος σπινελίου είναι πολύ διαταραγμένο (μπλε γραμμή), αφού φαίνεται ότι η διαταραγμένη διεπιφάνεια του κελύφους αδυνατεί να διατηρήσει μία επαρκή μαγνητική τάξη για να εναντιωθεί αποτελεσματικά στον πυρήνα. Η σημαντική μείωση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας όταν απουσιάζει το Co αποτυπώνεται ξεκάθαρα στην μπλε και πράσινη γραμμή στην Εικόνα 6. 17 β. Συνολικά, η βέλτιστη μαγνητική απόκριση σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται όταν έχουμε ένα μη διαταραγμένο κέλυφος σπινελίου με υψηλό βαθμό υποκατάστασης. Οι τιμές όμως του πεδίου ανταλλαγής H_{EB} σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες του μοντέλου #1 και του μοντέλου #0, λόγω του μικρότερου αναλογικά κελύφους σε σχέση με τον συνολικό όγκο του σωματιδίου. Αυτό επιτρέπει στην σκληρή AFM φάση του πυρήνα να επικρατήσει μαγνητικά.

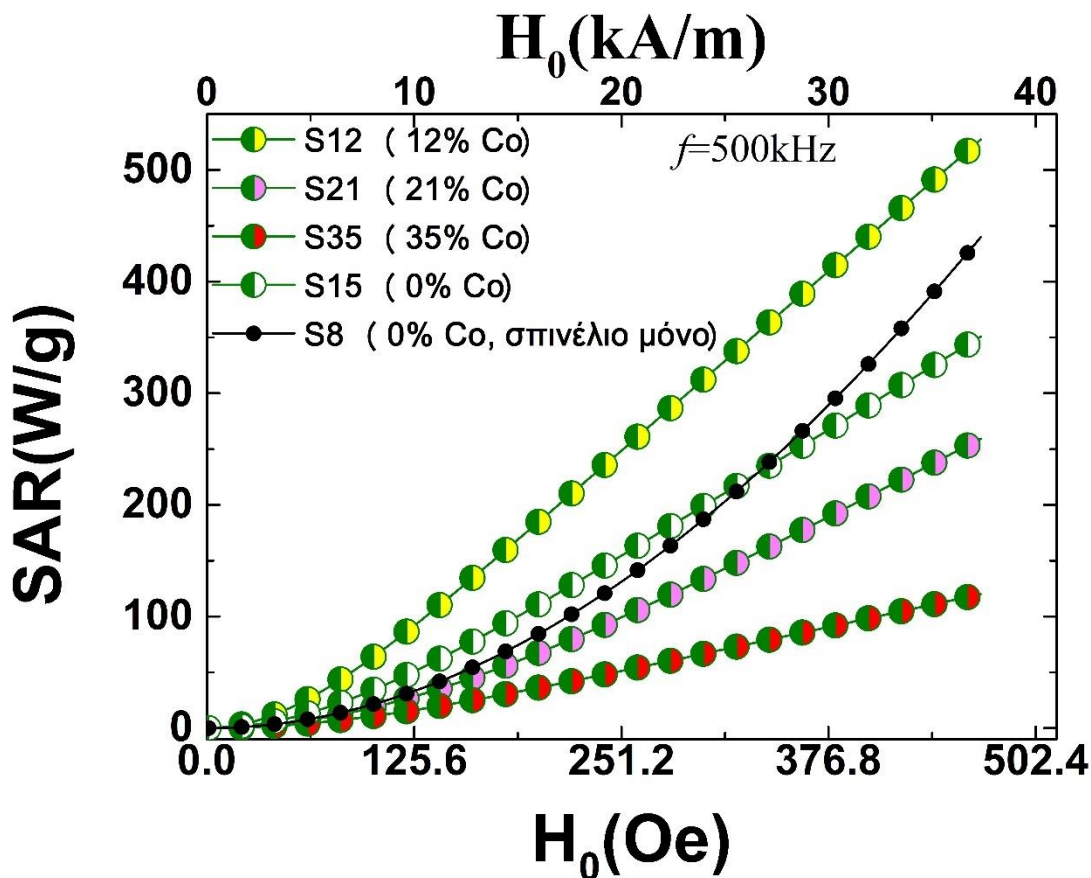
Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις, ένα σωματίδιο με τέλεια διατεταγμένο πυρήνα θα επιδείκνυε την ασθενέστερη μαγνητική απόκριση. Οι ατέλειες στη φάση του πυρήνα φαίνεται ότι είναι επιθυμητές. Ο τέλεια διατεταγμένος πυρήνας ούτως ή άλλως είναι μάλλον μη ρεαλιστική περίπτωση, αφού στην πραγματικότητα η δομή ορυκτού άλατος εμφανίζεται με αρκετές δομικές ατέλειες. Η συνεισφορά του πυρήνα στην ολική ανισοτροπία έχει να κάνει κυρίως με τον βαθμό στον οποίο αυτός μπορεί να δημιουργήσει μια σαφώς ορισμένη διεπιφάνεια AFM / FiM, έτσι είναι σημαντικό να μπορεί να προστατευτεί από την οξειδωση. Η φάση του σπινελίου από την άλλη φαίνεται να επηρεάζεται πολύ σημαντικά από την ύπαρξη δομικών ατελειών, διότι αυτές διαταράσσουν την FiM τάξη και συνεπώς την δυνατότητα του κελύφους να αλληλεπιδρά ισχυρά με ακινητοποιημένα λόγω ατελειών σπιν στον πυρήνα ή κοντά στη διεπιφάνεια. Η

ενσωμάτωση Co εντούτοις επιδρά ευεργετικά στις ιδιότητες αυτές που μας ενδιαφέρουν, αντισταθμίζοντας σε ένα βαθμό τα επιζήμια, σχετιζόμενα με κρυσταλλικές ατέλειες, φαινόμενα. Επειδή όμως η αύξηση του Co οδηγεί σε μία μεγαλύτερη του επιθυμητού σταθεροποίηση και αύξηση του πυρήνα, ώστε αυτός τελικά να επικρατεί μαγνητικά έναντι του κελύφους, μειώνοντας την συνολική ικανότητα του σωματιδίου να μαγνητίζεται από εξωτερικά εφαρμοζόμενα πεδία (όπως φαίνεται άλλωστε και από τις μειωμένες τιμές μαγνήτισης - Πίνακας 6. 1), απαιτείται μία προσεκτική ρύθμιση του μεγέθους του σωματιδίου και του ποσοστού Co. Αυτό θα επιτρέψει να επιτευχθούν υψηλές τιμές μαγνήτισης, ενώ ο συνδυασμός υψηλών τιμών H_{EB} και H_C θα μεταφράζεται σε μία υψηλή συνολική μαγνητική ανισοτροπία, με πιθανώς ευνοϊκές συνέπειες στην παραγωγή μαγνητικά επαγόμενης θερμότητας. Με τα έως τώρα δεδομένα και αποτελέσματα καταλήγουμε πως ένα σωματίδιο με τη βέλτιστη μαγνητική απόκριση θα έχει τα εξής χαρακτηριστικά: α) μέση διάμετρο ~ 15 nm, β) μέτριο βαθμό υποκατάστασης με Co $\sim 10\%$ γ) θα εμφανίζει έναν καλοδιατηρημένο πυρήνα, με την τυπική διαταραγμένη λόγω υποστοιχειομετρίας δομή, ιδανικά όμως $\sim 20 - 30\%$ του συνολικού όγκου του σωματιδίου και σε καμία περίπτωση παραπάνω και τέλος δ) ένα κέλυφος σπινελίου με τις λιγότερες δυνατές δομικές ατέλειες και όσο πιο κοντά στην ιδανική δομή κυβικού σπινελίου. Έτσι εξηγείται λοιπόν ότι το δείγμα S12 εμφανίζει πειραματικά την βέλτιστη μαγνητική απόκριση, καθώς έχει τα προαναφερθέντα επιθυμητά χαρακτηριστικά, που το κάνουν έναν ιδανικό υποψήφιο για πιθανές εφαρμογές.

6.2.2. SAR και μαγνητική υπερθερμία

Η σύνθεση των νανοκρυστάλλων μέχρι τώρα, οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις και η θεωρητική, υπολογιστική ανάλυση που ακολούθησε είχαν ως στόχο να θέσουν τις προϋποθέσεις για τον επιτυχή σχεδιασμό ενός νανοκρυσταλλικού συστήματος με δυναμική για εφαρμογές, όπως η πιθανή χρήση ως μέσο μαγνητικής υπερθερμίας. Για να αξιολογηθεί αυτή η δυνατότητα υπολογίστηκαν και πάλι οι θεωρητικές τιμές SAR για τα υποκατεστημένα core@shell δείγματα S12, S21 και S35, αλλά και το μη υποκατεστημένο core@shell δείγμα S15, με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά και τις πειραματικά μετρηθείσες μαγνητικές ποσότητες. Οι θεωρητικές τιμές απεικονίζονται συνολικά μαζί με αυτές του σωματιδίου S8 που παρουσιάστηκε στο Κεφ.4 στην Εικόνα 6.18. Οι τιμές αυτές φαίνεται να ακολουθούν μία ομαλή αύξηση, κατ' αντιστοιχία με πειραματικά προσδιορισθείσες τιμές SAR.²³ Η υψηλότερη ανισοτροπία που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα σωματίδια, λόγω της core@shell τοπολογίας, οδηγούν σε μία σχεδόν γραμμική εξάρτηση από το πεδίο, σε αντίθεση με την μορφή της καμπύλης που εμφανίζει μόνο το μικρό μονοφασικό σωματίδιο S8. Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ότι η αύξηση της ανισοτροπίας σωματιδίων μίας φάσης μέσω της εισαγωγής ενός σημαντικού πληθυσμού ατελειών που δρουν ως πυρήνες ακινητοποίησης σπιν, μπορεί να τα κάνει να συμπεριφέρονται συγκρίσιμα με μεγαλύτερα σωματίδια, που έχουν επιπλέον ανισοτροπία ανταλλαγής λόγω διεπιφανειών (S8 – S15). Παρόλα αυτά, όταν η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία ενός συστήματος με σημαντική ανισοτροπία ανταλλαγής, ενισχυθεί περαιτέρω μέσω της εισαγωγής ιόντων Co (S12), το SAR ενισχύεται κι άλλο, υποστηρίζοντας την υπόθεση που διατυπώθηκε προηγουμένως, πως ένα σωματίδιο με τα χαρακτηριστικά του δείγματος S12 θα εμφανίζει την βέλτιστη απόκριση. Η απλή συνύπαρξη βέβαια διεπιφάνειας AFM/FiM και ιόντων Co, δεν εγγυάται από μόνη της ενισχυμένες τιμές SAR. Ο συνδυασμός υψηλής μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, που συνήθως εκφράζεται με μεγάλα πεδία H_C και υψηλής ανισοτροπίας ανταλλαγής, που κατά κανόνα εκφράζεται με μεγάλα πεδία H_{EB} είναι προαπαιτούμενο για ενισχυμένες τιμές SAR. Πράγματι, η εξέλιξη των SAR που

υπολογίστηκαν ($S12 > S15 > S21$) ακολουθεί την τάση που υπαγορεύεται από τις σχετικές πειραματικές μαγνητικές ποσότητες, όπως φαίνονται στην Εικόνα 6. 15. Περαιτέρω αύξηση του Co, προκαλεί επιπλέον εξασθένηση του SAR (S35), επιβεβαιώνοντας τον μηχανισμό που προτάθηκε για τους μετασχηματισμούς της νανοκρυσταλλικής δομής, που προκαλούνται από την ενσωμάτωση Co στο κρυσταλλικό πλέγμα και έχουν ως συνέπεια την μείωση των H_{EB} και H_C .



Εικόνα 6. 18 Προσομοίωση Monte Carlo των τιμών SAR συναρτήσει της έντασης του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου H_0 για τα υποκατεστημένα core@shell δείγματα S12, S21 και S35, το μη υποκατεστημένο core@shell S15 (όλα στην περιοχή των ~15 nm) και το μη υποκατεστημένο, μίας φάσης S8 (8 nm), υπολογισμένες με βάση την μορφολογία, την δομή και τις μαγνητικές ποσότητες που καθορίστηκαν πειραματικά.

6.3. Συμπεράσματα

Στο Κεφ. 4 έγινε μια προσπάθεια διερεύνησης της σύνδεσης της μορφολογίας των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων με τις κρυσταλλικές δομικές ατέλειές τους και εξηγήθηκε το πώς αυτές αποτυπώνονται στον μαγνητισμό των σωματιδίων. Ήταν άλλωστε ήδη γνωστό ότι η μαγνητική συμπεριφορά τέτοιων νανοκρυστάλλων σε αυτό το εύρος μεγεθών, επηρεάζεται ιδιαίτερος από την μορφολογία τους και τις διαστάσεις. Οι τρόποι ενίσχυσης της μαγνητικής ανισοτροπίας, μέσω ανισοτροπίας σχήματος ή ανισοτροπίας ανταλλαγής λόγω διεπιφανειών, ήταν λίγο πολύ γνωστοί. Αυτό που δεν είχε μελετηθεί ιδιαίτερος ήταν ο μηχανισμός με τον οποίο κρυσταλλικές ατέλειες σε ατομικό επίπεδο λειτουργούν ως πυρήνες ακινητοποίησης σπιν μέσα στο σωματίδιο και δημιουργούν φαινόμενα σύζευξης-ανταλλαγής, δημιουργώντας ένα είδος διεπιφανειών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής, που εμφανίζονται τελικά ως ένα μακροσκοπικό και μετρήσιμο πεδίο ανταλλαγής. Για την ακρίβεια δεν είχε μελετηθεί ακριβώς η συσχέτιση αυτών των πυρήνων με την μορφολογία και τον μηχανισμό σχηματισμού τους μέσω της αυτοοξειδωσης των σωματιδίων. Αυτό που διαφάνηκε από τα συμπεράσματα του σχετικού κεφαλαίου είναι ότι τα σωματίδια δομής core@shell, αν και διαθέτουν την απαραίτητη μαγνητική διεπιφάνεια που θα δώσει τελικά την επιθυμητή ανισοτροπία ανταλλαγής, δεν μπορούν εντούτοις να τη διατηρήσουν αξιόπιστα σε βάθος χρόνου και εμφανίζονται ευάλωτα στην οξείδωση. Η επιπρόσθετη ανισοτροπία λόγω ατελειών είναι επιθυμητή, αλλά όχι αρκετή γιατί δεν είναι σε θέση να προσδώσει επαρκή ανισοτροπία στα σωματίδια, καλύπτοντας την απώλεια της διεπιφάνειας λόγω οξείδωσης. Αυτός ήταν ο λόγος που διερευνήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο η δυνατότητα ενίσχυσης της ανισοτροπίας μέσω χημικής υποκατάστασης. Αυτό που δεν ήταν αναμενόμενο στο ξεκίνημα της προσπάθειας, ήταν το γεγονός ότι εκτός από την επιπλέον ανισοτροπία, η υποκατάσταση με Co παρέχει επίσης τη δυνατότητα ρύθμισης, σε ένα βαθμό της core@shell δομής.

Για την ακρίβεια η μερική υποκατάσταση του οξειδίου Fe_{1-x}O με Co σταθεροποιεί αυτή τη δομή, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία και συνεπώς φαίνεται να την κάνει λιγότερο ευάλωτη στην οξειδωση και την μετατροπή της σε σπινέλιο. Αυτό αποδείχθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής PDF, καθώς με αύξηση του %Co αποδείχθηκε μια αντίστοιχη, συστηματική αύξηση του σχετικού όγκου του πυρήνα ως προς τον συνολικό όγκο των σωματιδίων. Αυτό εκ πρώτης όψης δείχνει να λειτουργεί προς την κατεύθυνση αύξησης της ανισοτροπίας ανταλλαγής, αφού μεγαλώνει την AFM / FiM διεπιφάνεια. Εντούτοις αποδεικνύεται πως έχει ακριβώς τα αντίθετα αποτελέσματα. Φαίνεται πως αν ο σχετικός όγκος του πυρήνα, σε ένα σωματίδιο ~ 15 nm αυξηθεί πάνω από 30%, τότε η AFM φάση επικρατεί μαγνητικά και η FiM του κελύφους σπινελίου δεν μπορεί να την ανταγωνιστεί, αφού δεν έχει τον απαραίτητο όγκο για να υπερνικήσει τη σύζευξη με τον πυρήνα, να μαγνητιστεί και να προσανατολιστεί αποτελεσματικά εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ακόμα, η σταθεροποίηση του πυρήνα με το Co , οδηγεί σε λιγότερες δομικές ατέλειες σε αυτόν, οι οποίες είναι επιθυμητές και δρουν ευεργετικά ως επιπλέον πυρήνες δημιουργίας ανισοτροπίας ανταλλαγής. Η λιγότερο διαταραγμένη δομή της δομής οрукτού άλατος στον πυρήνα οδηγεί παραδόξως σε μια περισσότερο διαταραγμένη δομή σπινελίου στο κέλυφος, που εκφράζεται κυρίως με περισσότερες κενές τετραεδρικές πλεγματικές θέσεις. Αυτό μπορεί να αυξάνει την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία του σπινελίου, επιδεινώνει όμως περαιτέρω την μαγνητική τάξη του και τη δυνατότητα μαγνήτισής του, επιδρώντας τελικά αρνητικά στην ανισοτροπία ανταλλαγής. Τελικώς, αν και το Co εισήχθη στο σύστημα με σκοπό την ενίσχυση της μαγνητικής απόκρισης, αποδεικνύεται ότι δεν ισχύει το «όσο περισσότερο Co , τόσο το καλύτερο». Φαίνεται πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή υποκατάστασης, η οποία καταφέρνει να μεγιστοποιήσει συνδυαστικά τόσο την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, όσο και την ανισοτροπία ανταλλαγής, αλλά και να σταθεροποιήσει τον πυρήνα στο επιθυμητό ποσοστό. Αυτή η τιμή, για σωματίδια με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν εδώ, καθορίστηκε στο 10% περίπου. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί SAR επιβεβαιώνουν πλήρως αυτή τη θεώρηση,

ανοίγοντας το δρόμο για σταθερά σωματίδια τύπου core@shell με βέλτιστη μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση.

6.4. Βιβλιογραφία

- (1) Fantauzzi, M.; Secci, F.; Sanna Angotzi, M.; Passiu, C.; Cannas, C.; Rossi, A. Nanostructured Spinel Cobalt Ferrites: Fe and Co Chemical State, Cation Distribution and Size Effects by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *RSC Adv.* **2019**, *9* (33), 19171–19179. <https://doi.org/10.1039/C9RA03488A>.
- (2) Lak, A.; Disch, S.; Bender, P. Embracing Defects and Disorder in Magnetic Nanoparticles. *Adv Sci* **2021**, *14*.
- (3) Baaziz, W.; Pichon, B. P.; Liu, Y.; Grenèche, J.-M.; Ulhaq-Bouillet, C.; Terrier, E.; Bergeard, N.; Halté, V.; Boeglin, C.; Choueikani, F.; Toumi, M.; Mhiri, T.; Begin-Colin, S. Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core–Shell $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}@ \text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ and CoFe_2O_4 Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (17), 5063–5073. <https://doi.org/10.1021/cm502269s>.
- (4) Schmool, D. S.; Kachkachi, H. Chapter One - Collective Effects in Assemblies of Magnetic Nanoparticles. In *Solid State Physics*; Camley, R. E., Stamps, R. L., Eds.; Academic Press, 2016; Vol. 67, pp 1–101. <https://doi.org/10.1016/bs.ssp.2016.08.001>.
- (5) Bedanta, S.; Kleemann, W. Supermagnetism. *J. Phys. Appl. Phys.* **2008**, *42* (1), 013001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/013001>.
- (6) Cox, P. A. In *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*; Clarendon Press, 1992; p 134.
- (7) Verwey, E. J. W.; Boer, J. H. de. Cation Arrangement in a Few Oxides with Crystal Structures of the Spinel Type. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, *55* (6), 531–540. <https://doi.org/10.1002/recl.19360550608>.
- (8) Bohra, M.; Prasad, K. E.; Bollina, R.; Sahoo, S. C.; Kumar, N. Characterizing the Phase Purity of Nanocrystalline Fe_3O_4 Thin Films Using Verwey Transition. *J. Magn. Mater.* **2016**, *418*, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.010>.
- (9) Mitra, A.; Mohapatra, J.; Meena, S. S.; Tomy, C. V.; Aslam, M. Verwey Transition in Ultrasmall-Sized Octahedral Fe_3O_4 Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (33), 19356–19362. <https://doi.org/10.1021/jp501652e>.
- (10) López Maldonado, K. L.; Vazquez Zubieta, L.; de la Presa, P.; Matutes Aquino, J. A.; Elizalde Galindo, J. T. Magneto-Resistive Coefficient Enhancement Observed around Verwey-like Transition on Spinel Ferrites XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Zn}$). *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (17), 17C705. <https://doi.org/10.1063/1.4857615>.
- (11) Wyckoff, R. W. G.; Crittenden, E. D. VI. Herstellung Und Kristallstruktur von Ferrooxyd (FeO). *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1926**, *63* (1–6), 144–147. <https://doi.org/10.1524/zkri.1926.63.1.144>.
- (12) Bragg, W. H. XXX. The Structure of the Spinel Group of Crystals. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1915**, *30* (176), 305–315. <https://doi.org/10.1080/14786440808635400>.
- (13) Deepak, F. L.; Bañobre-López, M.; Carbó-Argibay, E.; Cerqueira, M. F.; Piñeiro-Redondo, Y.; Rivas, J.; Thompson, C. M.; Kamali, S.; Rodríguez-

- Abreu, C.; Kovnir, K.; Kolen'ko, Y. V. A Systematic Study of the Structural and Magnetic Properties of Mn-, Co-, and Ni-Doped Colloidal Magnetite Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (21), 11947–11957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01575>.
- (14) Chen, C.-J.; Chiang, R.-K.; Kamali, S.; Wang, S.-L. Synthesis and Controllable Oxidation of Monodisperse Cobalt-Doped Wüstite Nanoparticles and Their Core–Shell Stability and Exchange-Bias Stabilization. *Nanoscale* **2015**, *7* (34), 14332–14343. <https://doi.org/10.1039/C5NR02969D>.
- (15) Trueblood, K. N.; Bürgi, H.-B.; Burzlaff, H.; Dunitz, J. D.; Gramaccioli, C. M.; Schulz, H. H.; Shmueli, U.; Abrahams, S. C. Atomic Displacement Parameter Nomenclature. Report of a Subcommittee on Atomic Displacement Parameter Nomenclature. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52* (5), 770–781. <https://doi.org/10.1107/S0108767396005697>.
- (16) Rijckaert, H.; De Roo, J.; Van Zele, M.; Banerjee, S.; Huhtinen, H.; Paturi, P.; Bennewitz, J.; Billinge, S.; Bäcker, M.; De Buysser, K.; Van Driessche, I. Pair Distribution Function Analysis of ZrO₂ Nanocrystals and Insights in the Formation of ZrO₂-YBa₂Cu₃O₇ Nanocomposites. *Materials* **2018**, *11* (7), 1066. <https://doi.org/10.3390/ma11071066>.
- (17) Banerjee, S.; Liu, C.-H.; Lee, J. D.; Kovyakh, A.; Grasmik, V.; Prymak, O.; Koenigsmann, C.; Liu, H.; Wang, L.; Abeykoon, A. M. M.; Wong, S. S.; Epple, M.; Murray, C. B.; Billinge, S. J. L. Improved Models for Metallic Nanoparticle Cores from Atomic Pair Distribution Function (PDF) Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (51), 29498–29506. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05897>.
- (18) Rehr, J. J.; Albers, R. C. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72* (3), 621–654. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621>.
- (19) Wetterskog, E.; Tai, C.-W.; Grins, J.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. Anomalous Magnetic Properties of Nanoparticles Arising from Defect Structures: Topotaxial Oxidation of Fe_{1-x}O|Fe_{3-δ}O₄ Core|Shell Nanocubes to Single-Phase Particles. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7132–7144. <https://doi.org/10.1021/nn402487q>.
- (20) Catlow, C. R. A.; Fender, B. E. F. Calculations of Defect Clustering in Fe_{1-x}O. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1975**, *8* (20), 3267–3279. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/20/005>.
- (21) Hazen, R. M.; Jeanloz, R. Wüstite (Fe_{1-x}O): A Review of Its Defect Structure and Physical Properties. *Rev. Geophys.* **1984**, *22* (1), 37–46. <https://doi.org/10.1029/RG022i001p00037>.
- (22) Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Nogués, J. Enhanced Magnetic Properties in Antiferromagnetic-Core/Ferrimagnetic-Shell Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, srep09609. <https://doi.org/10.1038/srep09609>.
- (23) Vallejo-Fernandez, G.; Whear, O.; Roca, A. G.; Hussain, S.; Timmis, J.; Patel, V.; O'Grady, K. Mechanisms of Hyperthermia in Magnetic Nanoparticles. *J. Phys. Appl. Phys.* **2013**, *46* (31), 312001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/31/312001>.

7

Συμπεράσματα - προοπτικές

Σύνθεση νανοκρυστάλλων $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Με βάση πρωτόκολλα που έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία, αλλά με τις απαραίτητες τροποποιήσεις, για την προσαρμογή αυτών στις ανάγκες της παρούσας διατριβής και για την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων των συνθετικών προσπαθειών, καθιερώθηκε ένα γενικό πρωτόκολλο σύνθεσης που μπορεί αξιόπιστα και επαναλήψιμα να δώσει ομοιόμορφα νανοκρυσταλλικά σωματίδια οξειδίων του σιδήρου πολύ στενής κατανομής μεγεθών. Με μικρές διαφοροποιήσεις αυτού του πρωτοκόλλου, ως προς τον χρόνο παραμονής στα δύο κρίσιμα στάδια της ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης (nucleation) και της μεγέθυνσης των σωματιδίων (growth) και με αποτελεσματικό διαχωρισμό των δύο αυτών σταδίων, επετεύχθησαν μονοδιεσπαρμένα, κολλοειδή νανοσωματίδια κρυσταλλικής δομής, σε ένα εύρος μεγεθών από 8 nm έως < 20 nm. Επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός που έχει προταθεί περί σχηματισμού καταρχάς της κρυσταλλικής δομής τύπου ορυκτού άλατος (FeO) που αντιστοιχεί στο ορυκτό με την κοινή ονομασία «βουσίτιης» και της σταδιακής επιφανειακής οξειδωσης αυτού προς τη δομή σπινελίου (Fe_3O_4) ή αλλιώς «μαγνητίτη» από το αντίστοιχο ορυκτό. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι μικρά σωματίδια, < 12 nm εμφανίζουν δομή μίας κρυσταλλογραφικής φάσης αμέσως μετά την παρασκευή τους, ενώ γύρω στα 12 nm γίνεται εμφανής μία δομή δύο κρυσταλλικών φάσεων τύπου «πυρήνα-κελύφους» (core@shell), αποτελούμενη από τα οξείδια $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ αντιστοίχως. Το οξείδιο FeO είναι ιδιαίτερος ασταθές υπό κανονικές συνθήκες και έχει την τάση να οξειδωθεί άμεσα προς την πιο σταθερή δομή σπινελίου, έτσι ακόμα και αυτά τα σωματίδια (~ 12 nm) που αρχικά εμφανίζουν core@shell δομή, μετά από λίγο καιρό φαίνεται πως οξειδώνονται πλήρως προς Fe_3O_4 . Κάπως μεγαλύτερα σωματίδια, ~ 15 nm, φαίνεται πως έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν πιο αποτελεσματικά αυτή την ετεροδομή δύο διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων, σε βάθος χρόνου. Απαιτείται δηλαδή ένας μεγαλύτερος όγκος σωματιδίου, για να μπορέσει να αναπτυχθεί ένα επιφανειακό στρώμα σπινελίου το οποίο θα μπορέσει να προστατεύσει αποτελεσματικά το ευαίσθητο οξείδιο του FeO που βρίσκεται στον πυρήνα. Σε κάθε περίπτωση χρειάζεται μία προσεκτική αποθήκευση αυτών

των δειγμάτων σε αεροστεγώς κλεισμένα φιαλίδια, υπό την μορφή καλώς διεσπαρμένων κολλοειδών σωματιδίων σε οργανικό διαλύτη, για να αποτραπεί αυτή η οξειδωτική διαδικασία.

Το πρωτόκολλο σύνθεσης με πρόδρομη ένωση συμπλόκου ελαϊκού σιδήρου έχει κάποια πλεονεκτήματα έναντι αυτών που κάνουν χρήση άλλων πρόδρομων συμπλόκων ενώσεων σιδήρου, όπως το $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Καταρχάς δεν απαιτεί κατά την προετοιμασία του μείγματος αντίδρασης ιδιαίτερως προσεκτικούς χειρισμούς, σε προστατευμένα από οξυγόνο και υγρασία ατμόσφαιρα, όπως συνηθίζεται να γίνεται στην περίπτωση των υδροσκοπικών πρόδρομων ενώσεων σιδήρου. Δίνει πολύ καλά αποτελέσματα ως προς τα παραγόμενα σωματίδια, με καλή δυνατότητα ρύθμισης της μορφολογίας τους και με στενή κατανομή μεγεθών. Χρησιμοποιεί ως επιφανειοδραστική ουσία μόνο ελαϊκά ανιόντα και όχι συνδυασμό ελαϊκών-ολεϋλαμίνης όπως άλλα πρωτόκολλα και η πρόδρομη ένωση ελαϊκού σιδήρου παρασκευάζεται σχετικά εύκολα και με ασφαλείς διεργασίες εργαστηριακά, με αντιδρώντα που δεν έχουν αξιοσημείωτη τοξικότητα. Παρέχει ικανοποιητική δυνατότητα ρύθμισης του σχήματος των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων, από σφαιρικά σε κυβικά και εάν τηρηθεί μία μέση διάμετρος σωματιδίων > 12 nm δίνει πάντα σωματίδια με σαφή core@shell δομή, αποτελούμενη από κρυστάλλους υψηλής καθαρότητας, των επιθυμητών και μόνο οξειδίων. Ως μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί ότι η ευκολία κατά το χειρισμό των αντιδρώντων, αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο εργαστηριακής παρασκευής της πρόδρομης ένωσης, η οποία θα δράσει ως δότης σιδήρου. Με τις ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, κάθε παρασκευή πρόδρομης ένωσης ελαϊκού-σιδήρου επαρκούσε για περίπου τρεις παρασκευές διαφορετικών δειγμάτων νανοκρυστάλλων. Ως εργαστηριακή παρασκευή, έχει και αυτή πιθανότητες αποτυχίας και δίνει ένα τελικό προϊόν άγνωστης καθαρότητας, που δεν μπορούσε να προσδιοριστεί με τα μέσα που υπήρχαν διαθέσιμα. Αυτό ενίοτε δημιουργούσε προβλήματα κατά τη σύνθεση των νανοκρυστάλλων, που απαιτούν μία προσεκτική ρύθμιση των ποσοτήτων αντιδρώντων, διαλυτών κλπ. Εξαιτίας αυτού μάλιστα, σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρήθηκε αδυναμία καλής ρύθμισης του σχήματος, λόγω αδυναμίας

ακριβούς ρύθμισης του ποσοστού των ελαϊκών ανιόντων. Εν γένει πάντως κρίνεται ως ένα επιτυχημένο και αποτελεσματικό εργαστηριακό πρωτόκολλο για τη σύνθεση τέτοιων νανοκρυστάλλων.

Μαγνητική απόκριση νανοκρυστάλλων FeO@Fe₃O₄ και δομή

Η core@shell δομή FeO@Fe₃O₄ είναι επιθυμητή, διότι τελικά προκύπτει ένα σύστημα δύο φάσεων διαφορετικής μαγνητικής τάξης, AFM@FiM (AFM: αντισιδηρομαγνήτης – FiM: σιδηριμαγνήτης). Αυτή η δομή εμφανίζει στην διεπιφάνεια των δύο μαγνητικών φάσεων φαινόμενα σύζευξης-ανταλλαγής μεταξύ των μαγνητικών στροφορμών, κάτι που αποτυπώνεται μακροσκοπικά στην μετρήσιμη ποσότητα του πεδίου πόλωσης ανταλλαγής H_{EB} (*H Exchange Bias*). Η εισαγωγή ανισοτροπίας ανταλλαγής στο νανοκρυσταλλικό σύστημα έχει ευεργετικά αποτελέσματα ως προς την πιθανότητα χρήσης αυτών των νανοκρυστάλλων ως μέσα μαγνητικής υπερθερμίας για την καταπολέμηση καρκινικών όγκων, καθώς ενισχύει τη δυνατότητα απόδοσης θερμότητας μέσω μηχανισμών χαλάρωσης Néel-Brown, όταν αυτά βρίσκονται εντός εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση που προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, έχει να κάνει με το γεγονός ότι ακόμα και σωματίδια μίας κρυσταλλικής μαγνητικής φάσης (όχι core@shell δομής) εμφανίζουν αξιοσημείωτα πεδία πόλωσης ανταλλαγής, χωρίς να έχουν προφανή σύζευξη σπιν λόγω διεπιφανειών. Αυτό αποδόθηκε στην ύπαρξη μεγάλων πληθυσμών ατομικών ατελειών της κρυσταλλικής δομής και συγκεκριμένα κενών πλεγματικών θέσεων σιδήρου τόσο σε οκταεδρικές, όσο και σε τετραεδρικές πλεγματικές θέσεις, οι οποίες μάλιστα σε τοπικό επίπεδο προκαλούν υποβάθμιση της συμμετρίας λόγω αποκλίσεων από την ιδανική δομή κυβικού σπινελίου, όπως φάνηκε από την ανάλυση με την τεχνική Pair Distribution Function (PDF), από πειραματικά δεδομένα των υπό μελέτη δειγμάτων που ελήφθησαν από σκέδαση ακτίνων X από ακτινοβολία σύγχροτου. Η περιγραφή της διαταραγμένης τοπικής δομής των εν λόγω δειγμάτων για διατομικές αποστάσεις έως 10 Å (1 nm) κατέστη

δυνατή με χρήση κρυσταλλογραφικού μοντέλου σπινελίου τετραγωνικής συμμετρίας, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι οι νανοκρύσταλλοι υιοθετούσαν τάξη μακράς εμβέλειας τετραγωνικής συμμετρίας. Επίσης, η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, με τη βοήθεια και σχετικών προσομοιώσεων, κατέδειξε ιδιαίτερες αυξημένες δομικές ατέλειες σε σωματίδια σφαιρικής μορφολογίας έναντι των κυβικών. Οι δομικές αυτές ατέλειες ήταν μάλιστα ακόμα περισσότερες στα μικρότερου μεγέθους σφαιρικά σωματίδια. Οι κενές πλεγματικές θέσεις φαίνεται πως δρουν ως κέντρα ακινητοποίησης σπιν, εμποδίζοντας τον επαναπροσανατολισμό των γειτονικών σπιν κατά την εναλλαγή πόλωσης πεδίου, εισάγοντας έτσι επιπλέον ανισοτροπία ανταλλαγής, η οποία, όπως φάνηκε από σχετικές προσομοιώσεις Monte Carlo, μπορεί να κάνει ακόμα και ένα μικρό σωματίδιο να εμφανίζει συγκρίσιμες τιμές SAR με ένα μεγαλύτερο core@shell σωματίδιο. Η ύπαρξη υψηλά διαταραγμένης κρυσταλλικής δομής και συνεπώς υψηλής μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, αποτυπώνεται συνήθως στις μαγνητικές μετρήσεις και με υψηλές τιμές συνεκτικού πεδίου H_C . Το γεγονός ότι τα σφαιρικά σωματίδια εμφανίζονται πιο επιρρεπή στην ύπαρξη τέτοιων ατελειών στην κρυσταλλική τους δομή μπορεί να αποδοθεί στο απότομο «σπάσιμο» της δομής κοντά στην επιφάνεια και στις διαταραχές που επάγονται από την καμπυλότητα αυτής στις, ιδανικά κυβικής συμμετρίας, δομές των οξειδίων του σιδήρου. Η κλίση των σπιν που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου (ή και στην διεπιφάνεια όπου υπάρχει, ειδικά αφού αυτή στις εικόνες HRTEM των σφαιρικών σωματιδίων συχνά εμφανίζεται μη ομαλή) και οι διαφοροποιήσεις στον προσανατολισμό καθώς αυτά ακολουθούν την καμπυλότητά της, δρουν συνεργιστικά με τα ακινητοποιημένα λόγω ατελειών σπιν και εισάγουν επιπλέον ανισοτροπία. Αυτά τα φαινόμενα γίνονται εντονότερα σε μικρότερα σωματίδια, όπου ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων βρίσκονται πάνω ή κοντά στην επιφάνεια, ώστε τελικά να απουσιάζει δομική τάξη μακράς εμβέλειας. Αυτά τα σωματίδια εμφανίζουν συνολικά μια ιδιαίτερα διαταραγμένη δομή και συνεπώς μια ισχυρά ανισοτροπική μαγνήτιση. Συνεπώς, αν και οι κυβικοί νανοκρύσταλλοι θεωρούνταν αρχικά καλύτεροι υποψήφιοι για μαγνητικές εφαρμογές, λόγω μικρότερης επιφανειακής ανισοτροπίας και συνεπώς υψηλότερων τιμών μαγνήτισης, φαίνεται

πως η αύξηση της συνολικής ανισοτροπίας του συστήματος δυσκολεύει τον επαναπροσανατολισμό των μαγνητικών ροπών κατά την εναλλαγή πόλωσης πεδίου και ενισχύει την μαγνητικά επαγόμενη θερμική απόκριση σφαιρικών νανοκρυστάλλων ώστε τελικά να τους κάνει ιδανικούς υποψηφίους για εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας.

Συνολικά πάντως, ένα νανοκρυσταλλικό σύστημα που συνδυάζει ανισοτροπία ανταλλαγής λόγω διεπιφανειών με επιπρόσθετη ανισοτροπία λόγω δομικών ατελειών, ενώ κρατά ταυτόχρονα σχετικά υψηλή μαγνήτιση, φαντάζει ως το πλέον κατάλληλο σύστημα για τέτοιες εφαρμογές. Αυτά τα χαρακτηριστικά φαίνεται να τα έχουν σφαιρικά σωματίδια core@shell με μέση διάμετρο τουλάχιστον 15 nm. Διατηρώντας την ανισοτροπία ανταλλαγής λόγω της διεπιφάνειας, αλλά και την αυξημένη ανισοτροπία επιφανείας και την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία λόγω δομικών ατελειών, που οφείλονται στην σφαιρική μορφολογία, έγινε μια προσπάθεια περαιτέρω ενίσχυσης της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας και συνεπώς ενδεχόμενης ενίσχυσης των μεγεθών H_{EB} , H_C και SAR. Προς αυτή την κατεύθυνση διερευνήθηκε ο ρόλος που θα μπορούσε να παίξει η εισαγωγή ιόντων κοβαλτίου στο εν λόγω σύστημα, μέσω μιας διαδικασίας χημικής υποκατάστασης, καθώς είναι γνωστό ότι οι φερρίτες κοβαλτίου εμφανίζουν αυξημένη μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.

Σύνθεση νανοκρυστάλλων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Κατά την ανάπτυξη του πρωτοκόλλου χημικής υποκατάστασης δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στην διατήρηση της σφαιρικής core@shell μορφολογίας, με στόχο την παραγωγή ομοιόμορφων σφαιρικών σωματιδίων στην περιοχή των ~ 15 nm, στενής κατανομής μεγεθών, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν αλλά και για μια άμεση σύγκριση με την περίπτωση των μη υποκατεστημένων σωματιδίων. Ο στόχος ήταν να παρασκευαστούν σωματίδια αυτής της μορφολογίας με διαφορετικό επίπεδο χημικής υποκατάστασης με Co, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το πώς η ενσωμάτωση ιόντων Co στον

κρύσταλλο επιδρά στις μαγνητικές ιδιότητες. Αν και έχουν αναφερθεί διάφορες προσεγγίσεις στην βιβλιογραφία για την χημική τροποποίηση ναοκρυστάλλων, επιλέχθηκε τελικά η λύση της ανάμιξης πρόδρομων συμπλόκων ενώσεων ελαϊκού σιδήρου και ελαϊκού κοβαλτίου ή η παρασκευή μίας μόνο μικτής πρόδρομης ένωσης ελαϊκού σιδήρου και κοβαλτίου στην επιθυμητή αναλογία. Οι θερμοκρασίες κατά το πρωτόκολλο θέρμανσης, τα διάφορα στάδια σύνθεσης, οι διαλύτες και τα αντιδρώντα, καθώς και το πρωτόκολλο καθαρισμού των προϊόντων παρέμειναν αναλλοίωτα σε σύγκριση με αυτά του πρώτου σκέλους της εργασίας και εν γένει οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των ναοκρυστάλλων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Αυτό επέτρεψε μια άμεση σύγκριση μεταξύ δειγμάτων, τροποποιημένων και μη, ενώ εξασφάλισε τη διατήρηση core@shell δομής, με τροποποιημένη AFM φάση $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ δομής ορυκτού άλατος στον πυρήνα και τροποποιημένη FiM φάση $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ δομής σπινελίου στο κέλυφος. Κάτι τέτοιο κρίθηκε αδύνατο εάν π.χ. είχε επιλεγεί ένα πρωτόκολλο τροποποίησης μέσω κατιονικής ανταλλαγής σε ένα δεύτερο στάδιο, σε ήδη σχηματισμένους ναοκρυστάλλους $\text{FeO@Fe}_3\text{O}_4$. Η core@shell δομή σε αυτή την περίπτωση θα χανόταν, καθώς η διαδικασία κατιονικής ανταλλαγής θα ενεργοποιούσε διαδικασίες διάχυσης μέσα στους κρυστάλλους που τελικά θα οδηγούσαν σε μερική ή πλήρη οξειδωση και τελικώς αλλοίωση του πυρήνα. Επίσης η δημιουργία αρχικά τροποποιημένου $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ και η εν συνεχεία μερική οξειδωσή του για σχηματισμό του κελύφους, υποδεικνύουν ότι το ιόν υποκατάστασης (εδώ Co) βρίσκεται εξίσου, τόσο στον πυρήνα του σωματιδίου, όσο και στο κέλυφος, ενώ επιδρά με έναν τρόπο στην οξειδωτική μετατροπή της δομής ορυκτού άλατος σε σπινέλιο, που είναι καθοριστικής σημασίας, όπως τελικά φάνηκε, για τη ρύθμιση του μαγνητισμού αυτών των σωματιδίων. Η ρύθμιση του μεγέθους και η μορφοποίηση κυβικών ναοκρυστάλλων είναι όπως αποδείχθηκε και σε αυτή την περίπτωση εφικτή, με παρόμοιο τρόπο. Εν τούτοις, η παρασκευή κυβόμορφων ναοκρυστάλλων που γίνεται με ρύθμιση της συγκέντρωσης ελαϊκών ανιόντων, είναι εδώ κατά περιπτώσεις δυσκολότερη, καθώς ειδικά στην περίπτωση ανάμιξης διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων ελαϊκών μετάλλων, η ρύθμιση των ελαϊκών ανιόντων με ακρίβεια αποτελεί πρόκληση.

Μαγνητική απόκριση νανοκρυστάλλων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ και δομή

Η μαγνητική απόκριση αυτών των νανοκρυστάλλων όπως εμφανίζεται καταρχάς στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει πεδίου $\chi(T)$ είναι η αναμενόμενη. Όσο αυξάνει το ποσοστό υποκατάστασης με Co, τόσο τα δείγματα εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές μαγνήτισης. Αυτό φαίνεται και από τις διαδοχικά μειούμενες μαγνητίσεις κορεσμού M_S που καταγράφονται στους σχετικούς βρόχους. Με μία πρώτη ανάγνωση αυτό αποδίδεται στο ολοένα αυξανόμενο ποσοστό κοβαλτίου, καθώς το κάθε ιόν κοβαλτίου συνεισφέρει μικρότερη μαγνητική ροπή στο σύστημα. Επίσης η διαταραχή της δομής λόγω της υποκατάστασης, αποδυναμώνει την σιδηριμαγνητική τάξη του μητρικού σπινελίου, δυσκολεύοντας περαιτέρω την προσπάθειά του να προσανατολιστεί σύμφωνα με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Όπως αποδείχθηκε από τη δομική ανάλυση αυτών των δειγμάτων, η core@shell δομή διατηρείται, οδηγώντας και πάλι σε ένα σύστημα αντισιδηρομαγνήτη – σιδηριμαγνήτη, μαγνητικά συζευγμένων στην διεπιφάνειά τους. Για να εκτιμηθεί η ανισοτροπία ανταλλαγής που προκύπτει και η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία του συστήματος, καταγράφηκαν και εδώ οι βρόχοι υστέρησης σε διαδοχικά πεδία ψύξης και υπολογίστηκε η συμπεριφορά των H_{EB} και H_C συναρτήσει του πεδίου ψύξης. Όταν αυτή συγκρίθηκε με την αντίστοιχη ενός μη τροποποιημένου core@shell σωματιδίου $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ παρομοίων διατάσεων, φάνηκε ότι η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, εκφραζόμενη κυρίως από το H_C , πράγματι ενισχύεται με υποκατάσταση του Fe με Co σε ποσοστό $\sim 10\%$, ενώ το H_{EB} αυξάνει και αυτό σημαντικά. Καταρχάς αυτό μπορεί να υποδεικνύει μία αύξηση των κρυσταλλικών διαταραχών οι οποίες λειτουργούν με τους μηχανισμούς που έχουν περιγραφεί, ενισχύοντας τα φαινόμενα ανταλλαγής μέσα στον όγκο του σπινελίου, κάτι που ισχύει, οι μηχανισμοί που ορίζουν όμως την μαγνητική συμπεριφορά αυτού του συστήματος αποδεικνύονται πιο σύνθετοι. Περιέργως, όταν το ποσοστό Co αυξάνεται σε ~ 20 , υπάρχει δραματική μείωση των ποσοτήτων H_{EB} και H_C , σε χαμηλότερα μάλιστα επίπεδα από αυτά των μη υποκατεστημένων δειγμάτων. Η συνδυαστική γνώση που προέκυψε από την ανάλυση της δομής των δειγμάτων, της μαγνητικής

συμπεριφοράς αυτών, των υπολογισμών και προσομοιώσεων που βασίστηκαν σε θεωρητικά μοντέλα, αλλά και η γνώση σχετικά με την οξειδωτική μετατροπή ενός οξειδίου δομής οрукτού άλατος προς σπινέλιο, που οδηγεί στο σχηματισμό διφασικών core@shell νανοκρυστάλλων, οδήγησαν σε χρήσιμα συμπεράσματα. Επιβεβαιώθηκε, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, ότι η υποκατάσταση του Fe με Co στο οξείδιο FeO, δομής οрукτού άλατος, οδηγεί τελικά σε σταθεροποίησή του. Έτσι, δείγματα με μεγαλύτερο ποσοστό Co τείνουν να έχουν καλύτερα διατηρημένους πυρήνες, πιο στοιχειομετρικούς μάλιστα, δηλαδή με λιγότερες κενές πλεγματικές θέσεις μεταλλικών ιόντων. Ο μεγαλύτερος σε όγκο και πιο κοντά στην τέλεια δομή αντισιδηρομαγνητικός πυρήνας, καταλαμβάνει σε σωματίδια με υψηλότερα ποσοστά Co το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του νανοκρυσταλλικού σωματιδίου και τελικά επιβάλλεται μαγνητικά στο σιδηριμαγνητικό σπινέλιο. Ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι όσο τελειότερα δομημένος είναι ο πυρήνας, τόσο περισσότερο διαταραγμένο είναι το σπινέλιο στο κέλυφος, κάτι που εκφράζεται κυρίως με αυξημένους πληθυσμούς κενών τετραεδρικών θέσεων μετάλλου. Το γεγονός αυτό εξηγείται εάν λάβουμε υπόψη τον μηχανισμό οξειδωσης της δομής οрукτού άλατος. Το διαταραγμένο οξείδιο δομής οрукτού άλατος τείνει να σταθεροποιήσει το έλλειμμα θετικών φορτίων (λόγω έλλειψης ιόντων Fe^{2+}) με οξείδωση μερικών Fe^{2+} προς Fe^{3+} και μεταπήδηση αυτών σε κρυσταλλογραφικές θέσεις παρεμβολής, τετραεδρικής γεωμετρίας ως προς τα γειτονικά οξυγόνα, σε μια δομή που εν τέλει θυμίζει σπινέλιο. Κατά την οξειδωτική μετατροπή σε σπινέλιο, αυτά τα τετραεδρικά διατεταγμένα μεταλλικά ιόντα, τείνουν να καταλάβουν τις τετραεδρικές θέσεις στο σπινέλιο. Όσο λοιπόν σταθεροποιείται το $Fe_{1-x}O$, τόσο απουσιάζουν τα ενδιάμεσα τετραεδρικά ιόντα και τόσο μεγαλύτερο έλλειμμα M_{Td} έχει το σπινέλιο μετά τον σχηματισμό του. Αυτό φυσικά επηρεάζει την μαγνητική τάξη της μαλακής FiM φάσης του κελύφους, οδηγώντας τελικά σε κυριαρχία της σκληρής AFM μαγνητικής φάσης του πυρήνα. Αυτό εξηγεί τόσο την μείωση των τιμών μαγνήτισης, όσο και την αδυναμία του σπινελίου να προσανατολίσει επιτυχώς τα συζευγμένα στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων σπιν, ώστε να γίνει εμφανές το φαινόμενο exchange bias. Η ενίσχυση της ολικής μαγνητικής ανισοτροπίας ενός σωματιδίου με ποσοστό Co ~ 10% αποτυπώνεται

και στην δυνατότητα μαγνητικά επαγόμενης θερμικής απόκρισης, όπως φαίνεται από τις σημαντικά αυξημένες θεωρητικά υπολογισμένες τιμές SAR, ενώ αυτή η δυνατότητα υποβαθμίζεται αντίστοιχα στα σωματίδια που έχουν χαμηλότερες τιμές μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, ανισοτροπίας ανταλλαγής και μαγνήτισης (για $C_0 > 10\%$).

Γενικά συμπεράσματα και προοπτικές

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, νανοκρυσταλλικά σωματίδια οξειδίων του σιδήρου, σχετικά μικρού μεγέθους (< 20 nm), που υιοθετούν δομή τύπου πυρήνα κελύφους (core@shell), παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς τις δυνατότητες ρύθμισης της μαγνήτισής τους και αποτελούν υποψήφια συστήματα για χρήση σε βιοϊατρικές θεραπευτικές εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας, χάρη στη δυνατότητα μαγνητικά επαγόμενης απόδοσης θερμότητας ή ενδεχομένως και σε άλλες τεχνολογικές εφαρμογές όπου απαιτείται η μαγνήτιση ενός συστήματος με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου και έπειτα το «πάγωμα» της μαγνήτισης σε μία συγκεκριμένη κατάσταση, λόγω της μαγνητικής υστέρησης, της δυσκολίας αντιστροφής των σπιν δηλαδή λόγω σύζευξης σε μια επιφάνεια AFM/FiM. Η ρύθμιση αυτή, ώστε να βελτιστοποιηθεί η μαγνητική απόκριση τέτοιων νανοκρυστάλλων, μπορεί να επιτευχθεί μέσω της ρύθμισης της μαγνήτισης M και της συνολικής μαγνητικής ανισοτροπίας του συστήματος. Η μαγνητική ανισοτροπία μπορεί να εισαχθεί στο σύστημα ως ανισοτροπία οφειλόμενη στο σχήμα και την επιφάνεια, ανισοτροπία ανταλλαγής λόγω σύζευξης σε μαγνητική διεπιφάνεια ή μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν όλες αυτές οι δυνατότητες. Επειδή όμως η μαγνήτιση και η ανισοτροπία κινούνται συχνά προς αντίθετες κατευθύνσεις (αύξηση της μίας συνεπάγεται μείωση της άλλης) απαιτείται η επίτευξη μιας λεπτής ισορροπίας μεταξύ αυτών των μεγεθών, ώστε να βελτιστοποιηθεί η μαγνητική απόδοση του συστήματος. Η χημική τροποποίηση του νανοκρυστάλλου μέσω της μερικής υποκατάστασης ιόντων Fe με Co, φάνηκε πως παρέχει τελικά τη δυνατότητα ρύθμισης όχι μόνο της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας αυτής

καθαυτής, αλλά και όλων των παραπάνω παραμέτρων μέσω ενός μηχανισμού που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η γνώση αυτή δεν θα είχε προκύψει εάν δεν υπήρχαν τα πολύ σημαντικά αποτελέσματα της ανάλυσης με την τεχνική Pair Distribution Function (PDF) από σκέδαση ακτίνων Χ σε σύγχροτρο, τα οποία σε συνδυασμό με τον δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό ρουτίνας των δειγμάτων, τις μαγνητικές μετρήσεις και τους σχετικούς θεωρητικούς υπολογισμούς και προσομοιώσεις έριξαν φως στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην νανοκρυσταλλική δομή.

Συνοπτικά, η ανάλυση με την τεχνική PDF μας επέτρεψε να αξιολογήσουμε την κρυσταλλική δομή τόσο του πυρήνα, όσο και του κελύφους και να ποσοτικοποιήσουμε τον σχετικό λόγο των όγκων των δύο αυτών φάσεων. Η ανάλυση κατέδειξε ότι η ενσωμάτωση κοβαλτίου στην αρχικά σχηματιζόμενη φάση του πυρήνα $Fe_{1-x}O$ αποκαθιστά σε έναν βαθμό την κατά κανόνα αρκετά διαταραγμένη κρυσταλλική δομή αυτού, ενισχύοντας σημαντικά την κατάληψη των κενών πλεγματικών θέσεων από μεταλλικά κατιόντα. Αυτό προσδίδει στον πυρήνα τη δυνατότητα πιο αποτελεσματικής αντίστασης απέναντι στην οξειδωση και αποτρέπει την εκτεταμένη έως και πλήρη οξειδωτική μετατροπή του προς σπινέλιο. Φαίνεται επίσης πως και το σχηματιζόμενο επιφανειακό σπινέλιο που περιέχει και αυτό Co, αποτελεί έναν πιο αποτελεσματικό φραγμό απέναντι στην οξειδωση, προστατεύοντας περαιτέρω τον πυρήνα. Η ενίσχυση του πυρήνα σε δείγματα με αυξημένα ποσοστά Co, επιβεβαιώνει αυτή την θεώρηση και ανοίγει το δρόμο για το σχεδιασμό core@shell νανοκρυστάλλων με υψηλή αντίσταση απέναντι στην οξειδωση και ρυθμιζόμενο λόγο όγκου των δύο μαγνητικών φάσεων. Όπως αποδεικνύεται όμως από τα πειράματα, φαίνεται πως υπάρχει ένα βέλτιστο ποσοστό Co (κοντά στο 10%), που αν ξεπεραστεί θα έχει μάλλον αρνητικές συνέπειες στην μαγνητική απόδοση του συστήματος. Ακόμα, η περισσότερο στοιχειομετρική δομή του πυρήνα μετά την υποκατάσταση, δηλαδή ο αυξημένος πληθυσμός μεταλλικών κατιόντων M^{2+} στη δομή ορυκτού άλατος, οδηγεί σε περισσότερο διαταραγμένη δομή στο σπινέλιο. Για την ακρίβεια οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα κενών Td (τετραεδρικών) πλεγματικών θέσεων, ενώ οι Oh (οκταεδρικές) πλεγματικές θέσεις διατηρούν και αυτές ένα τυπικό και συνηθισμένο

για αυτά τα συστήματα ποσοστό κενών θέσεων. Η αύξηση των κενών Td θέσεων εξηγείται μέσω του προτεινόμενου στην βιβλιογραφία μηχανισμού οξειδωτικής μετατροπής της δομής ορυκτού άλατος προς σπινέλιο.

Με την γνώση λοιπόν που προέκυψε από την ανάλυση που παρουσιάζεται σε αυτή τη διατριβή, μπορεί να προταθεί ένα νανοκρυσταλλικό σύστημα με την βέλτιστη δυνατή απόκριση. Ένα τέτοιο νανοκρυσταλλικό σωματίδιο που βρίσκεται στην περιοχή των ~ 15 nm ως προς το μέσο μέγεθος, με ένα ποσοστό χημικής υποκατάστασης με Co $\sim 10\%$, έχει τη δυνατότητα να διατηρεί αποτελεσματικά μία σαφή δομή πυρήνα-κελύφους με ποσοστό πυρήνα $\sim 30\%$ ως προς το σύνολο του όγκου του νανοκρυστάλλου και με μια ανισοτροπία ανταλλαγής που προκύπτει από φαινόμενα σύζευξης-ανταλλαγής στη διεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους και δρα ευεργετικά στην μαγνητικά επαγόμενη παραγωγή θερμότητας. Έτσι λοιπόν, σε ένα σωματίδιο με τα προαναφερθέντα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά, ο όγκος του κελύφους επί του συνόλου ($\sim 70\%$) είναι αρκετός ώστε να εμφανίζει το σύστημα σχετικά υψηλές τιμές μαγνήτισης και να μπορεί η μαλακή FiM φάση του κελύφους να προσανατολίσει αποτελεσματικά τα διεπιφανειακά σπιν και να επικρατήσει τελικά έναντι του σκληρού AFM πυρήνα, καταναλώνοντας ένα επιπλέον ποσό ενέργειας (το οποίο εκφράζεται από την μαγνητική υστέρηση και το πεδίο πόλωσης ανταλλαγής - exchange bias), που είναι όμως επιθυμητό, καθώς αποδίδεται από το σύστημα ως θερμότητα, όταν αυτό βρίσκεται σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Επιπροσθέτως ένα σωματίδιο με αυτά τα χαρακτηριστικά θα είχε την βέλτιστη ισοροπία μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας μεταξύ πυρήνα και κελύφους, αλλά και την επιθυμητή ανισοτροπία σχήματος, οι οποίες θα βοηθούσαν περαιτέρω προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της μαγνητικής απόκρισης. Μελετήθηκαν και εδραιώθηκαν επίσης τα πρωτόκολλα σύνθεσης που μπορούν να δώσουν αξιόπιστα και ελεγχόμενα νανοκρυσταλλικά σωματίδια με αυτά τα χαρακτηριστικά, κάτι που είναι ιδιαίτερος σημαντικό.

Καθώς η εκτίμηση της θερμικής απόκρισης των σχετικών δειγμάτων προέκυψε από θεωρητικούς υπολογισμούς του ρυθμού ειδικής απορρόφησης (SAR), θα είχε ενδιαφέρον στο μέλλον να γίνει μία επιβεβαίωση της εκτιμώμενης

συμπεριφοράς με πειραματικές μετρήσεις δειγμάτων παρόμοιων μορφολογικών χαρακτηριστικών και χημικής δομής με αυτά που μελετήθηκαν εδώ και να διερευνηθεί εάν υπάρχουν περιθώρια περαιτέρω βελτίωσης της απόκρισής τους και πώς θα μπορούσε να επιτευχθεί αυτή (π.χ. αύξηση μεγέθους, ρύθμιση ανισοτροπίας μέσω χημικής τροποποίησης με περισσότερα του ενός ιόντα υποκατάστασης, δημιουργία συμπλεγμάτων ή υπερδομών αποτελούμενων από δομικές μονάδες core@shell μαγνητικών νανοκρυστάλλων κλπ.). Εάν και εφόσον κριθεί ότι τέτοια νανοκρυσταλλικά συστήματα παρουσιάζουν συγκρίσιμη αποτελεσματικότητα με σχετικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα μαγνητικής υπερθερμίας, σε κλινικές εφαρμογές ή και σε πειραματικό επίπεδο, θα ήταν πολύ χρήσιμο να δοκιμαστούν στην πράξη, ώστε να εκτιμηθούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους έναντι των άλλων συστημάτων, αλλά και η ασφάλειά τους και ίσως κάποια στιγμή να μπορέσουν να ενταχθούν σε κάποιο ερευνητικό πρωτόκολλο κλινικών δοκιμών.

Πολύ σημαντική επίσης είναι η πιο λεπτομερής διερεύνηση της συμπεριφοράς τους σε βάθος χρόνου και το πώς θα μπορούσαν να σταθεροποιηθούν και να αποτραπεί η υποβάθμιση της απόκρισής τους από ενδεχόμενα φαινόμενα οξειδωσης, συσσωμάτωσης λόγω αναποτελεσματικής κολλοειδούς διασποράς κλπ., ενώ βασικό στοιχείο για την πιθανή χρήση τους σε βιολογικά συστήματα, είναι μάλλον και η επιφανειακή τροποποίησή τους με τρόπο που να επιτρέπει την παρασκευή υδατικών κολλοειδών διαλυμάτων. Το μέσο διασποράς φυσικά θα επηρέαζε και τους μηχανισμούς χαλάρωσης τύπου Néel-Brown και την σχετική απόδοσή τους ως προς το SAR, που θα πρέπει να επανεκτιμηθεί ανάλογα με το μέσο διασποράς.

Όπως και σε κάθε πιθανή εφαρμογή, πρέπει να διερευνηθεί και να καθιερωθεί ένα συνθετικό πρωτόκολλο που θα οδηγήσει σε αύξηση της παραγωγικής δυνατότητας (scaling up), που θα περάσει δηλαδή από το επίπεδο της εργαστηριακής παρασκευής σε δυνατότητα παρασκευής ικανής για εμπορική εκμετάλλευση. Αυτό αποτελεί πάντα μια πρόκληση στην περίπτωση σύνθεσης νανοκρυστάλλων, καθώς έχει αποδειχθεί πως η παραμικρή διαφοροποίηση στις

πειραματικές συνθήκες σύνθεσης, οδηγεί συχνά σε απώλεια ελέγχου επί του τελικού προϊόντος.

Τέλος, αν και σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται μίας εις βάθος μελέτη της κρυσταλλικής δομής που προέκυψε από απαιτητικά και υψηλού κόστους πειράματα και χρονοβόρα ανάλυση δεδομένων (X-PDF από σύγχροτρο), υπάρχουν ακόμα κάποιες πτυχές της δομής αυτών των συστημάτων που αξίζει τον κόπο να φωτιστούν. Για παράδειγμα, μία χαρτογράφηση της παρουσίας κοβαλτίου στον πυρήνα και το κέλυφος των σωματιδίων μέσω μικροσκοπίας υψηλής ανάλυσης και φασματοσκοπίας ακτινών X με διαχωρισμό ενέργειας (TEM/EDS) θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη και θα επιβεβαίωνε πειραματικά κάποιες παραδοχές που έγιναν στην παρούσα μελέτη σχετικά με την διασπορά του κοβαλτίου σε πυρήνα και κέλυφος. Επίσης, καθώς ο βαθμός αντιστροφής επηρεάζει όπως έχει αναφερθεί σε ένα βαθμό και την μαγνητική τάξη, θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθεί αυτός με τεχνικές που έχουν τη δυνατότητα να διακρίνουν τη διάταξη των διαφόρων κατιόντων την κατάσταση των σπιν κλπ. (ενδεικτικά αναφέρονται φασματοσκοπία Mössbauer, περίθλαση νετρονίων από σύγχροτρο) και να εκτιμηθεί κατά πόσον μπορεί να ρυθμιστεί από την χημική τροποποίηση μέσω ιοντικής υποκατάστασης ή κατά πόσον συνδέεται και αυτός με μορφολογικά ή άλλα δομικά χαρακτηριστικά των νανοκρυστάλλων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Ευρετήριο Παραρτημάτων

1. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	288
1.1. Η δημοσίευση που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα και τη σχετική επεξεργασία που παρουσιάζονται στα Κεφ. 3 και Κεφ. 4 της παρούσας διατριβής	288
1.2. Η δημοσίευση που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα και τη σχετική επεξεργασία που παρουσιάζονται στα Κεφ. 5 και Κεφ. 6 της παρούσας διατριβής	306
1.3. Δημοσίευση που προέκυψε από κolloειδείς συνθέσεις νανοκρυσταλλικών δομών Cu-Se-S και σχετική μελέτη μικροσκοπίας TEM και φασματοσκοπίας UV/Vis που πραγματοποιήθηκαν στο ΙΤΕ και το Πανεπιστήμιο Κρήτης.	327
2. Παράρτημα Κεφαλαίου 3	349
2.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ.....	349
3. Παράρτημα Κεφαλαίου 4	350
3.1. Εξέλιξη μαγνητικών φαινομένων με την οξείδωση	350
3.2. K_{eff} – effective anisotropy constant	351
3.3. Κρυσταλλικές δομές που χρησιμοποιήθηκαν στα μοντέλα PDF.....	352
3.4. Ανάλυση δομής νανο-συμπλέγματος νανοκρυσταλλικών σωματιδίων Μαγκεμίτη με την τεχνική PDF.....	353
3.4.1. Κρυσταλλική δομή μαγκεμίτη κυβικής συμμετρίας	354
3.5. Παράμετροι κρυσταλλογραφικών μοντέλων και υπολογισθείσες τιμές	355

4. Παράρτημα Κεφαλαίου 6	357
4.1. Μορφοποίηση κυβικών νανοκρυστάλλων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	357
4.2. Μοντελοποίηση δείγματος αναφοράς CoFe_2O_4	358
4.3. Παράμετροι κρυσταλλογραφικών μοντέλων και υπολογισθείσες τιμές 359	
4.4. Παράμετροι για τους υπολογισμούς Monte Carlo.....	361

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

1. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1.1. Η δημοσίευση που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα και τη σχετική επεξεργασία που παρουσιάζονται στα Κεφ. 3 και Κεφ. 4 της παρούσας διατριβής

«Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in $\text{Fe}_x\text{O}-\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ Nanocrystals»

Phys. Rev. X 9, 041044

DOI: 10.1103/PhysRevX.9.041044

Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in $\text{Fe}_x\text{O-Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ Nanocrystals

Alexandros Lappas^{1,*}, George Antonaropoulos,^{1,2} Konstantinos Brintakis,¹ Marianna Vasilakaki,³ Kalliopi N. Trohidou,³ Vincenzo Iannotti,⁴ Giovanni Ausanio,⁴ Athanasia Kostopoulou,¹ Milinda Abeykoon,⁵ Ian K. Robinson,^{6,7} and Emil S. Bozin⁶

¹*Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas, Vassilika Vouton, 71110 Heraklion, Greece*

²*Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece*


³*Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research Demokritos, 15310 Athens, Greece*

⁴*CNR-SPIN and Department of Physics E. Pancini, University of Naples Federico II, Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Naples, Italy*

⁵*Photon Sciences Division, National Synchrotron Light Source II, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA*

⁶*Condensed Matter Physics and Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA*

⁷*London Centre for Nanotechnology, University College, London WC1E 6BT, United Kingdom*

 (Received 5 September 2018; revised manuscript received 25 September 2019; published 27 November 2019)

In contrast to bulk materials, nanoscale crystal growth is critically influenced by size- and shape-dependent properties. However, it is challenging to decipher how stoichiometry, in the realm of mixed-valence elements, can act to control physical properties, especially when complex bonding is implicated by short- and long-range ordering of structural defects. Here, solution-grown iron-oxide nanocrystals (NCs) of the pilot wüstite system are found to convert into iron-deficient rock-salt and ferro-spinel subdomains but attain a surprising tetragonally distorted local structure. Cationic vacancies within chemically uniform NCs are portrayed as the parameter to tweak the underlying properties. These lattice imperfections are shown to produce local exchange-anisotropy fields that reinforce the nanoparticles' magnetization and overcome the influence of finite-size effects. The concept of atomic-scale defect control in subcritical-size NCs aspires to become a pathway to tailor-made properties with improved performance for hyperthermia heating over defect-free NCs.

DOI: 10.1103/PhysRevX.9.041044

Subject Areas: Condensed Matter Physics, Magnetism, Nanophysics

I. INTRODUCTION

Iron oxides are at the research forefront as they encompass important mixed-valent states [1] that impact their physical properties and their technological potential [2], extending from energy storage devices to catalysts and electrochemical cells. Moreover, since the principal oxidation states (II-IV) of iron carry atomic magnetic moments, spontaneous cooperative magnetic order is stabilized, which offers a highly exploitable modality,

extending from spintronics and recording media [3] to the rapidly developing field of nanobiotechnology [4]. In the latter field of interest, nanoscale magnetic particles for biomedical applications draw significant benefits from the volume dependence of magnetism, especially when superparamagnetism (a state not permanently magnetized) is established below a critical particle size [5]. Consequently, there is high demand for controlling the crossover amongst different states of magnetization in order to improve the particle's magnet-facilitated performance, for making image contrast agents, heat emission "hyperthermia" systems, or even mechanical-force nanovectors [6].

More specifically, radio-frequency magnetic heating of single-crystalline nanoparticles [i.e., nanocrystals (NCs)] is emerging as a novel strategy for activating temperature-sensitive cellular processes [7], but it requires nontoxic biocompatible nanomaterials and an understanding of how structure-morphology relationships can be used as design

*Corresponding author.
lappas@iesl.forth.gr

Published by the American Physical Society under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license. Further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the published article's title, journal citation, and DOI.

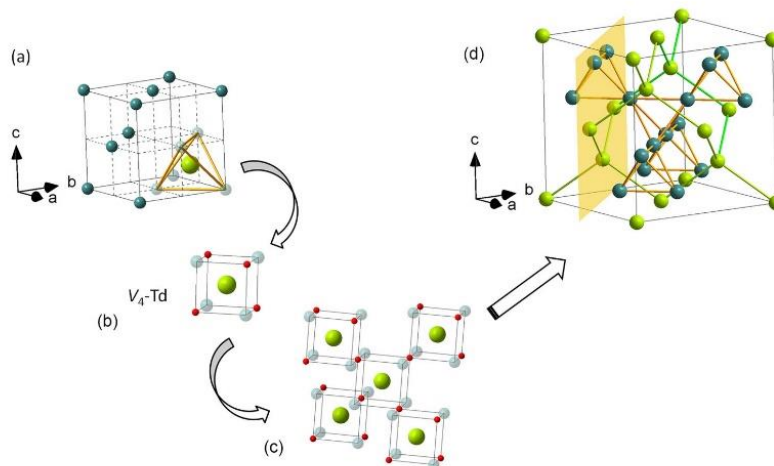


FIG. 1. Illustrations of the Fe-site arrangement in archetype face-centered cubic crystal types of bulk iron oxides, namely, wüstite (Fe_xO) (a), a defect-mediated rock-salt structure, with octahedrally coordinated (by oxygen—not shown for clarity) ferrous (Fe^{2+}) sites (Oh; represented by dark green spheres), and interstitial ferric (Fe^{3+}) tetrahedral sites (Td; depicted by large light green spheres) in the presence of four vacant (V) iron positions (light green). Such units compose $V_4 - \text{Td}$ defect clusters (b) (oxygen shown by red spheres), whose coalescence (c) [28] offers a likely pathway towards the nucleation of $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ (magnetite) (d). The latter represents the ferrosipinel family, with Fe atoms in both types of coordination environment, and vacancy-bearing (220) lattice planes (highlighted). Both structural types accommodate trigonal pyramids of Fe atoms as a common building block, forming a pyrochlore-type sublattice in magnetite.

parameters. Optimizing hyperthermia efficacy depends on magnetic loss mechanisms attributed to Néel-Brown relaxations, which evolve with the magnetic anisotropy constant (K) and saturation magnetization (M_s) [8]. In practice, relaxation times vary by changing intrinsic nanocrystal factors, including size [9], shape [10], and composition [11]. While single magnetic cores of pure iron-metal particles may offer superior heating efficiency, their questionable stability in biological media [12] has led researchers to develop iron-oxide particles (e.g., ferrites: $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, etc.) as a versatile and biocompatible class of materials [13].

The quest for NCs that surpass the performance of a single magnetic core is motivated further by the design concept of controlling the spatial distribution of chemical composition within a single motif [14] such as core@shell and thin-film heterostructures. Distinct phases grown in a core@shell topology, with contrasting magnetic-state constituents [e.g., antiferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM) and/or ferrimagnetic (FiM) subdomains], offer a powerful way to tune the nanoscale magnetic properties and boost the particle's hyperthermia response [10]. This case rests on the important capability to adjust the particle's anisotropy through the interfacial exchange interactions between the bimagnetic component phases [15]. The extent to which the emerging exchange bias (H_{EB}) [16] plays a key role is regulated by varying the core-shell volume ratio, the surface or interface structure, and the composition itself [17]. Thus, optimal design of hyperthermia agents requires

the right kind of defect structure to modulate favorable magnetic relaxations. As we show in this work, these mechanisms can be modeled using Monte Carlo methods.

In this endeavor, solution-chemistry methods are widely used to develop size-controlled [18] and shape-controlled [19] ferrite-based nanocrystals and to facilitate their interfacial connectivity on a nanoscale motif, e.g., $\text{Fe}@\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ [20], $\text{CoO}@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [21], $\text{FePt}@\text{MFe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) [22], etc. Within these systems, unforeseen magnetic properties are occasionally reported [23–26], especially when thermodynamically metastable phases such as wüstite [27] or novel interfaces are introduced during the nanoscale particle nucleation and growth. For example, during the oxidative conversion of AFM wüstite [Fe_xO , Fig. 1(a)], invoking clustering of interstitials and vacancies [Figs. 1(b) and 1(c)] [28] into a FiM spinel magnetite [$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, Fig. 1(d)], the internal structure of the as-made core@shell $\text{Fe}_x\text{O}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ NCs evolves with the composition gradients influenced by stresses [29]. While a reduction in the AFM@FM interface area and core anisotropy lowers H_{EB} [30], antiphase boundaries (APBs) in the structure are found to raise the particle anisotropy. Surprisingly, this paves the way to nonzero H_{EB} even in the fully oxidized, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ -like derivatives of wüstite [25]. It is interesting to note that APB defects are a favored low-energy growth pathway for Fe_3O_4 -films [31] that modify the exchange interactions and give rise to anomalous magnetic behavior with important applications [32,33]. These peculiar performances, for NCs in the

critical-size range of 20–30 nm, were correlated with perturbations of the periodic potential of the iron atomic coordination by lattice defects, which are hard to waive out in post synthesis treatments but are preventable by strategic redox tuning of the Fe valence during the reaction itself [34].

The preceding discussion demonstrates that the properties of otherwise single-crystalline ferrite particles are influenced by a significant fraction of atoms at the various particle “limits,” the surfaces and internal interfaces [35–37]. This case necessitates characterization of the detailed atomic arrangements within the $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ phase space available to the chemical synthesis methods. Effectively, research efforts focus on solving a multiple-length-scale problem [38] by combining surface (e.g., electron microscopy) and bulk (e.g., powder diffraction) sensitive probes. Total scattering experiments, though, coupled to atomic pair distribution function (PDF) analysis can reach beyond such limitations [39]. Our present work reports on the added value of the PDF method, which, in contrast to near-neighbor probes like EXAFS and NMR, is able to probe a relatively wide field of view (about 10 nm) in a single experiment by reporting how local (nanoscale) distortions are correlated throughout the structure.

While chemical phase and stoichiometry ultimately control nanoscale magnetic properties, the rational choice of the critical particle size, with optimal magnetic anisotropy [40], is about 20 nm, and it determines the applications [39,41]. In practice though, thermodynamic and kinetic parameters at nanoscale surfaces and interfaces are expected to trigger nanoscale crystal growth via energetically favorable structural-defect pathways. This process serves to render the control of defects as an extra tuning knob. Here, we investigate the nature of structural defects established during the course of the spontaneous, oxidative conversion of wüstite into $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ NCs. We focus on a series of NCs with increasing particle size in the range 8–18 nm, which differ structurally and morphologically. Our results establish a quantitative relationship between favorable vacancy-induced disorder and tailored magnetic properties, a potentially important tweaking factor at subcritical particle sizes (less than 20 nm). Monte Carlo simulations demonstrate broader implications for the right kind of defect structure to mediate the magnetic loss mechanisms in favor of efficient energy transfer into heat, even for 10-nm NCs.

II. RESULTS

A. Structural insights

1. Single-particle local structure

Four nanoparticle samples were made available for this study, with specimen of spherical shape, entailing diameters of 8.1 ± 0.6 nm and 15.4 ± 1.3 nm, and of cubic shape, obtaining edge lengths of 12.3 ± 0.7 nm and 17.7 ± 1.6 nm (Fig. S1 in Supplemental Material [44]).

Henceforth, these are called S8, S15, C12, and C18, where S stands for spherical and C for cubic morphologies. Moreover, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [Figs. 2(a)–2(d)] suggests that the smaller S8 and C12 NPs entail a domain of a single-phase material, but the bimodal contrast in the larger S15 and C18 points that above a particle size of about 12 nm, two nanodomains are attained. The coexistence of dark and light contrast features in the S15 and C18 could be justified by assuming that two chemical phases, of varying electron diffracting power, share the same nanoparticle volume. Crystallographic image processing by fast Fourier transform (FFT) analysis of the relevant HRTEM images results in their corresponding (spot) electron diffraction patterns [Figs. 2(e)–2(h)]. The unequivocal indexing of reflections in the S8 and C12 specimen may suggest that these adopt the magnetite type of phase [Figs. 2(e) and 2(f)]. On the other hand, a similar conclusion cannot be made after the evaluation of the FFT patterns of the apparently bimodal contrast S15 and C18 specimen, as the cubic spinel and rock salt reflections [Figs. 2(g) and 2(h)] appear to be resolution limited. The behavior appears in line with the tendency of bulk wüstite for oxidative conversion [28,42] and infers a process analogous to its elimination from about 23-nm core@shell $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_{3-\delta}\text{O}_4$ nanoparticles [25].

The long- and short-range modulations of the selected (hkl) atomic planes could become more easily isolated with direct space images derived from the inverse FFT synthesis of chosen families of reflections. We find that the (400) [or (200) for the core@shell S15 and C18 NPs] family generates perfect atomic planes (Figs. S2.1–S2.4 in Supplemental Material [44]), and their spacing could be attributed to the $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ spinel (or Fe_{1-x}O rock-salt) type of structure. However, the (220) family [Figs. 2(i)–2(l)] deviates from being faultless (Fig. S3). Geometric phase analysis (GPA) [43] of the (220) reflections depicts single-colored regions [Figs. 2(m)–2(p)] that are internally homogeneous, showing no obvious inner-side distortions. The results illustrate a homogeneous structure for the S8 particle (Fig. 2m) but an increasing degree of lattice heterogeneity with size [Figs. 2(n)–2(p)]. GPA has previously pointed to a 5% crystal lattice deformation from (220) planes of about 23-nm $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_{3-\delta}\text{O}_4$ nanocubes, while that for the (400) [or (200) for a rock-salt] family amounted to only about 1% [25].

In summary, the evaluation of the number (Nr) of defects involving the (220) planes implies that NPs of spherical morphology (S8, S15) carry a larger number of defects in their volume than the cubic ones, and those of smaller size (S8) are somewhat more susceptible to lattice faults than those of larger size (Fig. S4; Sec. S3 and Table S1 in Supplemental Material [44]). Effectively, such distorted (220) atomic planes [Fig. 1(d)] impose tensile lattice strain as the overall prevailing effect that is pronounced for the spherical morphology (from 4%–5% in the latter, which

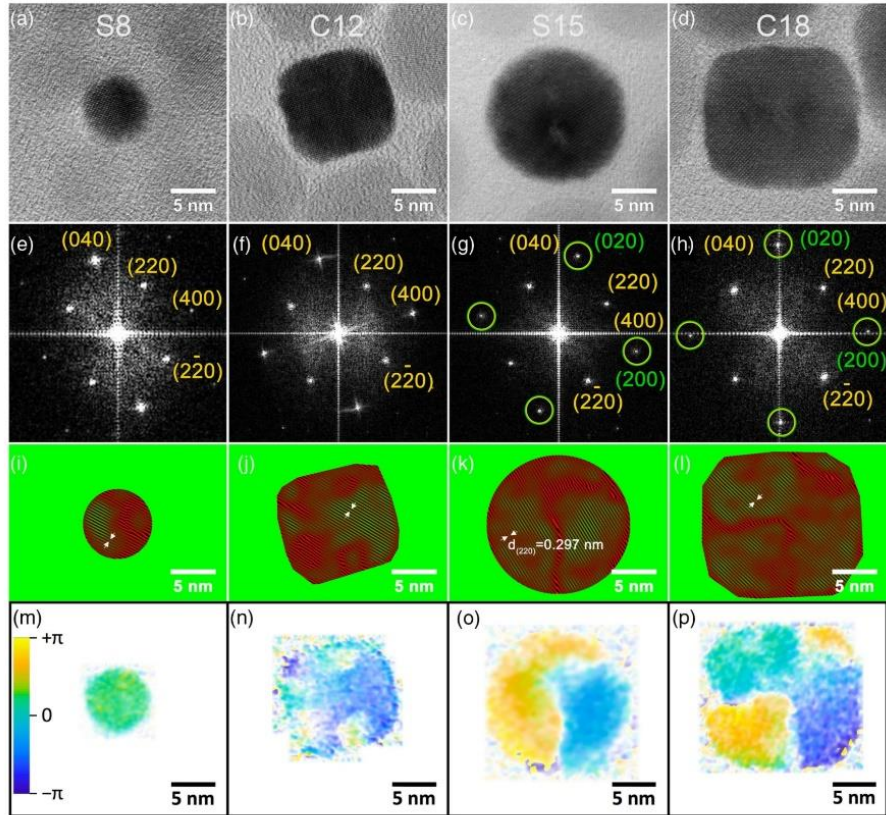


FIG. 2. High-resolution TEM images in the [001] zone axes for spherical S8 (a), S15 (c) and cubic C12 (b), C18 (d) morphology nanocrystals. The corresponding diffraction patterns (e, f and h, g) after FFT analysis of each micrograph are shown beneath. Green and yellow circles mark a set of reflections that could be indexed on the basis of either wüstite (green) or/and magnetite (yellow) rock-salt and cubic spinel crystal unit cells (see text for details). Representative real-space images of the (220) atomic lattice planes (inverse FFT synthesis; filtered from specific plane orientations) for the samples S8 (i), C12 (j), S15 (k), and C18 (l), respectively. Lattice planes have been colored with red (possible presence of atomic plane) and green (possible absence of atomic plane) pseudochrome acquired after the inverse FFT process. Lattice phase contrast images obtained by the GPA method (see text) after recentering the diffraction around one of the (220) reflections for samples S8 (m), C12 (n), S15 (o), and C18 (p).

drops down to 1%–2% in cubic shape NPs; Sec. S4 and Table S2 in Supplemental Material [44]).

2. Ensemble-average local structure

With the aim of going beyond the HRTEM findings and acquiring quantitative phase-specific structural information from a large ensemble, we measured the synchrotron x-ray PDF of selected nanoparticle specimens and compared them to the bulk magnetite (Fig. 3). As moderate Q space resolution of the experimental setup used limits the PDF field of view in the r space ($r > 5$ –10 nm length scales met in bulk), our analysis focuses primarily on the low- r region in the atomic PDF ($r = 1$ –10 Å). This method practically allows us to describe the local structure through

insights on bonding and lattice distortions within the $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ and Fe_xO unit cells.

Local structure distortions.—Bulk magnetite was taken as a reference system against which subtle distortions of the atomic lattice planes in the nanoparticles could be identified. Initial refinements were performed with the simplified, normal spinel, cubic configuration of magnetite, $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_{16}\text{O}_{32}$ [45], where the round brackets represent tetrahedral (Td) and the square brackets octahedral (Oh) coordination by oxygen crystallographic sites (i.e., model #1; this case assumes no $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ inversion between Td/Oh sites—Table S3, Sec. S5 [44]). The atomic PDF in the low- r region for the bulk sample at 300 K is described well by this

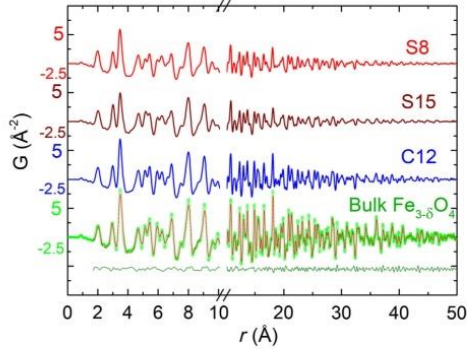


FIG. 3. Experimental atomic xPDF data at 80 K for the single-phase S8, C12 and core@shell S15 nanoparticles plotted as a function of the radial distance r up to 50 Å. The corresponding xPDF pattern for the bulk magnetite, measured under the same exact conditions, is provided as a reference material. The line over the data is the best fit based on the cubic spinel atomic configuration model (Fd-3m symmetry, model #1, and $R_w = 11.6\%$, the quality of fit factor) and below the corresponding difference between observed and calculated xPDFs for bulk magnetite.

textbook model ($R_w = 8.2\%$). A somewhat lower quality of the fit at 80 K [Fig. 4(a); $R_w = 8.9\%$] may infer some sensitivity to acentric distortions, beyond the r space resolution of our measurements, caused by the Verwey transition of bulk magnetite [46].

The same textbook model (#1) was then utilized to model the xPDF data for nanoparticles of variable size and morphology. What is particularly striking is that between 300 K and 80 K, this cubic model systematically fails to fit the peak at $r \sim 3$ Å [sample S8: Fig. 4(b), $R_w = 18.1\%$; sample C12: Fig. S6(a), $R_w = 11.9\%$]. Importantly, this result corresponds to the closest distance between the iron atoms that are octahedrally coordinated by oxygen in the structure of magnetite [forming a pyrochlore-type sublattice, Fig. 1(d)]. Moreover, the nearest distance of a pair of Fe-Fe in wüstite is also just above 3 Å. It may be expected then that if a detectably large volume fraction of wüstite phase is present in the NPs (cf. HRTEM for S15), then the intensity of the peak at $r \sim 3$ Å should be increased. In an effort to explore this case, a two-phase cubic rock-salt and spinel (FeO-Fe₃O₄) model was employed. This analysis showed that either in smaller nanocrystals (S8 and C12) or larger NPs (S15), the cubic symmetry model [Fig. 4(c); $R_w = 13.6\%$] is somewhat misplaced with respect to the 3 Å observed radial distance distribution. Per the present analysis and assessments of fits over broader r -ranges, it appears that these nanoscale samples are highly nonuniform in terms of defects (see below), and their structure is not quite cubic at high r or locally.

For these reasons, the possibility of the nanoparticle local structure deviating from the ideal cubic lattice

configuration has been factored in. However, the modest Q space resolution for resolving symmetry-lowering configurations beyond the local scale, and, in turn, the limited PDF field of view, led us to utilize approximations implemented by space groups of higher symmetry. The exemplary case of maghemite (γ -Fe₂O₃) drove this effort, as it can be considered Fe²⁺-deficient magnetite, (Fe)₈[Fe_{1/3}($\langle \rangle$)_{2/3}, Fe₁₂]O₃₂ (Fe_{Oh}-vacancies represented by the angular $\langle \rangle$ brackets) [47,48]. Under this defect-based scheme, randomly distributed vacancies result in a fcc lattice (model #1), but when their ordering is favored, either a primitive cubic (P4₃32 symmetry, model #2) [49,50] structural variant could be stabilized or a symmetry-lowering lattice distortion is triggered (P4₃2₁2 tetragonal symmetry, model #3) [51,52].

Amongst these models, only model #3 (Table S3, Sec. S5 in Ref. [44]) made a marked improvement in the description of the PDF peak positions from room temperature down to 80 K [Fig. 4d, and Figs. S6(b) and S7(c) in Ref. [44]]. The smaller NPs (≤ 12 nm) were assessed by the PDF (Fig. S5, Sec. S5 in Ref. [44]) to be 100% tetragonal at the local level, while the larger one (S15) entailed a 22.5%:77.5% [rock salt]:[tetragonal] share of volume fractions. The PDF intensities were accurately described when the Fe-site occupancies (η) were refined. The outcome indicates that nanoparticle samples of spherical morphology display the least occupied Fe sites, namely, η -S8 < η -S15 < η -C12 [i.e., 16.4(1) < 18.2(1) < 20.0(1), out of 24 Fe atoms/unit cell; Fig. S8, Sec. S8 in Ref. [44]]. Along this trend, we find the expansion of the in-plane (a - b) lattice dimensions and the contraction of the c axis, which suggest a more-pronounced tetragonal compression for the spherical (S8, S15 $c/a \sim 0.975$) rather than the cubic (C12, $c/a \sim 0.986$) morphology NPs. Details on the atomic PDF analysis, assessment of the outcomes, and a summary of the derived parameters (Table S4) are presented in the Supplemental Material (Sec. S5) [44].

Though the local symmetry change may be seen as a manifestation of the coupling between elastic and exchange energy terms [53], which are likely optimized by the apparently larger strain in the nanospheres, subtle crystalline electric field effects due to a local tetragonal Jahn-Teller distortion, lifting the orbital degeneracy in Fe²⁺ ($3d^6$) [54], cannot be resolved or ruled out by the structural xPDF probe on this occasion. Moreover, while we cannot completely discard the contribution of valence-swap-induced distortion [with a fraction of Fe²⁺ atoms occupying Fe³⁺ sites and vice versa, cf. (Fe³⁺)₈[Fe³⁺, Fe²⁺]₁₆O₃₂] [55], we emphasize that vacancy-driven effects are a plausibility as the relative $G(r)$ peak intensities of Fe_{Oh} - Fe_{Oh} ($r \sim 3.0$ Å) and Fe_{Oh} - Fe_{Td} ($r \sim 3.5$ Å) change appreciably (see below), whereas the one-electron difference between the Fe²⁺ and Fe³⁺ electronic configurations would effectively be unobservable in the xPDF peak heights. It is therefore inconceivable that

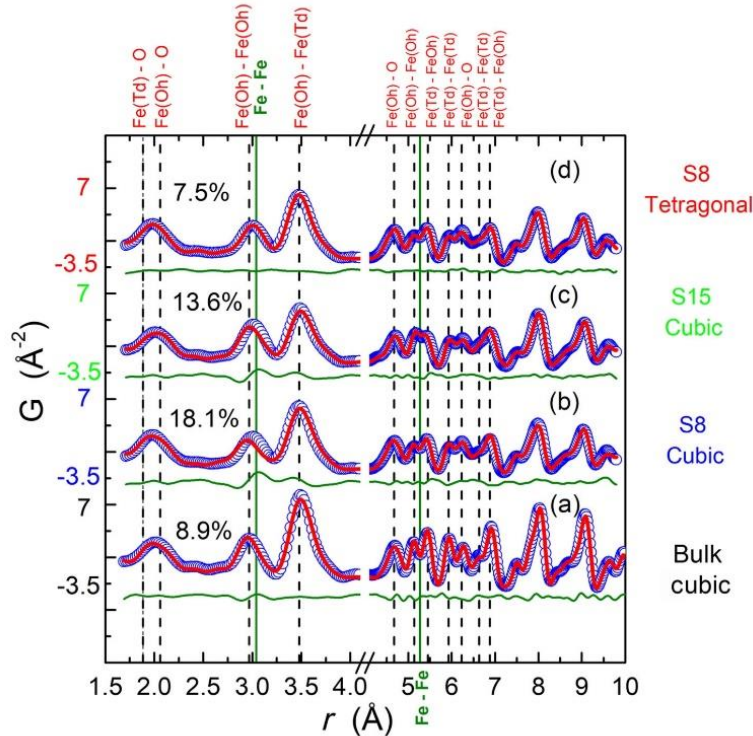


FIG. 4. Representative xPDF fits ($T = 80$ K) of the “low- r ” region for (a) the bulk magnetite assuming the cubic spinel atomic configuration [Fd-3m, model #1; $a = 8.3913(2)$ Å, $R_w = 8.9\%$], (b) the single-phase S8 nanoparticle sample with the same cubic model ($R_w = 18.1\%$), (c) the two-phase S15 nanoparticle sample with the cubic rock-salt and spinel ($R_w = 13.6\%$) crystallographic models, and (d) the single-phase S8 nanoparticle sample in the tetragonal [P4₃2₁2, model #3; $a_{sp} = b_{sp} = 8.4053(1)$ Å, $c_{sp} = 8.1950(1)$ Å, $R_w = 7.5\%$] crystallographic configuration (see text for details). The blue circles and red solid lines correspond to the observed and calculated atomic PDFs, respectively. The green solid lines underneath are the difference curves between observed and calculated PDFs. The quality of fit factor, R_w (%), is given for each case. Vertical dashed lines mark the positions of typical Fe—O and Fe—Fe bond distances; Td and Oh represent tetrahedral and octahedral cation sites, respectively.

observed dramatic changes in relative PDF peak intensities originate from inverted-spinel-like electronic configurations.

Recapitulating the above PDF analysis, it is important to recognize the sensitive nature of the NPs, and especially those with spherical shape, in the local structure non-stoichiometry. Fe vacancies stabilize a tetragonally distorted local structure, inferring a relation to the large number of defects in the crystal volume, as implicated by the HRTEM-based analysis as well. Our results, albeit based on just two single-phase specimens, suggest enhanced tetragonality for spherical nanoparticle morphology.

Where the defects are located.—The question as to how structural vacancies relate to different cation lattice sites is now tackled by comparing the observed, normalized $G(r)$ patterns of the NPs against the bulk magnetite [Fig. 5(a)]. Two types of radial distance populations, represented by

the $G(r)$ peak intensity, are considered. (a) $\text{Fe}_{\text{Oh}} - \text{Fe}_{\text{Oh}}$ separations ($r \sim 3.0$ Å): When the single-phase NPs peak-intensity maximum is compared to that in the bulk stoichiometric Fe_3O_4 , a measure of the presence of Oh vacancies is witnessed. With ratios of about 0.8 and 0.9, for the S8 and C12 NPs, respectively, more Oh-Fe vacancies are supported in the nanospheres. For the larger NPs (S15), the enhanced $G(r)$ suggests an increased rock-salt type of phase in their volume. (b) $\text{Fe}_{\text{Oh}} - \text{Fe}_{\text{Td}}$ separations ($r \sim 3.5$ Å): The progressive diminution of the $G(r)$ peak intensity also advocates that the spherical nanoscale morphology (S8, S15) adopts noticeably more empty lattice sites than the cubic one (C12), conferring that their abundance is a shape-dependent phenomenon [10].

With the purpose of further evaluating if the vacancies have a site-specific preference, xPDF patterns were simulated, while the ratio of Fe-vacancy population at the Oh

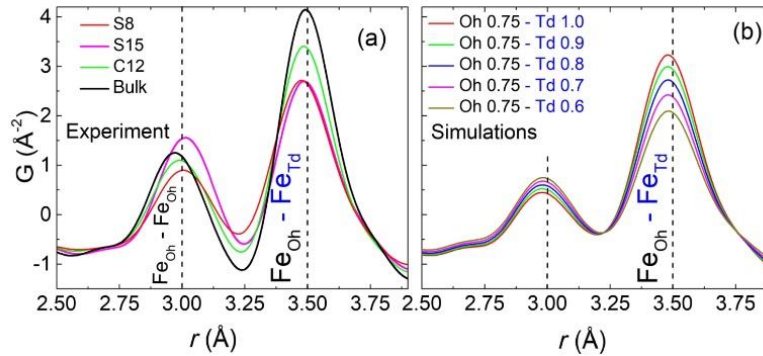


FIG. 5. (a) Adequately normalized, observed $G(r)$ patterns ($T = 80$ K) of the low- r region for all nanoparticle samples (single-phase, S8 and C12, and two-phase, S15) compared against the bulk magnetite and (b) the simulated xPDF patterns on the basis of the symmetry-lowering (tetragonal) atomic configuration. As a proof of concept, the optimally chosen set of models assumes a substoichiometric Oh Fe-site occupancy (η ; kept constant at 75%, an average occupation derived from refinements of the $G(r)$ data across the samples), while the Td Fe-site occupation level is varied in a stepwise manner ($60 < \eta < 100\%$). Vertical dashed lines mark the modification of the distribution of the $\text{Fe}_{\text{Oh}} - \text{Fe}_{\text{Oh}}$ ($r \sim 3.0$ Å) and $\text{Fe}_{\text{Oh}} - \text{Fe}_{\text{Td}}$ ($r \sim 3.5$ Å) separations from bulk to nanoscale samples.

and Td sites was varied. The trend is similar assuming either the symmetry-lowering model #3 [Fig. 5(b)] or the cubic spinel model #1 [Figs. S9(b) and S9(c); Sec. S9 [44]]. The progressive intensity diminution at $r \sim 3.5$ Å, when raw and simulated patterns are compared, corroborates with a significant volume of vacancies also at the Td Fe sites (about 10%–20%; Fig. S8 [44]), inferring a limited length of structural coherence [56]. This result is in contrast to bulk spinel samples where intrinsic Oh Fe vacancies mediate the structure and properties [57]. The significant content of vacancy distribution resolved by xPDF may infer emerging strains or stresses (Fig. S10 and Sec. S10 [44]), reminiscent of those in $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_3\text{O}_4$ nanocubes probed by single-particle local structure techniques [25,29].

Overall, the PDF indicates that during the self-passivation of wüstite, smaller NPs are single phase while larger ones attain a two-phase character. This size-mediated phase evolution is in agreement with the HRTEM findings, which also indicate that particles of spherical shape accommodate a larger number of defects in their volume [cf. xPDF refined Fe-site occupancy η —S8 $< \eta$ —S15 $< \eta$ —C12, i.e., $16.4(1) < 18.2(1) < 20.0(1)$, where $\eta = 24$ Fe atoms/unitcell of the bulk cubic spinel; Fig. S8 [44]]. In addition, the PDF uncovers the fact that in addition to vacancies commonly found at the Oh sites, Td-Fe is largely absent, fostering local tetragonal lattice distortions. These observations trigger questions about the impact of vacancies on the observed properties.

B. Nanometer scale effects on properties

I. Magnetic behavior

In view of the nanoparticles' deviation from perfect structural ordering, their magnetic behavior is evaluated

here because of its direct relevance to hyperthermia applications. A broad maximum in the dc magnetic susceptibility, $\chi(T)$, with an irreversibility between ZFC/FC curves [Figs. 6(a)–6(c); Fig. S11(a) [44]], marks a characteristic temperature T_B that separates the superparamagnetic state from the blocked state [5]. In addition, the $\chi(T)$ for the core@shell NPs [S15 [44]; Fig. 6(c)] points to a sudden drop due to the paramagnetic-to-AFM transition (T_N) in wüstite and a subtle anomaly resembling the Verwey transition (T_V) of bulk magnetite [30,35,36]. Furthermore, the evolutions of the hysteresis loop characteristics (Sec. S11, Table S5; Figs. S11(b) and S11(c) in Supplemental Material [44]) suggest that a process beyond the coherent reversal of M is involved. In this process, $M(H)$ experiments under field cooling [$H_{\text{cool}} = 50$ kOe; Figs. 6(d)–6(f), Figs. S12 and S13 [44]] support the development of a macroscopic, exchange-bias field (H_{EB}) resulting from interfacial interactions [16]. The quick rise of H_{EB} for the S15 NPs, against the single-phase S8 and C12 (Fig. 7, and Fig. S14, Sec. S14 [44]), implies competing exchange interactions due to different kinds of interfaces.

In addition, all the NPs present a discontinuous steplike variation of the magnetization near zero field [Figs. 6(d)–6(f), Fig. S13 [44]]. The two switching field distributions, marked by maxima in dM/dH , resemble the inhomogeneous magnetic behavior arising from coexisting magnetic components of contrasting H_C 's (e.g., of mixture of particle sizes [58] or compositions [59]). Here, though, the HRTEM study of the $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs confers their single-crystal character and narrow particle-size distribution (Fig. S1 [44]). However, xPDF resolves Fe-site vacancies [$V = (\eta - \text{S8} \text{ or } \eta - \text{S15} \text{ or } \eta - \text{C12}) : \eta$] is the

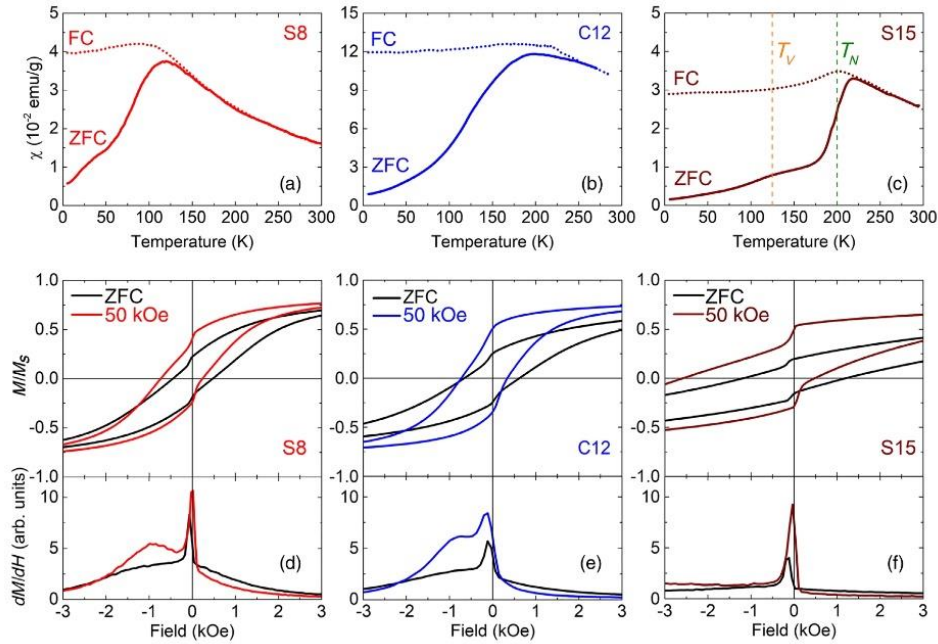


FIG. 6. The temperature evolution of the zero-field cooled (ZFC; solid lines) and field-cooled (FC; dotted lines) susceptibility curves for the single-phase S8 (a), C12 (b), and core@shell S15 (c) nanoparticles under a magnetic field of 50 Oe. The dashed vertical lines indicate the Verwey (T_V ; orange) and Néel (T_N ; green) related transition temperatures met in bulk, stoichiometric Fe_3O_4 and Fe_xO , respectively. The low-field part of the normalized hysteresis loops (M/M_S) at 5 K for the single-phase S8 (d), C12 (e), and the core@shell S15 (f) nanoparticles taken under zero- and field-cooled ($H_{\text{cool}} = 50$ kOe) protocols. The panels beneath the loops present the differential change (dM/dH) of the normalized, isothermal magnetization when it is switched from positive to negative saturation.

modeling-derived content per unit cell volume, $\eta = 24$ Fe atoms/cell of bulk cubic spinel], with $V-S8(33\%) > V-S15(25\%) > V-C12(17\%)$. The existence of these defects seems to establish a spatial variation of the composition at the local level that “turns on” the observed inhomogeneous magnetism.

2. Coupling of structural defects to magnetism

To shed light on how atomic-scale defects (e.g., Td Fe-lattice site vacancies and local tetragonal distortions) couple to magnetism, we utilize Monte Carlo (MC) simulations. For this purpose, our systems are approximated by a microscopic “core-surface” model [60,61], however, with random defects introduced in the nanoparticle structure. These defects were described as weakly coupled FM pairs of spins with strong anisotropy, inferred from the symmetry-lowering local structure (Sec. II A 2) of the NPs. Their soft FiM character [62] was chosen to resemble that of $V_4 - \text{Td}$ clusters of defect units [due to coalescence of four Fe_{Oh} vacancies (V) around an $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ interstitial] [Figs. 1(b) and 1(c)] [28] out of which spinel magnetite has been claimed to nucleate during the oxidative conversion of Fe_xO [63]. Assuming that the

fraction of the FM pairs of spins (pinning bonds) is a tunable particle parameter, associated with the xPDF-derived Fe vacancies, the evolution of (a) the low-field jump ($\Delta M/M_S$, estimates how many magnetic moments are switched) and (b) the exchange bias (H_{EB}) have been quantified (Fig. 8).

With the purpose of assessing the former, $\Delta M/M_S$, we note that the surface is large for the smaller nanoparticles, i.e., about 50% of the S8 and about 35% of the C12 specimens, and both may assume a two-phase magnetic nature. The $\Delta M/M_S$ changes may then be a manifestation of the character stemming from the exchange-coupled hard and soft ferromagnetic and ferrimagnetic phases in the two nanodomains [64]. As the number of pinning bonds (vacancy driven) increases in the main body of these NPs, MC calculations point to the fact that the defects’ strong random anisotropy leads to exchange randomness, rendering their two-phase magnetic nature more disordered. This result leads to less prominent $\Delta M/M_S$ changes in the hysteresis loops (Fig. 8). Considering the evaluation of the latter, we note that the defect-induced spin disorder within the corelike subdomains reduces the overall magnetization (Fig. S12 [44]) but supports extra pinning centers

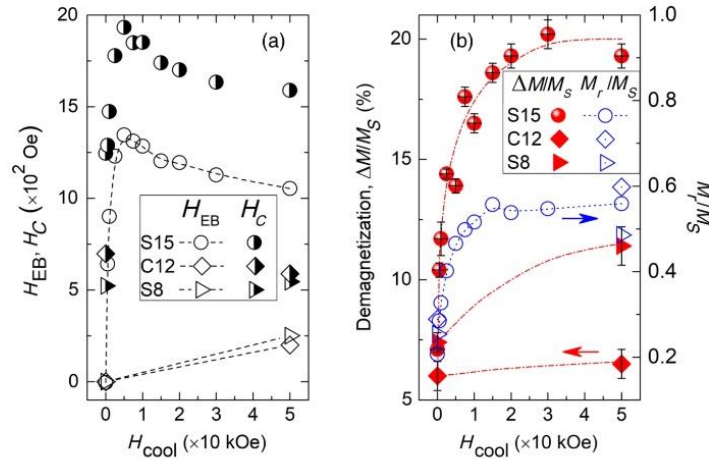


FIG. 7. The experimentally determined (a) exchange bias (H_{EB} ; open symbols) and coercive field (H_C ; half-filled symbols), as well as (b) low-field demagnetization ($\Delta M/M_S$; filled symbols, left y axis) and the ratio M_r/M_S (M_r , remanence; open symbols, right y axis) obtained at varying cooling-field strengths (H_{cool}). Symbol guide: circular, core-shell spherical nanoparticles (S15), triangular (S8), and diamond (C12) for single-phase spherical and cubic morphology nanoparticles. The lines are a guide to the eye.

that could foster a density of uncompensated interfacial spins, impeding easy coherent reversal [65] of the surrounding ferrimagnetic moments (Fig. S13 [44]). In line with this case are the MC simulations, which indicate that in small S8 and C12 NPs without defects, exchange bias is absent, but when the perturbation of the periodic potential of the iron coordination by lattice defects is enabled, the

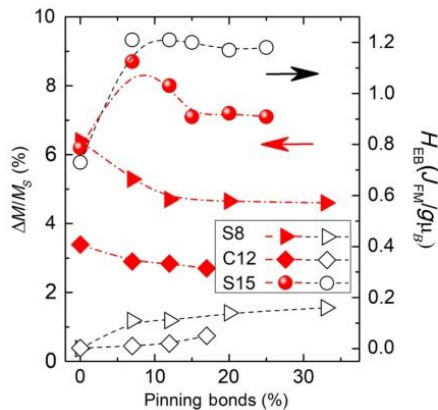


FIG. 8. Monte Carlo calculations ($H_{cool} = 5 J_{FM}/g\mu_B$) of the effect of pinning bonds (vacancy-driven) on the low-field magnetic-moment switching ($\Delta M/M_S$; filled symbols, left y axis) and the exchange bias (H_{EB} ; open symbols, right y axis) of self-passivated $Fe_xO - Fe_3O_4$ nanocrystals with different morphologies. Symbol guide: circular, core-shell spherical nanoparticles (S15), triangular (S8), and diamond (C12) for single-phase spherical and cubic-shape nanoparticles.

increasing number of pinning bonds in the core results in net exchange bias (Fig. 8).

The behavior is depicted in the magnetic-moment snapshots of defected [Figs. 9(a)–9(c)] versus defect-free [Figs. 9(d)–9(f)] NPs. While for nondefected NPs the soft anisotropic core follows the applied field reversal, the existence of defects generates localized antiparallel spin components, which couple to neighboring ferrimagnetic spins at the atomic-scale interface and promote the canting of the core towards the xy plane (snapshots of the spin ensemble under a full M-H loop are compiled in Fig. S15, while the mean moment orientation is shown in Fig. S16 [44]). In this way, the nanospheres' more defected internal structure generates adequate conditions that endorse exchange coupling so that $H_{EB} - S8 > H_{EB} - C12$ (while $H_C - S8 < H_C - C12$, due to differences in the NPs' magnetic volumes). As magnetization states at the different kinds of interfaces are adjusted by H_{cool} , for a matter of consistency, it is worth pointing out that MC simulations (Fig. S17 [44]) reproduce fairly well the experimental (Fig. 7) evolution of the hysteresis loop parameters (H_{EB} , H_C , $\Delta M/M_S$) even for the larger S15 NPs (Sec. S17 [44]).

The defect-rich NPs discussed here broaden the picture that growth-approach-mediated, subtle, structural microscopic factors [24,33,66] foster local-scale anisotropy that facilitates exchange bias in otherwise phase-pure, monocrystalline NCs.

3. Defect-driven magnetic heating

The observed evolutions may be related to structural and morphological variations between NPs exhibiting differences in size, surface anisotropy, and exchange

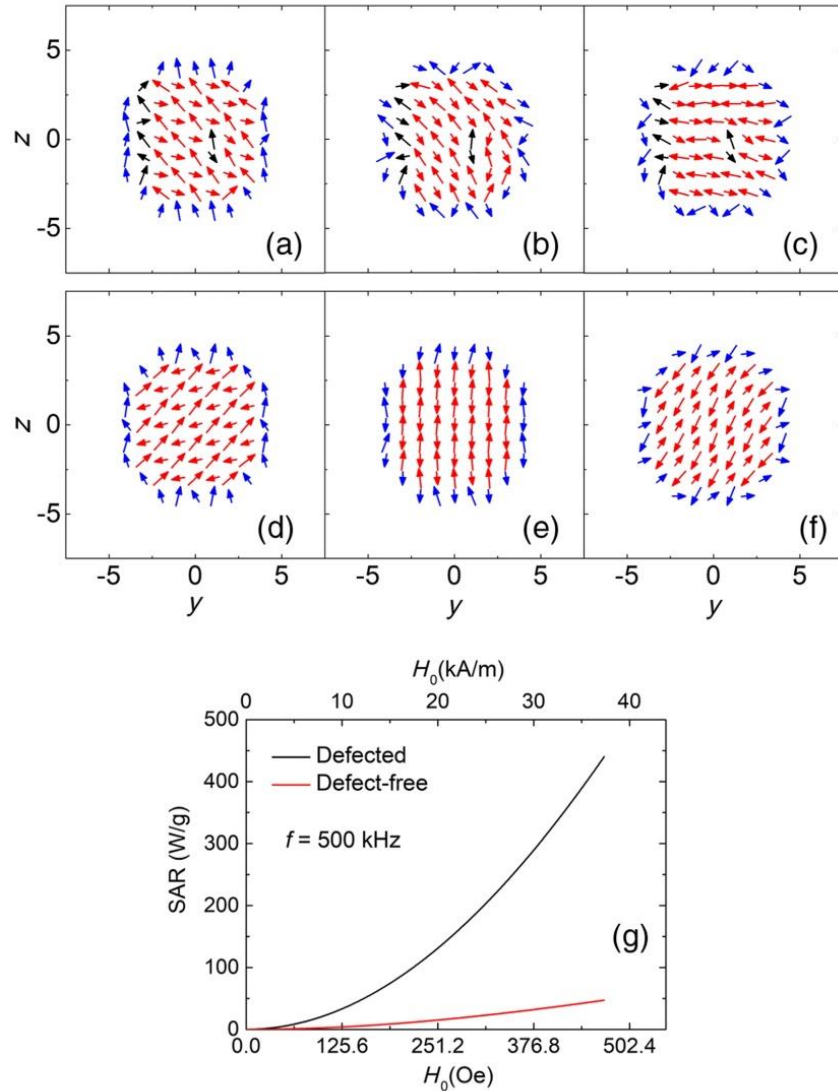


FIG. 9. MC simulation of the $M - H$ loops made after field-cooling ($H_{\text{cool}} = 5 J_{\text{FM}}/g\mu_B$) and by assuming an upper maximum fraction of pinning bonds, as this was identified by the xPDF refinements. Snapshots of the spin ensemble during $M - H$ loop calculation for a small ferrimagnetic spherical nanoparticle of $R = 5$ lattice constants: (a)–(c) a fully oxidized, defected nanocrystal (S8), and (d)–(f) a defect-free case, assuming a core-surface type of MC model. Spin configurations are shown in the zy plane ($x = -1$) for positive-field ($H = +8 J_{\text{FM}}/g\mu_B$) magnetization saturation and after field reversal ($H = -0.2 J_{\text{FM}}/g\mu_B$, $H = -2.0 J_{\text{FM}}/g\mu_B$) towards negative saturation. The arrow color coding is as follows: core (red), surface (blue), and defects (black) magnetic moments. (g) Specific absorption rate (SAR) of small defected (S8) versus defect-free nanoparticles on the basis of susceptibility losses (ac field amplitude, H_0 and $f = 500 \text{ kHz}$), calculated according to the linear response theory of a modified Néel-Brown relaxation Monte Carlo model.

anisotropy. Ferrite nanocrystals, in magnetically mediated biomedical applications, draw their versatility from the critical particle size (about 20 nm) [39], a factor that varies with the magnetic anisotropy [41]. In the present work, we have demonstrated that surface atoms can respond differently than the core ones, a prominent effect for the smaller fully oxidized derivatives (≤ 12 nm) of the $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ NCs. Although defect elimination during synthesis can yield nanomagnetic agents (≥ 20 nm) with enhanced, concurrent diagnostic imaging and thermo-responsive performances [34], structural defects at subcritical particle sizes appear to offer a different exploitable pathway, compatible with the biological limits (e.g., set by toxicity and patient discomfort) [67]. Here, vacancies in self-passivated iron oxides of subcritical size (≤ 12 nm) act as pinning centers that favor the competition of exchange interactions, thus fostering local anisotropy enhancement. Benefits from the NPs' extended anisotropic properties may raise their application potential—for example, to afford heat generation beyond the bare susceptibility losses (Néel-Brown relaxation) mediated by finite-size effects alone (Sec. S18 [44]). [40].

The MC simulations support the fact that for small defected NPs (S8), where the effective anisotropy increases 5 times compared to the defect-free ones, the heat dissipation (specific absorption rate=SAR) is raised almost tenfold, i.e., about 450 W/g vs about 50 W/g, at 500 kHz under 37.3 kA/m [Fig. 9(g)]. For comparison, it is worth noting that, experimentally, defect-free 9-nm Fe_3O_4 NPs exhibit a SAR of 152 W/g [14]. It can be envisaged then that nanoparticle self-passivation leads to adequate perturbation of the periodic potential of the iron coordination by vacant lattice sites that, in turn, tweak the core-to-surface magnetic anisotropy ratio. Whether this might be an avenue to boost the thermal energy transfer at subcritical particle sizes (≤ 10 nm) by synergistic relaxation processes warrants further exploration. Even in the absence of extended buried AFM/FM interfaces [14], where beneficial exchange parameters attain efficient heat sources, smaller heterogeneous nanocrystals (S8, C12) may be uncovered as useful heat-therapeutic agents.

III. CONCLUSIONS

The self-passivation of nanoscale wüstite (Fe_xO) has been investigated as a testing ground to explore the consequences of thermodynamically unstable interfaces formed during the nucleation and growth of nanostructured iron oxides. As conventional oxidation evolves, grown component phases give rise to single-crystal nanoscale entities with subdomain $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ interfacial connectivity. However, when the synthesis parameters are varied to attain smaller-size nanocrystals (≤ 12 nm), a spinel-like phase is nucleated alone. The compositional and structural complexity of these iron-oxide nanostructures is witnessed by single-particle transmission electron

microscopy and complementary, phase-specific structural information, attained from a large ensemble by high-energy synchrotron, x-ray total scattering experiments. These experiments uncover the fact that defects (with a significant volume residing at tetrahedral Fe sites) alleviate a surprising tetragonal lattice compression in the spinel-like phases. The defects entail structural vacancies with an increased number density when the nanoscale morphology changes from cubic to spherical and the particle size shrinks. Moreover, magnetometry and Monte Carlo calculations show that the nanostructures' heterogeneous character is demonstrated by a core-surface type of spin configuration that favors two switching field distributions. Larger core@shell $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ nanocrystals support exchange bias due to the coupling across a common interface of spatially extended subdomains of AFM and FiM nature. Exchange bias is unexpectedly evident, though much reduced, in smaller-size (≤ 12 nm), fully oxidized particles, due to the existence of the defected internal structure that generates localized antiparallel spin components and uncompensated spin density at atomic-scale interfaces. The latter, in line with the noncubic local symmetry of the nucleated spinel phases, expresses the influence of local anisotropy fields, which apparently deviate from the easy-axis symmetry met in common iron oxides, favoring canting into the xy plane. The results corroborate that size-dependent evolution of the metal-cation valence state produces pinning defects that promote the competition of the exchange interactions at subcritical sizes (< 20 nm). The concept raised here points to the fact that atomic-scale defect control in small particles (~ 10 nm), typically hampered by the superparamagnetic limit, may act in favor of anisotropic properties for improved magnetism-engineered functionalities (cf. heating agents and thermoresponsive cellular processes).

IV. METHODS

A. Materials

All reagents were used as received without further purification. Oleic acid (technical grade, 90%), absolute ethanol ($\geq 98\%$), octadecene (technical grade, 90%), hexane (ACS reagent, $\geq 99\%$), and sodium oleate powder (82%) were purchased from Sigma Aldrich. Iron (III) chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS Reagent) was purchased from Merck. Iron (III) acetylacetonate was purchased from Alfa Aesar, and oleylamine 80%–90% was purchased from Acros Organics.

B. Syntheses protocols

Colloidal syntheses were carried out in 100-mL round-bottom three-neck flasks connected via a reflux condenser to a standard Schlenk line setup, equipped with immersion temperature probes and digitally controlled heating mantles. The reactants were stored under anaerobic conditions

in an Ar-filled glovebox (MBRAUN, UNILab), containing less than 1 ppm O_2 and H_2O .

A gas mixture of 5% H_2 /Ar has been used as a protective/reductive atmosphere. The reductive atmosphere can help us to maintain the Fe_xO (wüstite) phase instead of the oxidized Fe_3O_4 (magnetite) and/or $\gamma - Fe_2O_3$ (maghemite) forms. Previous studies have shown that Fe_xO crystallites formed under these synthetic conditions become rapidly oxidized after removing the reducing agent and exposing them to ambient air [68]. Very small particles tend to be fully oxidized to the spinel structure. A minimum diameter over about 13 nm is needed for the nanoparticle to maintain its core@shell structure.

1. Preparation of iron oleate precursor

Iron (III)-oleate was prepared before each nanoparticle synthesis and subsequently used as an iron precursor. Special care was taken to protect it from the light. The metal oleate precursor was formed by the decomposition of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in the presence of sodium oleate at 60 °C, based on a slightly modified literature protocol [69]. Here, 16 mmol of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salt and 48 mmol of sodium oleate were dissolved in a mixture of solvents in a round bottom flask, and 56 mL hexane, 32 mL ethanol, and 24 mL distilled water were used as solvents. The mixture was heated to 60–65 °C under Ar atmosphere for 4 hours and then left to cool down to room temperature. The organic phase containing the metal oleate complex was separated from the aqueous phase using a separatory funnel and then washed with about 30 mL distilled water and separated again. This process was repeated 4 times, and at the end, the metal-organic complex was dried under stirring and mild heating for several hours, resulting in a viscous dark-red oleate. The final product was stored in a dark place to protect it from light. Some mild heating to ensure its fluidness may be needed just before its use for each nanoparticle synthesis. The successful fabrication of the ferric oleate complex has been identified by the FTIR data (Fig. S19 [44]) [70].

2. Synthesis of iron-oxide nanoparticles

The NPs were synthesized by employing modified literature protocols [18,35,70,71] aiming to produce the wüstite type of oxide ($Fe_{1-x}O$). In a typical synthesis, 2–7 mmol of iron oleate were dissolved in octadecene in a flask under a reductive atmosphere. Oleic acid was used as a surfactant and protective ligand, in a proportion 1:2 with respect to the iron precursor. The amounts of reactants were tuned so that a final Fe-oleate molar ratio of 0.2 mol/kg solution was achieved. The synthesis protocol includes three major steps. First, a degassing step at 100 °C for 60 min under vacuum is required for the complete removal of any water and oxygen residues. Then, the mixture is heated to 220 °C, with a heating rate of about 10 °C · min⁻¹. At this temperature, which lasts for 60 min,

the so-called nucleation step allows for the crystal seeds [92] to be generated for the successive formation of the NCs. At the final stage, the mixture is heated to 320 °C, where the nanocrystals' growth takes place. At the end of the synthesis, the colloidal mixture was left to cool down at room temperature, and the NCs were precipitated upon ethanol addition. They were separated by centrifugation at 6000 rpm for 5 min, redispersed in hexane, and then centrifuged once more after adding ethanol in a 1:1 ratio with respect to the hexane. The process was repeated two more times at a centrifugation speed of 1000 rpm. The addition of sodium oleate proved to promote the formation of cubic NPs, as proposed in earlier studies [71]. We found that a metal-precursor-to-sodium-oleate ratio of 8:1 to 5:1 is adequate enough to realize such a shape transformation. Minor variations in this two-step heating protocol allow the tuning of the particles' size and the control of their size distribution [18,72]. The protocol gives rise to NPs with diameters up to 20 nm, with size control attained by modifying the growth time ($40 < t < 90$ min) at the final stage. An extended stay here produces even larger NPs, but beyond 60 min, smaller-size particles are afforded, likely due to a ripening mechanism. Four iron-oxide colloidal nanostructures, with varying size and morphological features (see above), S8, C12, S15, C18 (S: spherical, C: cubic), were finally grown and stored as colloidal dispersions in about 4 mL hexane in septa-sealed vials.

C. Characterization techniques

1. High resolution transmission electron microscopy

Low-magnification and HRTEM images were recorded, using a LaB₆ JEOL 2100 electron microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV. All the images were recorded by the Gatan ORIUSTM SC 1000 CCD camera. For the purposes of the TEM analysis, a drop of a diluted colloidal nanoparticle solution was deposited onto a carbon-coated copper TEM grid, and then the hexane was allowed to evaporate. In order to estimate the average size, statistical analysis was carried out on several low-magnification TEM images, with the help of the dedicated software ImageJ [73]. The structural features of the nanoparticles were studied by two-dimensional (2D) FFT images acquired and analyzed by ImageJ.

With the purpose to highlight the defect structure of the nanoparticles, we employed the geometric phase analysis (GPA) method of Hÿtch *et al.* [43]. The HRTEM images were Fourier transformed, and a region around one of the {220} peaks was selected with a circular window. This diffraction pattern was recentered and inverse Fourier transformed to provide a real-space image whose phase [Figs. 2(m)—2(p)] represents the projection (onto the {220} reflection chosen) of the lattice shift of that particular region of the crystal relative to the average lattice. The single-colored regions are internally

homogeneous, showing no obvious internal distortions, but have different phase shifts from their neighbors.

2. X-ray pair distribution function

X-ray synchrotron-based PDF data were acquired at the 28-ID-2 beamline of the National Synchrotron Light Source II, Brookhaven National Laboratory. Each nanoparticle powder was encapsulated in a $\varnothing 1.0$ mm kapton capillary, sealed at both ends with epoxy glue. The 28-ID-2 in PDF mode used a Perkin-Elmer 2D image plate detector for fast data acquisition but of relatively modest Q space resolution, which, in turn, limits the PDF field of view in r space. Data were collected between $80 < T < 400$ K, making use of the beamline's liquid nitrogen cryostream (Oxford Cryosystems 700), with incident x-ray energy of 68 keV. Bulk magnetite powder (Fe_3O_4) was utilized as a reference.

The atomic PDF [39] gives information about the number of atoms in a spherical shell of unit thickness at a distance r from a reference atom and is defined as

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (1)$$

where ρ_0 is the average number density, $\rho(r)$ is the atomic pair density, and r represents radial distance. The raw 2D experimental data are then converted to 1D patterns of intensity versus momentum transfer, $Q (= 4\pi \sin\theta/\lambda)$, which are further reduced and corrected using standard protocols, and then finally Fourier transformed to obtain $G(r)$:

$$G(r) = (2/\pi) \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ. \quad (2)$$

$S(Q)$ is the properly corrected and normalized powder diffraction intensity measured from Q_{\min} to Q_{\max} . The experimental PDF, $G(r)$, can subsequently be modeled by calculating the following quantity directly from a presumed structural model:

$$G(r) = \left[\frac{1}{r} \sum_{ij} \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0. \quad (3)$$

Here, f stands for the x-ray atomic form factors evaluated at $Q = 0$, r_{ij} is the distance separating the i th and j th atoms, and the sums are over all the atoms in the sample. In the 28-ID-2 experiments, elemental Ni powder was measured as the standard to determine parameters, such as Q_{damp} and Q_{broad} , to account for the instrument resolution effects. Experimental PDFs, based on modest Q space resolution and $Q_{\text{max}} = 25 \text{ \AA}^{-1}$ raw powder diffraction data, were fitted with structural models using the PDFgui [74] software suite.

3. Magnetic measurements

The magnetic characterization was conducted using a vibrating sample magnetometer (VSM, Oxford Instruments, Maglab 9T), operating at a vibration frequency of 55 Hz. The measurements of the temperature-dependent magnetization, $M(T)$, were carried out at 50 Oe at a fixed temperature rate of 1 K min^{-1} after either zero-field cooling (ZFC) or field cooling (FC) in 50 Oe from 300 K to 5 K. Selected $M(T)$ measurements were also carried out at a different applied field (100 Oe). Hysteresis loops, $M(H)$, were obtained at room temperature and at 5 K by sweeping the applied field from +50 kOe to -50 kOe and back to +50 kOe after cooling the sample from 300 K to 5 K under ZFC or an applied field $0 < H_{\text{cool}} \leq 50 \text{ kOe}$ (FC). In the FC procedure, once the measuring temperature was reached, the field was increased from H_{cool} to $H = 50 \text{ kOe}$, and the measurement of the loop was pursued. Because of a small remnant field, common in superconducting magnets, the values of the coercive field (Table S5 in Supplemental Material [44]) have been corrected, as [magnetometer reported field] + [field error] = [real magnetic field at the sample]. The offset error in the magnetic field (max 60 Oe) was estimated through the "field error vs charge field" calibration chart of the magnetometer. Although such an amendment does not propagate to the extracted exchange-bias values, it has been taken into account in the low-field demagnetization ($\Delta M/M_S$) and the ratio of remanence against saturation (M_r/M_S) (Fig. 7). In addition, when data are recorded under a magnetic field sweep, a synchronization error of the measuring electronics can be observed if high sweeping rates, larger than 200 Oe/s, are chosen. To avoid this artifact, we evaluated $M(H)$ loops collected at step mode versus sweeping, at various rates, and found that a sweeping rate of 30 Oe/s provides adequate conditions to minimize the error propagation in the measurements.

While precautions were taken to maintain the integrity of the samples, their spontaneous chemical evolution led us to exclude one specimen (C18) from the in-depth discussion where magnetism and structural properties are correlated (Sec. II B). This is because, while TEM structural investigations were pursued soon after the sample growth, neither xPDF nor magnetic characterizations were readily available (due to remote facility timeline access restrictions) near the initial lifetime of the samples. So, while four iron-oxide colloidal nanostructures were grown initially, their self-passivation into $\text{Fe}_x\text{O} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocrystals led us to discuss magnetic data (Fig. S11 [44]) only for three samples (i.e., S8, C12, S15), which allowed a coherent picture of their structure-property relations to be attained.

D. Monte Carlo simulations

The simulations approximate the NPs by a microscopic "core-surface" model [60,61]. Three nanoparticle model

systems were considered, with somewhat different morphological features, as these were probed experimentally in the S8, C12, and S15 specimens. The spins in the NPs were assumed to interact with nearest-neighbor Heisenberg

exchange interaction, and at each crystal site, they experience a uniaxial anisotropy [35,75,76]. Under an external magnetic field, the energy of the system is calculated as

$$E = -J_{\text{core}} \sum_{i,j \in \text{core}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{\text{shell}} \sum_{i,j \in \text{shell}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{\text{IF}} \sum_{i \in \text{core}, j \in \text{shell}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_{i \in \text{core}} \sum_{i \in \text{core}} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - K_{i \in \text{shell}} \sum_{i \in \text{shell}} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - \vec{H} \sum_i \vec{S}_i. \quad (4)$$

Here, \vec{S}_i is the atomic spin at site i , and \hat{e}_i is the unit vector in the direction of the easy axis at site i . The first, second, and third terms give the exchange interaction between spins in the AFM core, in the FiM shell, and at the interface between the core and the shell, respectively. The interface includes the last layer of the AFM core and the first layer of the FiM shell. The fourth and fifth terms give the anisotropy energy of the AFM core, K_C , and that of the FiM shell, K_{shell} , correspondingly; the last term is the Zeeman energy.

Parameters were chosen (Sec. S20 in Supplemental Material [44]) after careful analysis of the experimental magnetic behavior, and MC simulations were implemented with the Metropolis algorithm [77]. The hysteresis loops $M(H)$ were calculated upon a field-cooling procedure, starting at a temperature $T = 3.0 J_{\text{FM}}/k_B$ and down to $T_f = 0.01 J_{\text{FM}}/k_B$, at a constant rate under a static magnetic field H_{cool} , directed along the z axis. The hysteresis loop shift on the field axis gave us an estimate of the exchange field, $H_{\text{EB}} = -(H_{\text{right}} + H_{\text{left}})/2$. The coercive field was defined as $H_C = (H_{\text{right}} - H_{\text{left}})/2$. Note that H_{right} and H_{left} are the points where the loop intersects the field axis. The fields H , H_C , and H_{EB} are given in dimensionless units of $J_{\text{FM}}/g\mu_B$, the temperature T in units J_{FM}/k_B , and the anisotropy coupling constants K in units of J_{FM} . In this work, 10^4 MC steps per spin (MCSS) were used at each field step for the hysteresis loops, and the results were averaged over 60 different samples (namely, random numbers).

ACKNOWLEDGMENTS

This research used the beamline 28-ID-2 of the National Synchrotron Light Source II, a U.S. Department of Energy (DOE) User Facility operated by Brookhaven National Laboratory (BNL). Work in the Condensed Matter Physics and Materials Science Department at BNL was supported by the DOE Office of Basic Energy Sciences. Both activities were supported by the DOE Office of Science under Contract No. DE-SC0012704. We acknowledge partial support of this work by the project “National Research Infrastructure on Nanotechnology, Advanced Materials and Micro/Nanoelectronics” (MIS 5002772),

which is implemented under the “Action for the Strategic Development on the Research and Technological Sector,” funded by the Operational Programme “Competitiveness, Entrepreneurship and Innovation” (National Strategic Reference Framework, GR/Hellenic Republic-NSRF 2014-2020) and co-financed by Greece and the European Union (European Regional Development Fund). A.L. thanks the Fulbright Foundation—Greece for support to conduct research at the Brookhaven National Laboratory, USA.

- [1] C. Gleitzer and J. B. Goodenough, *Mixed-Valence Iron Oxides*, in *Cation Ordering and Electron Transfer. Structure and Bonding*, Vol. 61 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1985), pp. 1–76.
- [2] P. Tartaj, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, and C. J. Serna, *The Iron Oxides Strike Back: From Biomedical Applications to Energy Storage Devices and Photoelectrochemical Water Splitting*, *Adv. Mater.* **23**, 5243 (2011).
- [3] E. A. Dobisz, Z. Z. Bandic, T. W. Wu, and T. Albrecht, *Patterned Media: Nanofabrication Challenges of Future Disk Drives*, *Proc. IEEE* **96**, 1836 (2008).
- [4] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, *Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine*, *J. Phys. D* **36**, R167 (2003).
- [5] G. C. Papaefthymiou, *Nanoparticle Magnetism*, *Nano Today* **4**, 438 (2009).
- [6] D. Yoo, J.-H. Lee, T.-H. Shin, and J. Cheon, *Theranostic Magnetic Nanoparticles*, *Acc. Chem. Res.* **44**, 863 (2011).
- [7] D. Yoo, H. Jeong, S.-H. Noh, J.-H. Lee, and J. Cheon, *Magnetically Triggered Dual Functional Nanoparticles for Resistance-Free Apoptotic Hyperthermia*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **52**, 13047 (2013).
- [8] R. E. Rosensweig, *Heating Magnetic Fluid with Alternating Magnetic Field*, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002).
- [9] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri, and F. Gazeau, *Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2628 (2007).
- [10] S. Noh, W. Na, J. Jang, J.-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, and J. Cheon, *Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis*, *Nano Lett.* **12**, 3716 (2012).

- [11] A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller, and M. E. McHenry, *Evaluation of Iron-Cobalt/Ferrite Core-Shell Nanoparticles for Cancer Thermotherapy*, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A307 (2008).
- [12] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Kelsen, P. F. Fazzini, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, and B. Chaudret, *A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties*, *Nano Lett.* **12**, 4722 (2012).
- [13] J. Kolosnjaj-Tabi, L. Lartigue, Y. Javed, N. Luciani, T. Pellegrino, C. Wilhelm, D. Alloyeau, and F. Gazeau, *Biotransformations of Magnetic Nanoparticles in the Body*, *Nano Today* **11**, 280 (2016).
- [14] J.-H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. H. Moon, S. Noh, J. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, *Exchange-Coupled Magnetic Nanoparticles for Efficient Heat Induction*, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 418 (2011).
- [15] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogués, *Applications of Exchange Coupled Bi-magnetic Hard/Soft and Soft/Hard Magnetic Core/Shell Nanoparticles*, *Phys. Rep.* **553**, 1 (2015).
- [16] J. Nogués and I. K. Schuller, *Exchange Bias*, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [17] M. Vasilakaki, C. Binns, and K. N. Trohidou, *Susceptibility Losses in Heating of Magnetic Core/Shell Nanoparticles for Hyperthermia: A Monte Carlo Study of Shape and Size Effects*, *Nanoscale* **7**, 7753 (2015).
- [18] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, *Ultra-Large-Scale Syntheses of Monodisperse Nanocrystals*, *Nat. Mater.* **3**, 891 (2004).
- [19] L. Qiao, Z. Fu, J. Li, J. Ghosen, M. Zeng, J. Stebbins, P. N. Prasad, and M. T. Swihart, *Standardizing Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetite (Fe₃O₄) Nanocrystals by Identifying and Exploiting Effects of Organic Impurities*, *ACS Nano* **11**, 6370 (2017).
- [20] A. Kostopoulou, F. Thétiot, I. Tsiaoussis, M. Androulidaki, P. D. Cozzoli, and A. Lappas, *Colloidal Anisotropic ZnO-Fe@Fe_xO_y Nanoarchitectures with Interface-Mediated Exchange-Bias and Band-Edge Ultraviolet Fluorescence*, *Chem. Mater.* **24**, 2722 (2012).
- [21] E. Lima, E. L. Winkler, D. Tobia, H. E. Troiani, R. D. Zysler, E. Agostinelli, and D. Fiorani, *Bimagnetic CoO Core/CoFe₂O₄ Shell Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties*, *Chem. Mater.* **24**, 512 (2012).
- [22] H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, and J. P. Liu, *Tailoring Magnetic Properties of Core/Shell Nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 792 (2004).
- [23] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, and S. P. O'Brien, *Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14583 (2004).
- [24] M. Levy, A. Quarta, A. Espinosa, A. Figuerola, C. Wilhelm, M. García-Hernández, A. Genovese, A. Falqui, D. Alloyeau, R. Buonsanti *et al.*, *Correlating Magneto-Structural Properties to Hyperthermia Performance of Highly Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Seeded-Growth Route*, *Chem. Mater.* **23**, 4170 (2011).
- [25] E. Wetterskog, C.-W. Tai, J. Grins, L. Bergström, and G. Salazar-Alvarez, *Anomalous Magnetic Properties of Nanoparticles Arising from Defect Structures: Topotaxial Oxidation of Fe_{1-x}O/Fe_{3-δ}O₄ Core/Shell Nanocubes to Single-Phase Particles*, *ACS Nano* **7**, 7132 (2013).
- [26] A. Walter, C. Billotey, A. Garofalo, C. Ulhaq-Bouillet, C. Lefèvre, J. Taleb, S. Laurent, L. V. Elst, R. N. Muller, L. Lartigue *et al.*, *Mastering the Shape and Composition of Dendronized Iron Oxide Nanoparticles To Tailor Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia*, *Chem. Mater.* **26**, 5252 (2014).
- [27] C. A. McCammon and L. Liu, *The Effects of Pressure and Temperature on Nonstoichiometric Wüstite, Fe_xO: The Iron-Rich Phase Boundary*, *Phys. Chem. Miner.* **10**, 106 (1984).
- [28] C. R. A. Catlow and B. E. F. Fender, *Calculations of Defect Clustering in Fe_{1-x}O*, *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, 3267 (1975).
- [29] B. P. Pichon, O. Gerber, C. Lefevre, I. Florea, S. Fleutot, W. Baaziz, M. Pauly, M. Ohlmann, C. Ulhaq, O. Ersen *et al.*, *Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles*, *Chem. Mater.* **23**, 2886 (2011).
- [30] X. Sun, N. F. Huls, A. Sigdel, and S. Sun, *Tuning Exchange Bias in Core/Shell FeO/Fe₃O₄ Nanoparticles*, *Nano Lett.* **12**, 246 (2012).
- [31] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz, *Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe₃O₄ Films*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5162 (1997).
- [32] K. P. McKenna, F. Hofer, D. Gilks, V. K. Lazarov, C. Chen, Z. Wang, and Y. Ikuhara, *Atomic-Scale Structure and Properties of Highly Stable Antiphase Boundary Defects in Fe₃O₄*, *Nat. Commun.* **5**, 5740 (2014).
- [33] Z. Nedelkoski, D. Kepaptsoglou, L. Lari, T. Wen, R. A. Booth, S. D. Oberdick, P. L. Galindo, Q. M. Ramasse, R. F. L. Evans, S. Majetich *et al.*, *Origin of Reduced Magnetization and Domain Formation in Small Magnetite Nanoparticles*, *Sci. Rep.* **7**, 45997 (2017).
- [34] R. Chen, M. G. Christiansen, A. Sourakov, A. Mohr, Y. Matsumoto, S. Okada, A. Jasanoff, and P. Anikeeva, *High-Performance Ferrite Nanoparticles through Nonaqueous Redox Phase Tuning*, *Nano Lett.* **16**, 1345 (2016).
- [35] H. Khurshid, W. Li, S. Chandra, M.-H. Phan, G. C. Hadjipanayis, P. Mukherjee, and H. Srikanth, *Mechanism and Controlled Growth of Shape and Size Variant Core/Shell FeO/Fe₃O₄ Nanoparticles*, *Nanoscale* **5**, 7942 (2013).
- [36] M. Estrader, A. López-Ortega, I. V. Golosovsky, S. Estradé, A. G. Roca, G. Salazar-Alvarez, L. López-Conesa, D. Tobia, E. Winkler, J. D. Ardisson *et al.*, *Origin of the Large Dispersion of Magnetic Properties in Nanostructured Oxides: Fe_xO/Fe₃O₄ Nanoparticles as a Case Study*, *Nanoscale* **7**, 3002 (2015).
- [37] P. Tancredi, P. C. R. Rojas, O. Moscoso-Londoño, U. Wolff, V. Neu, C. Damm, B. Rellinghaus, M. Knobel, and L. M. Socolovsky, *Synthesis Process, Size and Composition Effects of Spherical Fe₃O₄ and FeO@Fe₃O₄ Core/Shell Nanoparticles*, *New J. Chem.* **41**, 15033 (2017).

- [38] S. J. L. Billinge and I. Levin, *The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale*, Science **316**, 561 (2007).
- [39] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Elsevier, Oxford, UK, 2003), 1st ed., Vol. 7.
- [40] G. Vallej-Fernandez, O. Whear, A. G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, and K. O'Grady, *Mechanisms of Hyperthermia in Magnetic Nanoparticles*, J. Phys. D **46**, 312001 (2013).
- [41] R. Hergt, S. Dutz, and M. Zeisberger, *Validity Limits of the Néel Relaxation Model of Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia*, Nanotechnology **21**, 015706 (2010).
- [42] R. M. Hazen and R. Jeanloz, *Wüstite (Fe_{1-x}O): A Review of Its Defect Structure and Physical Properties*, Rev. Geophys. **22**, 37 (1984).
- [43] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Pénisson, *Measurement of the Displacement Field of Dislocations to 0.03 Å by Electron Microscopy*, Nature (London) **423**, 270 (2003).
- [44] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevX.9.041044> for detailed comparison of different size and shape nanocrystals, including refinement of their structural parameters, together with experimental data and theoretical results quantifying their nanomagnetism.
- [45] W. H. Bragg, XXX. *The Structure of the Spinel Group of Crystals*, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. **30**, 305 (1915).
- [46] M. S. Senn, J. P. Wright, and J. P. Attfield, *Charge Order and Three-Site Distortions in the Verwey Structure of Magnetite*, Nature (London) **481**, 173 (2012).
- [47] G. Ferguson and M. Hass, *Magnetic Structure and Vacancy Distribution in γ -Fe₂O₃ by Neutron Diffraction*, Phys. Rev. **112**, 1130 (1958).
- [48] R. J. Armstrong, A. H. Morrish, and G. A. Sawatzky, *Mössbauer Study of Ferric Ions in the Tetrahedral and Octahedral Sites of a Spinel*, Phys. Lett. **23**, 414 (1966).
- [49] A. Tomas, P. Laruelle, J. L. Dormann, and M. Nogues, *Affinement de la structure des formes ordonnée et désordonnée de l'octaoxopentaferrate de lithium, LiFe₅O₈*, Acta Crystallogr. C **39**, 1615 (1983).
- [50] S. J. Marin, M. O'Keeffe, and D. E. Partin, *Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinels: LiFe₅O₈, LiZnNbO₄, and Zn₂TiO₄*, J. Solid State Chem. **113**, 413 (1994).
- [51] G. W. Van Oosterhout and C. J. M. Rooijmans, *A New Superstructure in Gamma-Ferric Oxide*, Nature (London) **181**, 44 (1958).
- [52] C. Greaves, *A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in γ -Fe₂O₃*, J. Solid State Chem. **49**, 325 (1983).
- [53] S. Yang and X. Ren, *Noncubic Crystallographic Symmetry of a Cubic Ferromagnet: Simultaneous Structural Change at the Ferromagnetic Transition*, Phys. Rev. B **77**, 014407 (2008).
- [54] H. Y. Huang, Z. Y. Chen, R.-P. Wang, F. M. F. de Groot, W. B. Wu, J. Okamoto, A. Chainani, A. Singh, Z.-Y. Li, J.-S. Zhou *et al.*, *Jahn-Teller Distortion Driven Magnetic Polarons in Magnetite*, Nat. Commun. **8**, 15929 (2017).
- [55] B. Antic, M. Perovic, A. Kremenovic, J. Blanus, V. Spasojevic, P. Vulic, L. Bessais, and E. S. Bozin, *An Integrated Study of Thermal Treatment Effects on the Microstructure and Magnetic Properties of Zn-Ferrite Nanoparticles*, J. Phys. Condens. Matter **25**, 086001 (2013).
- [56] V. Petkov, P. D. Cozzoli, R. Buonsanti, R. Cingolani, and Y. Ren, *Size, Shape, and Internal Atomic Ordering of Nanocrystals by Atomic Pair Distribution Functions: A Comparative Study of γ -Fe₂O₃ Nanosized Spheres and Tetrapods*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 14264 (2009).
- [57] F. Walz, *The Verwey Transition—A Topical Review*, J. Phys. Condens. Matter **14**, R285 (2002).
- [58] A. P. Roberts, Y. Cui, and K. L. Verosub, *Wasp-Waisted Hysteresis Loops: Mineral Magnetic Characteristics and Discrimination of Components in Mixed Magnetic Systems*, J. Geophys. Res. Solid Earth **100**, 17909 (1995).
- [59] Q. Song and Z. J. Zhang, *Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Bimagnetic Spinel Ferrite CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ Nanocrystals with Core-Shell Architecture*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 10182 (2012).
- [60] M. Vasilakaki and K. N. Trohidou, *Numerical Study of the Exchange-Bias Effect in Nanoparticles with Ferromagnetic Core/Ferrimagnetic Disordered Shell Morphology*, Phys. Rev. B **79**, 144402 (2009).
- [61] M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, and J. Nogués, *Enhanced Magnetic Properties in Antiferromagnetic-Core/Ferrimagnetic-Shell Nanoparticles*, Sci. Rep. **5**, 9609 (2015).
- [62] P. J. Saines, M. G. Tucker, D. A. Keen, A. K. Cheetham, and A. L. Goodwin, *Coupling of the Local Defect and Magnetic Structure of Wüstite Fe_{1-x}O*, Phys. Rev. B **88**, 134418 (2013).
- [63] T. R. Welberry, D. J. Goossens, and A. P. Heerdegen, *Local Order in Wüstite Using a Pair Distribution Function (PDF) Approach*, Mineral Mag. **78**, 373 (2014).
- [64] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, and S. D. Bader, *Hard/Soft Magnetic Heterostructures: Model Exchange-Spring Magnets*, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 392 (1999).
- [65] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, A. Nolan, and I. V. Shvets, *Antiphase Boundaries Induced Exchange Coupling in Epitaxial Fe₃O₄ Thin Films*, J. Magn. Magn. Mater. **286**, 463 (2005).
- [66] M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martínez, and F. Sandiumenge, *Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles*, Chem. Mater. **11**, 3058 (1999).
- [67] M. S. Carrião and A. F. Bakuzis, *Mean-Field and Linear Regime Approach to Magnetic Hyperthermia of Core-Shell Nanoparticles: Can Tiny Nanostructures Fight Cancer?*, Nanoscale **8**, 8363 (2016).
- [68] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, H.-Y. Lai, and C.-R. Lin, *Characterization of Monodisperse Wüstite Nanoparticles Following Partial Oxidation*, J. Phys. Chem. C **114**, 4258 (2010).
- [69] D. W. Kavich, J. H. Dickerson, S. V. Mahajan, S. A. Hasan, and J.-H. Park, *Exchange Bias of Singly Inverted FeO/Fe₃O₄ Core-Shell Nanocrystals*, Phys. Rev. B **78**, 174414 (2008).
- [70] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, and B. Dragnea, *Influence of Iron Oleate*

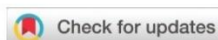
- Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation*, Chem. Mater. **19**, 3624 (2007).
- [71] M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, H. Groiss, R. Resel, M. Reissner, G. Hesser, R. T. Lechner, W. Steiner, F. Schäffler, and W. Heiss, *Exchange-Coupled Bimagnetic Wüstite/Metal Ferrite Core/Shell Nanocrystals: Size, Shape, and Compositional Control*, Small **5**, 2247 (2009).
- [72] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, and V. L. Colvin, *Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts*, Chem. Commun. **20**, 2306 (2004).
- [73] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis*, Nat. Methods **9**, 671 (2012).
- [74] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, and S. J. L. Billinge, *PDFfit2 and PDFgui: Computer Programs for Studying Nanostructure in Crystals*, J. Phys. Condens. Matter **19**, 335219 (2007).
- [75] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, and E. Dubois, *Magnetic Resonance of Ferrite Nanoparticles: Evidence of Surface Effects*, J. Magn. Magn. Mater. **186**, 175 (1998).
- [76] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *Static and Dynamic Magnetic Properties of Spherical Magnetite Nanoparticles*, J. Appl. Phys. **94**, 3520 (2003).
- [77] K. Binder and D. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, 5th ed. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010).

1.2. Η δημοσίευση που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα και τη σχετική επεξεργασία που παρουσιάζονται στα Κεφ. 5 και Κεφ. 6 της παρούσας διατριβής

«Tailoring defects and nanocrystal transformation for optimal heating power in bimagnetic $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ particles»

Nanoscale, 2022, 14, 382

DOI: 10.1039/d1nr05172e

Cite this: *Nanoscale*, 2022, **14**, 382

Tailoring defects and nanocrystal transformation for optimal heating power in bimagnetic $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ particles†

George Antonaropoulos,^{a,b} Marianna Vasilakaki,^c Kalliopi N. Trohidou,^c Vincenzo Iannotti,^d Giovanni Ausanio,^d Milinda Abeykoon,^e Emil S. Bozin^f and Alexandros Lappas^{a*}

The effects of cobalt incorporation in spherical heterostructured iron oxide nanocrystals (NCs) of sub-critical size have been explored by colloidal chemistry methods. Synchrotron X-ray total scattering methods suggest that cobalt (Co) substitution in rock salt iron oxide NCs tends to remedy their vacant iron sites, offering a higher degree of resistance to oxidative conversion. Self-passivation still creates a spinel-like shell, but with a higher volume fraction of the rock salt Co-containing phase in the core. The higher divalent metal stoichiometry in the rock salt phase, with increasing Co content, results in a population of unoccupied tetrahedral metal sites in the spinel part, likely through oxidative shell creation, involving an ordered defect-clustering mechanism, directly correlated to core stabilization. To shed light on the effects of Co-substitution and atomic-scale defects (vacant sites), Monte Carlo simulations suggest that the designed NCs, with desirable, enhanced magnetic properties (*cf.* exchange bias and coercivity), are developed with magnetocrystalline anisotropy which increases due to a relatively low content of Co ions in the lattice. The growth of optimally performing candidates combines also a strongly exchange-coupled system, secured through a high volumetric ratio rock salt phase, interfaced by a not so defective spinel shell. In view of these requirements, specific absorption rate (SAR) calculations demonstrate that the rock salt core sufficiently protected from oxidation and the heterostructure preserved over time, play a key role in magnetically mediated heating efficacies, for potential use of such NCs in magnetic hyperthermia applications.

Received 6th August 2021,
Accepted 30th November 2021

DOI: 10.1039/d1nr05172e

rsc.li/nanoscale

Introduction

Magnetic nanoparticles (MNPs), a sub-class of nanoscale crystals (nanocrystals: NCs)¹ that consist of open-shell transition metal elements, have been the subject of considerable research endeavor in recent years. Their advantages stem from their capability to respond to electromagnetic stimuli (*e.g.* a mag-

netic field), thus enabling a broad spectrum of applications ranging from catalysis,² photonics,³ and data storage,⁴ to water treatment,⁵ energy storage⁶ and printing technologies.⁷ Moreover, from the standpoint of the present work, MNPs offer highly exploitable capabilities in the rapidly developing field of nanobiotechnology.⁸ The latter, amongst others, includes medical diagnostics with contrast agents, for magnetic resonance imaging (MRI) technologies and therapeutic strategies with heat emission carriers, for magnetic hyperthermia treatments, both taking advantage of facile bottom-up pathways for controlling and boosting the nanoparticles' magnetic performance.⁹ In this endeavor, biocompatibility and low toxicity are necessary, but understanding how structural and morphological characteristics can be utilized as materials' design parameters still requires insights into improving MNPs' performance. More specifically, magnetic heating under the influence of alternating (AC) magnetic fields depends on Néel-Brown relaxations, which evolve with the magnetic anisotropy constant (K) and saturation magnetization (M_s),¹⁰ thus offering a pathway for hyperthermia efficiency optimization. Changing

^aInstitute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology – Hellas, Vassilika Vouton, 71110 Heraklion, Greece. E-mail: lappas@iesl.forth.gr

^bDepartment of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece

^cInstitute of Nanoscience and Nanotechnology, National Center for Scientific Research Demokritos, 15310 Athens, Greece

^dCNR-SPIN and Department of Physics “E. Pancini”, University of Naples Federico II, Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Naples, Italy

^ePhoton Sciences Division, National Synchrotron Light Source II, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

^fCondensed Matter Physics and Materials Science Division, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1nr05172e

the NCs' geometrical parameters, such as size¹¹ and shape,¹² offer another avenue to tune the associated relaxation times. While bottom-up, colloidal chemistry approaches are exploited with the purpose to imprint the aforementioned materials' design characteristics in favor of hyperthermia, top-down fabrication methods offer alternative exploitable morphologies. The derived MNPs may entail either a multi-layered structure called synthetic antiferromagnet (SAF), or involve a single magnetic layer having a magnetic vortex configuration.¹³ Interestingly, such artificial MNPs mimic the superparamagnetic ones prepared by chemical synthesis, but with advantages when dispersion and actuation in biological media are required. Furthermore, the bottom-up growth of topologically distinct phases, such as in a core@shell-like geometry,¹⁴ involving contrasting magnetic-ordering states between the core and the shell [e.g. antiferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM) and/or ferrimagnetic (FiM)], has proven to be particularly effective in introducing exchange anisotropies. Such systems take advantage of the technologically exploitable exchange-bias effect,^{15,16} with a concomitant enhancement of the NCs' hyperthermia response.¹² Last but not least, the chemical composition also plays a key role in changing the MNPs' magnetocrystalline anisotropy,¹⁷ thus allowing for further regulation of the Néel-Brown relaxation behaviour. In this respect, chemical substitution strategies have been evaluated, in an effort to tune the magnetic response of iron oxide NCs.^{18,19}

Compositional control of NCs

With the purpose to either provide new or enhance existing properties (*cf.* mechanical, electrical, optical, biological, magnetic, *etc.*), changing the chemical composition by introducing structurally compatible ions, has become a widely used method for the modification of the crystal lattice of a number of materials. Such an adjustment is being achieved through the incorporation of usually a small amount of atoms or ions, which would not normally be present in the matrix of the parent material crystal lattice. The ion being incorporated, can be either introduced in an interstitial crystallographic site or, most usually in the case of NCs, it can substitute another ion from the matrix.²⁰ A special case of crystal lattice chemical alteration is doping, where ions of the matrix are replaced with ions of the same²¹ or different number of valence electrons,²² aiming mainly at the modification of their electronic structure related physical properties.²³ The effects of such chemical substitutions become particularly noticeable on the nanoscale and great progress has been achieved in recent years, concerned with the control of chemical composition in nanocrystalline materials. Epitaxial growth of doped NCs gave great results in the past, allowing for significant technological development in novel materials, such as quantum dots.²⁴ On the other hand, the fabrication of doped colloidal NCs offers additional advantages, as for example, the opportunity to control the photoluminescence of colloidal semiconductor NCs, raising at the same time technological challenges.²⁵

Thus, over the last 15 years, research efforts have focused on ionic substitution in nanocrystals by means of colloidal chemistry principles. In this effort, two main pathways can be identified, substitution through ion diffusion or by mixing the appropriate precursors. In the first pathway, pre-formed colloidal NCs are being further subjected to an additional synthetic step, which includes a colloidal solution, containing the dopant/additive ions. For bulk materials, this demands elevated temperatures, as the procedure is governed by diffusion effects. The same procedure, for nanocrystalline derivatives on the other hand, can take place at moderate temperatures, typically lower than the temperatures routinely used in high-temperature colloidal syntheses. On the nanoscale, given the increased surface to volume ratio, the predominant effect is the absorption of the added ion at the highly active surface of the nanocrystal. Such procedures are known as ion-exchange methods, as the "additive" replaces an anion or cation accordingly, in the host crystal lattice. Their success is determined by the accurate control of four distinct processes: surface adsorption of the new ion, incorporation in the crystal lattice of the parent phase, lattice diffusion, and lattice ejection.²⁶ The recent years have seen a surge of interest in using this method to form otherwise hard to obtain nanocrystal morphologies, with fine-tuned properties.²⁷ The second pathway, requires mixing of all the ingredients necessary for the fabrication of the final product at the initial stage of the chemical reaction. Precursors which contain the necessary ions for the synthesis (*e.g.* metal-organic compounds), surfactant molecules and an appropriate solvent are typical ingredients for a colloidal nanoparticle synthesis. This assumes that both the ions of the host material and the substitutes are chemically compatible and capable of forming precursors, which react under the specified experimental conditions in a similar and predictable way. Choosing one over the other approach for the growth of core@shell iron oxide NCs is further discussed in the subsequent Experimental section.

Advantages of chemical substitution in MNPs

The challenges for optimal nanomaterials' composition occasionally come along with questions of how efficiently MNPs generate heat under AC magnetic field excitation. As magnetic hyperthermia is considered an innovative approach in synergistic therapeutic avenues for cancer treatment,^{28,29} materials' design pathways to improve the hyperthermic properties are needed. One common strategy is to attempt to increase the magnetic anisotropy. At the same time, size is a critical factor for MNPs, especially for biomedical applications, where minimal amounts of relatively small yet magnetically active particles should be used to avoid possible cytotoxicity. Thus, designed MNPs ideally would rest in the superparamagnetic regime (*i.e.* at critical sizes, $d < 20\text{--}30\text{ nm}$),^{9,30} without compromising much of their magnetic power. Many promising strategies have been explored in this direction,



including, modification of morphological features (size-shape tuned; $d \sim 20\text{--}40\text{ nm}$),³¹ growth of shells (for interfacial interactions; $d \sim 15\text{ nm}$)^{12,32} and alteration of the chemical composition (e.g. Zn-substituted ferrites; $d \sim 15\text{ nm}$).³³ The efficiency of the first two strategies, together with favourable nano-structural effects due to emerging Fe-site vacancies, mediating the composition, have been recently discussed for $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_{3-x}\text{O}_4$ bimagnetic NCs ($d < 25\text{ nm}$).³⁴ The beneficial influence of defective structures with subcritical nanocrystal sizes ($d \sim 8\text{--}10\text{ nm}$) has also been demonstrated with doped ferrites. In such cases, partial substitution of Fe by transition metals in the nanostructure optimizes the effective magnetic anisotropy of iron oxide nanocrystals (IONCs).¹⁹ While this pathway maintains the desired morphology/size, it also provides improved heating generation (cf. specific absorption rate, SAR), at least up to a certain level of substitution (e.g. at $x \sim 0.6$, in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$).^{35,36}

Keeping in mind these findings, the present work aims to shed light on how atomic scale defect control can be manipulated by chemical substitution in suitably shaped core@shell IONCs in the sub-critical size range. For this purpose, synchrotron X-ray total scattering was utilized to probe their structure evolution at different Co-substitution levels. The findings were complemented by atomistic Monte Carlo simulations, which together with bulk magnetic measurements, offered a means to rationalize how tuning the population of crystal lattice vacancies may tailor heating power generation for hyperthermia applications.

Experimental

Synthesis of core@shell $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ IONCs

Here we follow a synthetic route designed to produce uniformly sized, core@shell $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ colloidal NCs, which were slightly modified from a previously demonstrated procedure that produced pure $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_3\text{O}_4$ particles.^{34,37–39} Importantly, this allows for the direct comparison of the magnetic behaviour and structural characteristics among these series. The chosen protocol offered nanocrystal samples in the size range of 14–18 nm that is below the nominal critical size for IONCs to present superparamagnetic behavior and enhance magnetic losses, adequate for energy conversion into heat.²⁸ The protocol enables easy tuning of size and shape (spherical or cubic), while preserving a well-defined core@shell structure and good control of the composition; the cobalt content (x,y) of the samples made here varies from 12% to 35%. As mentioned earlier, the substitution of an ion in the host material could be realized through ion exchange. However, there is a drawback, associated with this technique when implemented in Wüstite@Spinel-ferrite core@shell-type NCs.⁴⁰ Thermal treatment of the pre-formed NCs could compromise the highly sensitive core@shell structure, causing the undesired oxidation of the core.⁴¹ Even mild heating of the NCs in a colloidal solution containing the ions involved in the ionic exchange procedure can provide the

chemical potential for the initiation of diffusion effects, in both the rock-salt and spinel crystal structures, which leads to the oxidation of the rock-salt phase (core) and the particle conversion to the spinel type.⁴²

Here, we suggest ways to improve the magnetic response and especially the magnetically induced heating performance of the MNPs, which is associated with the existence of an interface, between an AFM phase in the core and a FiM phase in the shell, while other types of magnetic anisotropy are also operational (cf. magneto-crystalline and surface anisotropy, etc.). Thus, we considered to grow the substituted MNPs either (i) by mixing the desired amounts of two distinct metal-organic precursors, one containing iron and one containing cobalt, at the initial stages of the reaction, a strategy which ensures the preservation of both magnetic phases or (ii) by utilizing a single metal-organic precursor, containing both iron and cobalt in a predetermined ratio. Both approaches produced well-shaped $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ NCs, with adjustable Co/Fe levels. The method of mixing different precursors, exclusively containing one metal ion, is slightly more practical, since it allows for a wider Co-content range, just by varying the precursor proportion during the synthesis, whereas the other approach is more favorable when precise control of the Co-content of the nanoparticles is needed.

Materials

All reagents were used as received without further purification. Oleic acid (technical grade, 90%), octadecene (technical grade, 90%), hexane (ACS reagent, $\geq 99\%$), absolute ethanol ($\geq 98\%$) and sodium oleate powder (82%) were purchased from Sigma Aldrich. Iron(III) chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS/Ph Eur reagent, $\geq 99\%$) and cobalt(II) chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS reagent, 98%) were purchased from Merck. Deionized water was used when needed. Fe(III) oleate, Co(II) oleate and mixed Fe(III)/Co(II) oleate precursors were synthesized in the laboratory, as described in the following protocols.

Synthesis protocols

Colloidal syntheses were carried out in 100 mL round bottom three-neck flasks connected *via* reflux condensers to a standard Schlenk line setup. Immersion temperature probes and digitally controlled heating mantles ensured accurate temperature control of the colloidal mixture. Ar gas has been used as a protective atmosphere. Previous studies have shown that Fe_xO NCs formed under such synthetic conditions become oxidized to Fe_3O_4 and/or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after removing the Ar-gas protection and exposing them to ambient air.⁴³ Alternatively, a 5% H_2/Ar gas mixture can also be used as a protective atmosphere in order to take advantage of the reductive action of H_2 , to further protect the sensitive rock-salt from being oxidized to the spinel forms. Since Co and Fe are introduced simultaneously into the colloidal mixture, it is assumed that based on the shell formation mechanism, Co is equally distributed in the whole nanoparticle volume, namely in both the core and the shell phases.



Preparation of the metal-oleate precursor. A mixed Co(II)/Fe(III) – oleate, with the desired Co/Fe ratio, was prepared before each nanoparticle synthesis and subsequently used as the iron and cobalt precursor. The metal oleate precursor was formed by the decomposition of FeCl₃·6H₂O and CoCl₂·6H₂O in the presence of sodium oleate at ~60 °C, based on our previous protocol for Fe-oleate formation.^{34,44} In a typical synthesis, 16 mmol FeCl₃·6H₂O salt and 48 mmol sodium oleate were dissolved in a mixture of solvents, namely 56 mL of hexane, 32 mL of ethanol and 24 mL of deionized water, in a round-bottom three-neck flask. The required amount of CoCl₂·6H₂O was added to the mixture, adjusting accordingly the sodium oleate quantity. We were doing so, considering that for the stabilization of each Fe(III), three oleate anions and for each Co(II), two oleate anions are needed. We were keeping the solvent quantities the same. The mixture was heated to 60–65 °C under an Ar atmosphere for 4 hours and then left to cool down to room temperature. A separation funnel was then used to separate the upper, organic phase, containing the metal oleate complex, from the lower aqueous phase. Afterwards, the organic phase was washed with about 30 mL of deionized water and separated again, and this process was repeated 4 times. At the end, the metal organic complex was dried under stirring and mild heating for several hours, resulting in a viscous metal-oleate, with its color ranging from dark red to brownish, depending on its Co content. Special care was taken to protect the final product from light. Some mild heating to ensure its fluidness may be needed just before its use for each nanoparticle synthesis. A modified synthetic route for the fabrication of nanoparticles was also tested, where two distinct metal oleate precursors were used to supply the system with Fe(III) and Co(II) species. Pure Fe(III) – oleate was formed following exactly the same protocol, omitting the addition of Co(II)³⁴ and then, pure Co(II) – oleate was similarly produced by dissolving 16 mmol CoCl₂·6H₂O and 32 mmol sodium oleate in 42 mL of hexane, 24 mL of ethanol and 18 mL of deionized water. The oleates were separated, washed and dried in the same way as described above and the desired amount of each one was then used for each nanoparticle synthesis. We found both ways to be successful for the production of high-quality nanoparticles.

Synthesis of Co-substituted iron-oxide nanocrystals. The nanoparticles were synthesized by employing a protocol similar to that reported in our earlier work³⁴ that followed a slightly modified synthesis avenue.^{37–39} In a typical synthesis 2.4 mmol mixed iron/cobalt oleate or 2.4 mmol in total of iron oleate and cobalt oleate were dissolved in octadecene. The proportion of Fe/Co was predetermined according to the desired ratio of metals in the final product. 1.2 mmol oleic acid was added as the surfactant. The amount of the solvent (octadecene) was tuned so that a final Fe/Co-oleate molar ratio of 0.2 mol kg⁻¹ solution was achieved. Three discrete major steps can be identified during the synthetic protocol. First, the mixture is being heated at 100 °C under vacuum for 60 min at a degassing step, for the complete removal of any water and oxygen residues. This is crucial and possible omission of this

stage may lead to single-phase ferrite particles.⁴⁵ Then, the mixture is heated to 220 °C, with a heating rate of about 10 °C min⁻¹. This is the so-called “nucleation step”, which allows for the crystal seeds to be formed. At the final step, known as the “growth step”, the colloidal mixture is heated to 320 °C with the same heating rate, where the nanocrystals’ growth takes place. The effective separation of the nucleation and growth steps is crucial for the production of monodisperse nanoparticles. Minor variations in this two-step heating protocol ensure the control of the particles’ size distribution and allow the tuning of their size. The latter is mainly achieved through the time of stay at each of the 2 final steps. Our protocol, with a time of stay of about 60 min at each of these steps, gives rise to spherical NPs with average diameters in the 14–18 nm range. As proposed in earlier studies, the addition of sodium oleate powder in a proportion of 1 : 8–1 : 5 with respect to the metal-oleate precursor, is adequate to promote the formation of cubic NPs.³⁹ Under the described experimental conditions, slightly larger nano-cubes, with edge diameters ranging from 18 to 20 nm can be realized in this way. The mixing of two separate oleate precursors or the use of a mixed Fe/Co oleate precursor seems to make the fine tuning of the sodium oleate/metal oleate ratio more difficult for the fabrication of well-formed cubic NPs, compared to pure iron oxide NPs. At the end of the synthesis, the colloidal mixture, containing the nanocrystals (NCs), was left to cool down at room temperature. The NCs were precipitated upon ethanol addition. They were then separated by centrifugation at 6000 rpm for 5 min, redispersed in hexane and centrifuged once more after adding ethanol in a 1 : 1 ratio with respect to the hexane. A short stay in a sonication bath may be needed after the centrifugation for the complete re-dispersion of the particles. Excessive sonication though may affect the quality of the dispersion, since this removes the surfactants from the particle surface. The whole process was repeated two additional times at a centrifugation speed of 1000 rpm. Although the size distribution is tuned during the synthesis, a well-chosen post-synthetic purification protocol is essential for an effective size-selective separation of the MNPs.⁴⁶

Characterization techniques

Morphological characterization

High resolution transmission electron microscopy. High resolution transmission electron microscopy was utilized to reveal the morphological characteristics of the prepared nanoparticles, namely the size, shape and core@shell structure. Low-magnification and HRTEM images were recorded using a LaB₆ JEOL 2100 transmission electron microscope, operating at an acceleration voltage of 200 kV. A Gatan ORIUSTM SC 1000 CCD camera was used to capture the images. The average size of the particles is determined by statistical analysis, measuring the diameter or edge length of a statistically significant number of nanoparticles with the freely available image processing software *ImageJ*.⁴⁷ The nanoparticle suspensions



needed to be highly diluted prior to the TEM analysis. The same solvent, hexane, was utilized for such a dilution. A drop of the diluted nanoparticle suspension was then deposited onto a carbon-coated copper grid, allowing the hexane dispersant to evaporate. The image is formed from the interaction of the electrons with the nanoparticles as the electron beam is transmitted through the specimen. The TEM column is evacuated to a pressure down to the order of 10^{-4} Pa to reduce the chance of interaction between electrons and gas molecules. The beam is focused when passing through the electromagnetic lenses in the electron column and creates a magnified image on a fluorescent screen, making the observation by the operator possible. The screen can be retracted to allow the CCD camera located below to record the image. Contrast can arise from differences in density. TEM in high resolution mode is capable of achieving atomic-scale resolution.

Structural characterization

X-ray pair distribution function (xPDF). Synchrotron X-ray total scattering data were acquired at the 28-ID-2 beamline of the National Synchrotron Light Source II (NSLS-II), at Brookhaven National Laboratory. Nanoparticle dispersions were dried (hexane was evaporated under ambient conditions) and the resulting nanoparticle powder was encapsulated in \emptyset 1.0 mm Kapton capillary, sealed at both ends with epoxy glue. The beamline was setup in pair distribution function (PDF) data collection mode with a PerkinElmer 2D image plate detector (sample-to-detector distance of 326 mm, calibrated against Ni standard) for fast data acquisition, but of relatively modest Q space resolution, which limits the PDF field of view in the r space.⁴⁸ Data were collected on warming between 10 K and 300 K, in 5 K steps, making use of the beamline's continuous flow liquid helium cryostat (Cryo Industries of America), with an incident X-ray energy of 68 keV ($\lambda = 0.1823$ Å). Data for bulk cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and wüstite (Fe_xO) powders were also acquired as a reference.

The atomic PDF gives information about the number of atoms in a spherical shell of unit thickness at a distance r from a reference atom⁴⁹ and is defined as

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (1)$$

where ρ_0 is the average number density, $\rho(r)$ is the atomic pair-density, and r represents radial distance. The raw 2D experimental data are converted to 1D patterns of intensity *versus* momentum transfer, Q , utilizing the Fit2D program,⁵⁰ which are further reduced and corrected using standard protocols as implemented in the PDFgetX3 software,⁵¹ and then finally Fourier transformed to obtain $G(r)$:

$$G(r) = (2/\pi) \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2)$$

$Q = (4\pi \sin \theta/\lambda)$ is the magnitude of the momentum transfer for elastic scattering, and $S(Q)$ is the properly corrected and normalized total scattering function measured from Q_{\min} to Q_{\max} ($0.25 \leq Q \leq 25$ Å⁻¹). The PDF data, collected over a sufficiently wide Q -range, thus carry structural information over a broad

range of length scales, in contrast to traditionally used (bulk) probes, such as EXAFS and NMR, whose sensitivity is limited to the nearest-neighbor interactions. The experimental PDF, $G(r)$, can subsequently be modelled by calculating the following quantity directly from a presumed structural model:

$$G(r) = \left[\frac{1}{r} \sum_{ij} \frac{f_i f_j}{r_{ij}^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (3)$$

Here, f stands for the X-ray atomic form factors evaluated at $Q = 0$, r_{ij} is the distance separating the i -th and j -th atoms, and the sums are over all the atoms in the sample. In the present experiments, elemental nickel powder was measured as the standard material to determine parameters, such as Q_{damp} and Q_{broad} , used to account for the instrument resolution effects. Raw data obtained with $Q_{\text{max}} = 25$ Å⁻¹ were fitted using the PDFgui software suite.⁵²

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Elemental analysis of the as prepared samples was performed with a JEOL JSM-6390VL Scanning Electron Microscope (SEM), operating at 20 kV, equipped with an INCA PentaFET-x3 EDS analyzer from Oxford Instruments. X-rays are produced when a beam of electrons, coming from the electron gun of the microscope, stimulates the sample, which is located on a movable stage in the sample chamber. When ground state electrons in discrete energy levels are excited, creating electron holes, electrons from higher-energy electron shells fill these holes, emitting X-rays, which correspond to the energy difference between the higher- and lower-energy levels. Each chemical element has a unique atomic structure, which leads to an X-ray emission pattern that is characteristic for the specific electron configuration. The intensity and energy of the X-rays emitted from a specimen are measured by the energy-dispersive spectrometer, allowing for compositional analysis of the sample. EDS can determine the elements that are present in a sample and their relative abundance in it. The accuracy of the method though, can be affected by the nature of the sample and the possible overlap of X-ray emission peaks from elements with similar electron configurations.

Magnetic characterization

The magnetic behaviour of the nanoparticle samples was evaluated using a vibrating sample magnetometer (VSM, Oxford instruments, Maglab 9 T), operating at a vibration frequency of 55 Hz. The measurements of the temperature-dependent magnetization, $M(T)$, were carried out at 50 Oe at a fixed temperature rate of 1 K min⁻¹ after either zero-field cooling (ZFC) or field cooling (FC) in 50 Oe from 5–300 K. Hysteresis loops, $M(H)$, were obtained at room temperature and 5 K by sweeping the applied field from +50 kOe to -50 kOe and back to +50 kOe after cooling the sample from 300 K to 5 K under ZFC or an applied field $0 < H_{\text{cool}} \leq 50$ kOe (FC) for selected samples. In the FC procedure, once the measurement temperature was reached, the field was increased from H_{cool} to $H = 50$ kOe and the measurement of the loop was pursued. The $M(H)$ data were recorded under a magnetic field sweep with an optimised rate of 30 Oe s⁻¹ in order to minimize the propagation of a possible



synchronization error of the measuring electronics, present in the case of sweeping rates greater than 200 Oe s^{-1} . Special precautions were taken to maintain the structural integrity of the samples and more specifically to avoid possible spontaneous oxidation of the rock-salt core to spinel. The specimens for magnetic characterization were prepared by absorbing colloidal MNP dispersions on pre-weighed cotton wool pieces and letting the hexane to evaporate, until a pure nano-powder weight of $\sim 10 \text{ mg}$ was obtained. They were subsequently placed in suitable size gel capsules, and then sealed under an Ar atmosphere (in a glovebox) in airtight vials. The vials were then opened just before the magnetic measurements to avoid unnecessary exposure to ambient air. This ensured that the magnetic behavior of the samples corresponds to that of the specimens probed by the synchrotron X-ray studies, as similar actions were undertaken at the NSLS-II facility.

Monte Carlo simulations

To aid the interpretation of the experimental results for the MNPs, we have developed a microscopic core/shell model, where the interface (IF) of the two regions was explicitly included. The calculations were carried out with the Monte Carlo (MC) technique and the implementation of the Metropolis algorithm.⁵³ Spherical MNPs were considered, with a diameter d , expressed in units of lattice spacing of a simple cubic lattice (*cf.* magnetite cell, $a = 8.39 \text{ \AA}$). The simulated MNPs consist of an AFM core and a FiM shell.⁵⁴ For this purpose, we studied three model systems, with different structural features, to simulate the magnetic behaviour of a pure core@shell particle ("pure" corresponds to $\text{Fe}_x\text{O}@_{\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4}$ MNPs, identified as sample S15 in reference³⁴), and two Co-substituted core@shell MNPs involving a lower Co:Fe proportion ("model #1") and another one with a higher Co:Fe content ("model #2"). The radius of these three modelled MNPs remains the same, while other structural characteristics (*e.g.* core/shell volume ratio, vacant sites *etc.*) differ according to the degree of Co-substi-

tution at the Fe-sites. Such a parameterization was motivated by the trends derived from the experimental xPDF data and the subsequent structural analysis. The exact morphological and structural characteristics of the simulated model MNPs are schematically illustrated in Fig. 1, and are as follows:

"pure", spherical MNPs of an average radius $R = 9.1$ and a shell thickness of 4 lattice spacings, assume 20% core and 80% shell, as fractions of the whole particle volume, entailing an AFM core and a FiM shell. The MNPs are assumed to have 25% vacant metal-ion crystallographic sites (with no cobalt content), randomly dispersed in both the core and shell phases.

The introduction of Co in the crystal structure at different levels, assumes two $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@_{\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4}$ MNPs of the same average radius, namely:

"model #1", the MNPs have a radius of $R = 9.1$, shell thickness of 3.3 lattice spacings, resulting in 25% core and 75% shell volume, with a Co substitution level of 10% in both phases, meaning that now 10% of the provided Fe-sites in the core are occupied by Co and 10% of Fe-sites in shell are also occupied by Co. The model adopts 40% vacant metal-ion sites, randomly distributed over the core phase only, including the core interface (see eqn (4)).

"model #2", the MNPs have a radius of $R = 9.1$, shell thickness of 1.9 lattice spacings, thus resulting in 50% core and 50% shell volume, with a Co substitution level of 35% in both phases, following the same concept as in model #1. This model adopts 40% vacant metal-ion sites, randomly distributed over the shell phase only, including the shell interface and surface.

The spins in the MNPs were assumed to interact with the nearest neighbor Heisenberg exchange interaction and at each crystal site they experience a uniaxial anisotropy. Under an external magnetic field, the energy of the system is calculated as:^{34,53,54}

$$E = -J_{\text{core}} \sum_{ij \in \text{core}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{\text{shell}} \sum_{ij \in \text{shell}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{\text{IF}} \sum_{i \in \text{core}, j \in \text{shell}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_{i \in \text{core}} \sum_{i \in \text{core}} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - K_{i \in \text{shell}} \sum_{i \in \text{shell}} (\vec{S}_i \cdot \hat{e}_i)^2 - \vec{H} \sum_i \vec{S}_i \quad (4)$$

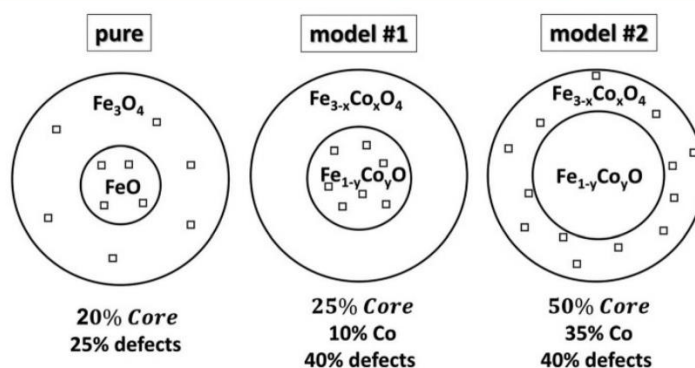


Fig. 1 Schematic, qualitative illustration of various heterostructured core@shell nanocrystals. The magnitude of the chosen parameters for three representative models, studied by Monte Carlo simulations is given, namely: relative volume fractions of core (compared to shell), Co substitution level (in percentage), population of defects in the sense of vacant metal-ion crystallographic sites (depicted with open squares) and their distribution in the nanocrystals' volume.



Here \vec{S}_i is the atomic spin at site i and \hat{e}_i is the unit vector in the direction of the easy-axis at site i . We consider the magnitude of the atomic spins in the two AFM sublattices to be equal to 1 and in the two FiM sublattices of the shell to be equal to 1 and 1.5, respectively. The first term in eqn (4) gives the exchange interaction between the spins in the AFM core and the second term gives the exchange interaction between the spins in the FiM shell. To take into account the difference of the magnetic transition temperatures [$T_N(\text{core}) < T_C(\text{shell})$], we consider the exchange coupling constant of the core as $J_{\text{core}} = -0.1 J_{\text{FM}}$ and that of the shell as $J_{\text{shell}} = -1.5 J_{\text{FM}}$, where J_{FM} is a reference value and it is considered to be the exchange coupling constant of a pure ferromagnet (FM), $J_{\text{FM}} = 1$. The third term gives the exchange interaction at the interface between the core and the shell. The interface includes the last layer of the AFM core and the first layer of the FiM shell. The exchange coupling constant of the interface J_{IF} is taken, $J_{\text{IF}} = -0.3 J_{\text{FM}}$. The fourth term gives the anisotropy energy of the AFM core, K_C . If the site i lies in the outer layer of the AFM core $K_{i\text{-core}} = K_{\text{IF}} = 5 J_{\text{FM}}$ (due to strong lattice mismatch) and $K_{i\text{-core}} = K_C = 0.5 J_{\text{FM}}$ elsewhere. The fifth term gives the anisotropy energy of the FiM shell, which is taken as $K_{\text{shell}} = 0.1 J_{\text{FM}}$ and at the shell IF $K_{\text{IF}} = 5 J_{\text{FM}}$. If the site i lies in the outer layer (*i.e.*, the surface) of the shell then the anisotropy is taken as $K_{i\text{-shell}} = K_S = 1.0 J_{\text{FM}}$, which is assumed to be random (rather than uniaxial). The last term in eqn (4) is the Zeeman energy. The relative values of J_{shell} and K_S were calculated starting from the bulk values and then taking into account the size of the experimentally studied MNPs and the corresponding surface effects, in line with earlier atomistic simulations.^{34,53,55} Moreover, in the three models depicted Fig. 1, the structural defects

(vacancies) were also taken into account as described by Lappas *et al.*,³⁴ while in models #1 and #2, the Co ions were randomly distributed, assuming randomly oriented anisotropy axes, with $K = 5 J_{\text{FM}}$ (10 times larger than the K_{core}), since the magnetocrystalline site anisotropy of Co ions is ten times larger than that of Fe ions.⁵⁶

On these grounds, the hysteresis loops $M(H)$ were calculated upon a field-cooling procedure, starting at a temperature $T = 3.0 J_{\text{FM}}/k_B$ and down to $T_f = 0.01 J_{\text{FM}}/k_B$, at a constant rate under a static magnetic field H_{cool} , directed along the z axis. The exchange bias field was estimated by the hysteresis loop shift along the field axis $H_{\text{EB}} = -(H_{\text{right}} + H_{\text{left}})/2$ and the coercive field was defined as $H_c = (H_{\text{right}} - H_{\text{left}})/2$, where H_{right} and H_{left} are the points where the loop intersects the field axis. The fields H , H_c , and H_{EB} are given in dimensionless units of $J_{\text{FM}}/g\mu_B$, the temperature T in units J_{FM}/k_B and the anisotropy constants K in units J_{FM} . In this work, 10^4 MC steps per spin (MCSS) were used at each field step for the hysteresis loops and the results were averaged over 60 different samples.

Results and discussion

Cobalt-substituted spinel ferrites

In the spinel $(M^{3+})_8[M^{3+}, M^{2+}]_{16}O_{32}$ (M = transition metal) structural type [where round brackets represent tetrahedral (Td) and the square brackets octahedral (Oh) coordination by oxygen crystallographic sites], typically, Co^{2+} (ref. 57) tends to replace $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ resting at the Oh sites⁵⁸ although some distribution at the tetrahedral spinel sites (*cf.* Td) cannot be excluded (Fig. 2). In such ferros spinels, the ratio of $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} \rightarrow$

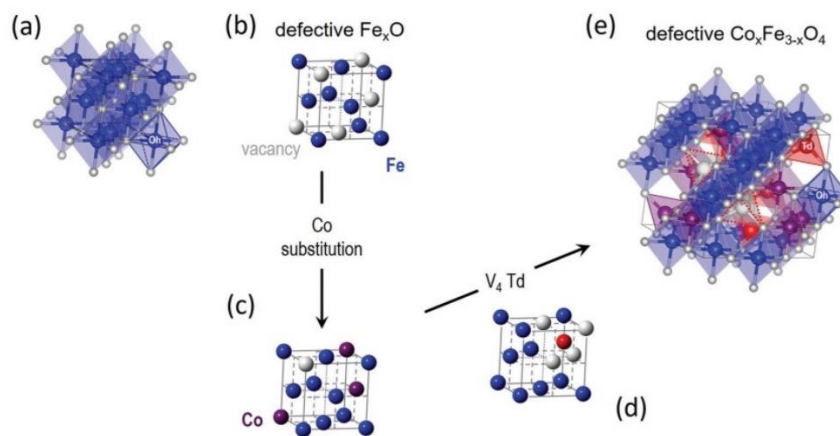


Fig. 2 Crystal structure of (a) stoichiometric rock salt wüstite (FeO), with octahedrally (Oh) coordinated by oxygen (small white spheres) ferrous Fe^{2+} sites (blue spheres). The same structure, simplified not to show oxygen and coordination polyhedra, where (b) is a defective Fe_xO structure, showing Fe and vacant (V) metal-ion sites only (large grey spheres), and (c) is a Co-(purple spheres)-substituted derivative, depicting a less-defected rock-salt structure. (d) A plausible ordered-defect rock-salt structure, with Fe^{2+} Oh sites, and interstitial ferric (Fe^{3+}) tetrahedral sites (Td; red spheres) surrounded by four vacant (V) iron positions for charge balance. (e) Coalescence of V_4 -Td defect clusters⁵⁹ upon further oxidation, may offer a likely pathway towards the nucleation of a defective (Td, vacant sites – depicted by dotted red line trigonal pyramids), Co-substituted ferros spinel structure.



Fe²⁺ also affects the degree of inversion,¹⁸ but based on the characterization tools at our disposal (*i.e.* synchrotron X-ray PDF is not able to distinguish the different metal species in this case) we cannot conclude on such effects. As the substituting ion is introduced in the mixture of reactants simultaneously with the other precursors, at the early stages of the reaction, we are of the opinion that Co²⁺ ions are distributed over the whole volume of each particle, in both the core and shell, in proportion to their relative volume fraction. This behavior would be in line with earlier findings for the partial oxidative conversion of the initially grown wüstite to create the spinel shell.^{18,42,59–61} High resolution single-particle elemental mapping of the MNPs would be required to confirm this proposition.

Structural insights from microscopy

HRTEM: single-particle morphology. Transmission electron microscopy is the basic, but important post-synthetic characterization tool to evaluate the success of the synthetic procedure. Good dispersion quality (no agglomeration of MNPs), narrow size distribution and well-defined particle shapes are the key factors to look for. Samples that did not meet these criteria were rejected. Thereafter, three Co-substituted nanoparticle samples of spherical shape, in the 14–18 nm size range, were chosen for the study. In particular, they attained diameters of $d = 15.2 \pm 1.2$ nm, $d = 13.9 \pm 1.1$ nm and $d = 17.8 \pm 0.9$ nm, with various Co-substitution levels of 12%, 21% and 35%, respectively. The ability to change the particle morphology from spherical to cubic, by slightly changing the amount of surfactants, has been also confirmed (ESI, Fig. S3†). However, cubic morphology samples are not thoroughly discussed in the following sections, due to the lack of a more systematic variation in their Co-substitution rate. Since the Co content seems to be the dominant effect that defines their structure and magnetic response, these samples are called henceforth S12, S21, and S35, respectively, where S stands for spherical morphology, while the following numbers are indicative of the cobalt substitution level (see the following SEM-EDS section). HRTEM (Fig. 3 and Fig. S3a†) suggests that all nanoparticle samples show a high degree of monodispersity, in terms of shape and size (narrow size distributions). The coexis-

tence of dark and light contrast features in all samples (clearly shown in high-magnification TEM images) is proof that two chemical phases of different electron diffracting power share the same nanocrystal volume. Since the fabrication of the specimens followed a similar synthetic route to the one that yielded FeO@Fe₃O₄ NCs studied before,³⁴ the aforementioned findings are in line with the tendency of such NCs to adopt a topological arrangement of phases, with rock salt type in the core of the particle that is surrounded by a spinel type of phase in the shell (*vide infra*: X-ray PDF analysis).

SEM-EDS: compositional analysis. Energy-dispersive X-ray spectroscopy was used to estimate the average Co/Fe ratio from an ensemble of nanoparticles. The specimens for the EDS analysis were prepared by casting a few drops of the as-prepared colloidal suspension on a silicon substrate and then letting the dispersant to evaporate. They were then placed on the specialized stage of the SEM sample chamber, pumped for a few minutes to achieve the required vacuum and finally the electron beam was focused on the specimens using the special electromagnetic lenses located in the electron column. The measurements were taken from several sections of the specimens by focusing the beam on different spots of the specimen surface, for statistical reasons. This procedure suggests a high compositional uniformity across the surface of the specimen. The reported results represent averages of the different measurements. Fortunately, iron shows a strong and distinct characteristic peak, which does not overlap with the cobalt peaks, allowing for a reasonably accurate calculation of their relative abundance from the relative peak intensity, compared to measured standard samples. The spectra show only the characteristic peaks attributed to Fe and Co, apart from a strong silicon peak coming from the substrate, indicating the high chemical purity for all samples (ESI, Fig. S4†). The relative atomic composition in all cases agrees within the accuracy of the assessment with the nominal one, planned during the chemical synthesis. It is worth noting that the Co substitution level refers to the overall Fe ions being replaced by a certain amount of Co. The SEM-EDS facility utilized here though, cannot derive the exact Co-level in the individual core and the shell topological sections. For the following analysis, we assume that Co-substitution is equally possible in both crystal-

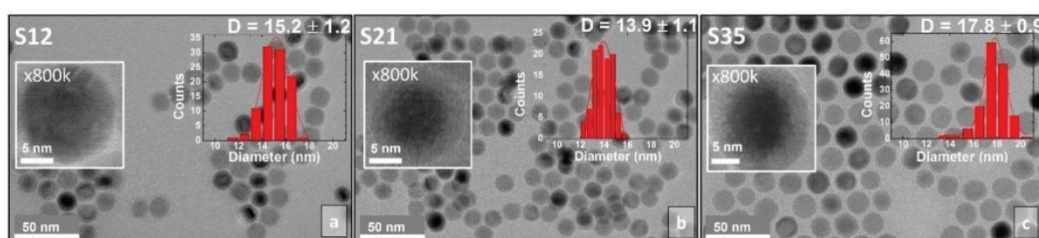


Fig. 3 Low-magnification bright-field transmission electron microscopy (TEM) images of core@shell Co_xFe_{1-x}O@Co_yFe_{3-y}O₄ spherical nanocrystals and insets of high-resolution TEM images of selected particles at 800k magnification. The nanoparticle size distributions are also shown as insets.



lographic phases and the probability of Fe ion to have been replaced by Co in each section is proportional to their relative volumetric ratios.

Structural insights from synchrotron X-ray PDF

The need for both qualitative and semi-quantitative, phase-specific structural information from large ensembles of particles that could reveal Angstrom-long localized lattice and bonding distortions in the unit cells, motivated us to acquire the synchrotron X-ray total scattering data, for all nanoparticle specimens and compare them to the bulk reference materials (Fig. 4). These, combined with the PDF method, offer insights that move beyond the findings of techniques that focus on single nanoscale particles (*e.g.* HRTEM).⁴⁰ Our effort here is concerned with (i) confirming the coexistence of two distinct crystallographic phases (*i.e.* rock salt and spinel) in a core@shell structure, (ii) estimating their average relative volume fractions, (iii) unveiling possible deviations of the local structure from the cubic symmetry and (iv) uncovering likely temperature-mediated effects; thus, we recorded the PDFs for all the materials between $10 < T < 300$ K. Our analysis addressed mainly the low- r region in the atomic PDFs ($r = 1\text{--}10$ Å), as the field of view was limited due to the moderate Q space resolution of the experimental setup used.

Local structure – rock salt phase modifications

Bulk CoFe_2O_4 was measured as a reference material. However, due to the similar electron count for Fe and Co, there is lack of

sensitivity in X-ray PDF (xPDF) to differentiate between the two. For this reason, without loss of relevant information to which the method is sensitive to we have utilized models approximated by the magnetite Fe_3O_4 composition. The technique though is able to identify the differences between tetrahedral (Td) and octahedral (Oh) crystallographic sites, based on their quite different chemical environments. Thus, an iron-only spinel offers an adequate approximation for the description of our systems. This is confirmed by the observation that the atomic PDF in the low- r region for the bulk reference sample (CoFe_2O_4) is described equally well with the cubic cobalt ferrite spinel, as well as with the cubic magnetite models (Fig. S5, in ESI†). As the valence state differences are indistinguishable too, a possible site inversion could not be verified and the degree of inversion also could not be determined with this technique. Therefore, we performed the structure refinements based on the simplified, normal spinel, cubic configuration of magnetite, $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_{16}\text{O}_{32}$.⁶² Especially in the case of our model, this could be simply expressed as $(\text{M})_8[\text{M}]_{16}\text{O}_{32}$, where M stands for the transition metal cation (Fe or Co), the round brackets represent tetrahedral (Td) and the square brackets octahedral [Oh] coordination by oxygen crystallographic sites, assuming no $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ inversion between Td and Oh sites. This model was then utilized to fit the xPDF data for nanoparticles of variable Co-concentrations, with a reasonably good quality of the fit (R_w) in the low- r region, at room temperature. However, the introduction of an additional crystallographic phase of rock-salt type cubic cell (Fe_xO)⁶³ is essential (*vide infra*) for obtaining adequate fit quality (Fig. 5).

The resulting simplified 2-phase rock-salt@spinel cubic model describes well all the nanoparticle samples, unlike our previous work,³⁴ where this model systematically failed to

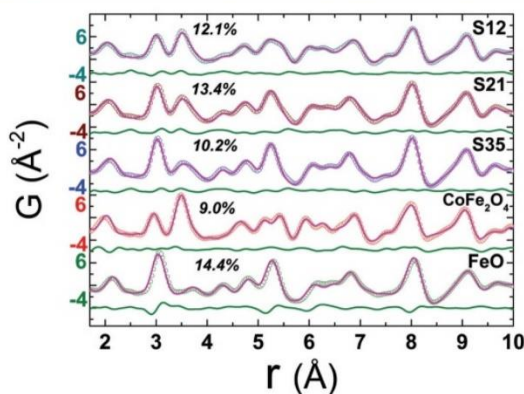


Fig. 4 Experimental atomic xPDF data at 300 K for the spherical nanocrystal samples S12, S21, and S35 and the bulk reference materials of CoFe_2O_4 and FeO , plotted as a function of the radial distance, r , fitted in the low- r range (1.7–10 Å). The solid pink line over the data (open circles) is the best fit based on either the rock-salt FeO ($Fm\bar{3}m$ symmetry) or the cubic-spinel Fe_3O_4 ($Fd\bar{3}m$ symmetry) model for the references, respectively, or a combination of these in a two-phase model for the NCs. The quality of fit factors (R_w) is also given. The green line below each fit corresponds to the difference between observed and calculated PDFs. The larger R_w factor (14.4%) for the fit of FeO reference, in comparison to the rest, is a likely result of its highly defective, sub-stoichiometric nature (Fe_{1-x}O), even in the bulk form.

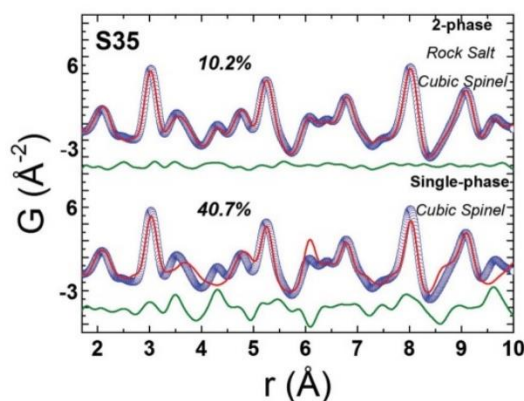


Fig. 5 Representative xPDF fits of data at $T = 300$ K over the low- r PDF region (1 nm) for nanocrystal sample S35, assuming a single-phase cubic spinel model ($Fd\bar{3}m$, $R_w = 40.7\%$) at the bottom and a 2-phase rock-salt/cubic spinel model ($Fm\bar{3}m/Fd\bar{3}m$, $R_w = 10.2\%$) at the top, indicating clearly a structure consisting of two crystallographic phases for nanocrystals (S35). Similar results verify the core@shell structure for the rest of NCs studied (ESI, Fig. S6†).

describe the peak at $r \sim 3 \text{ \AA}$ (PDF data of $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_{3-\delta}\text{O}_4$ or the fully oxidized $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ NCs), which implied a deviation of the nanoparticle local structure from the ideal cubic lattice configuration, that was better described with a distorted, tetragonal spinel model.³⁴ In the samples studied here, there is no evidence for a local structure symmetry lowering from cubic to tetragonal. Another significant difference in these samples arises from their tendency to preserve the core@shell structure, as shown in the fit results, from the increased volume fraction of the rock-salt phase (see ESI, Table S3†). Interestingly, the higher the Co-content, the larger the volume fraction of the rock-salt phase. More specifically, as evidenced from the raw data, the nanoparticle PDF peak centered at $r \sim 3 \text{ \AA}$ shows a systematic shift to higher interatomic distances (of the same extent for all samples), compared to the bulk spinel reference (Fig. 6 and 7). At the same time, there is a clear evolution in peak intensity as the Co content rises (Fig. 7). It is helpful though to refer to the PDF peak identification, based on the expected positions of metal (Fe) interatomic distances in a 2-phase rock-salt@spinel system, as shown in Fig. 7 in the form of calculated partial PDFs. The peak at $r \sim 3 \text{ \AA}$ may correspond to the closest distance between the metal atoms at the Oh sites in the spinel structure (Fig. 2 and 7) Nevertheless, the experimentally observed shift to higher- r can be attributed to the strong presence of the rock-salt phase in all samples, since the nearest distance of a pair of M–M in the rock-salt is just above 3 \AA (see Fig. 7, green line). That is why we were able to account for it when fitting the $G(r)$ data by introducing an additional phase of rock-salt type in the model. Along these

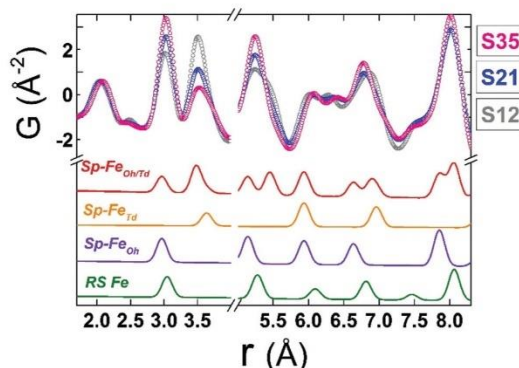


Fig. 7 Normalized low- r PDF data obtained at $T = 300 \text{ K}$ for all spherical nanocrystal samples, shown with coloured, open circles. The data are plotted over each other to visually enhance the differences in peak intensities, arising from different rock-salt vs. spinel volume ratios and possible stoichiometry-related effects. The colored solid lines beneath, represent the calculated partial PDF contributions arising from interatomic distances of Fe–Fe pairs only in a rock-salt cell, containing only Fe atoms (RS Fe: green line), in a spinel cell containing only octahedral Fe atoms (Sp–Fe_{Oh}: purple line), a spinel cell containing only tetrahedral Fe atoms (Sp–Fe_{Td}: yellow line) and a spinel cell containing both octahedral and tetrahedral atoms (Sp–Fe_{Oh/Td}: red line). Calculations are based on the aforementioned models for rock-salt and normal cubic spinel configurations; the oxygen sub-lattices are neglected for simplicity. The obtained simulated profiles are arbitrarily scaled in the graph, for a better visualization of the expected positions of Fe–Fe bond distances in the relevant phases.

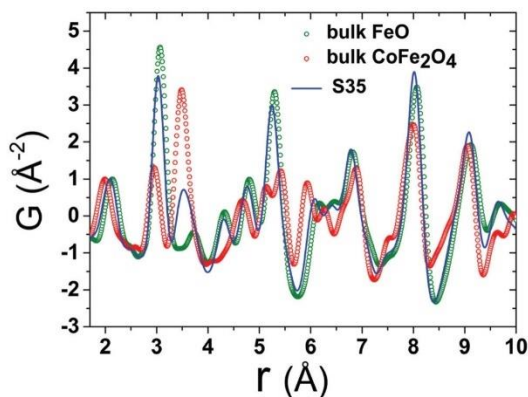


Fig. 6 Representative low- r raw data collected at $T = 300 \text{ K}$ for reference materials FeO (green circles), CoFe_2O_4 (red circles) and the $\text{FeO}@CoFe_2\text{O}_4$ nanocrystal sample S35 (blue line). The normalization is realized by dividing the x -PDF patterns with the intensity of the peak centered at $\sim 2.0 \text{ \AA}$ (first peak, attributed to nearest-neighbour Fe–O pairs). The various contributions of the two different crystallographic phases, represented here by the bulk reference samples, account for slight peak shifts and, in some cases, variations of peak intensities of the experimental PDFs in the NCs. For clarity, only data for nanocrystal sample S35 are shown here, whereas data for the remaining NCs (S12, S21) are compared in Fig. 7.

lines, the observable increase in peak intensity can also be explained by the growth of the rock-salt volume in the MNPs, occurring during the increase of the Co content, as demonstrated by the PDF fit results (ESI, Table S3†).

Although all fits were of reasonably good quality, significant conclusions were made from model-independent assessment of the raw PDF data and related simulations, compared to the PDF data obtained for the $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_{3-\delta}\text{O}_4$ nanoparticle system reported before.³⁴ In the latter, the IONCs displayed variable shifts of the PDF peaks at $r \sim 3 \text{ \AA}$ (attributed to $\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{–Fe}_{\text{Oh}}$ and $\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{–Fe}_{\text{Td}}$ interatomic distances, see Fig. 2 and 7, purple and red lines), even when no rock-salt phase was present, implying deviations from the ideal cubic local structure, stabilized by variable levels of Fe-site vacancies present in the spinel phase.³⁴ In the Co-substituted samples, though, the peak shift towards higher r -values is accompanied by a dramatic increase of the peak intensity, clearly originating from rock-salt phase contribution, as corroborated by our PDF simulations (Fig. 8a and b). More specifically, the simulation shown in Fig. 8b implies that in a two-phase model, if a rock salt contribution is enhanced (no other changes made in the model) it causes the 3 \AA peak intensity to grow and the 3.5 \AA intensity to drop. Notably, the higher the Co-content in the nanoparticle samples, the higher the peak associated with the rock-salt phase, as presented in Fig. 8a. This is in line with the findings



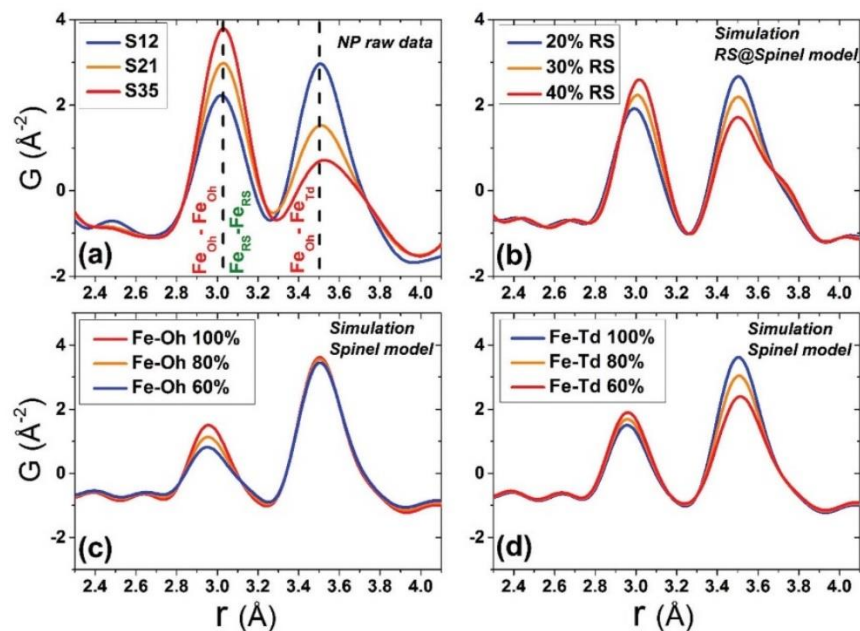


Fig. 8 (a) Normalized experimental $G(r)$ patterns at $T = 300$ K in the <5 Å r -region for all nanocrystal samples, focusing on the peaks corresponding to $\text{Fe}_{\text{Oh}}-\text{Fe}_{\text{Oh}}$ (~ 3 Å) and $\text{Fe}_{\text{Oh}}-\text{Fe}_{\text{Td}}$ bond distances (~ 3.5 Å) in the spinel crystal lattice and $\text{Fe}-\text{Fe}$ bond distances (~ 3 Å) in the rock-salt lattice. Simulated xPDF patterns on the basis of: (b) the 2-phase rock-salt/cubic spinel model, calculated for different rock-salt to spinel phase volume ratio; (c) a single-phase cubic spinel model, assuming fully occupied tetrahedrally (Td) coordinated Fe atoms, while the octahedral (Oh) Fe-site occupancy is varied in a stepwise manner, starting from 60% up to 100% (fully occupied); (d) a single-phase cubic spinel model, assuming fully occupied Oh Fe-sites, while varying the Td Fe-site occupancy up to 100%. The effects of the various configurations used in the simulations, reflect on the relative intensity ratio modifications of the PDF peaks, at ~ 3 Å and ~ 3.5 Å.

from data fittings over the low- r region (1 nm) of the PDFs. Thus, it seems that chemical substitution of Fe for M ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), has two effects: it does not only partially eliminate the local distortions observed in pure iron oxide specimens,⁶⁴ but also helps the preservation of the rock-salt core, at least in this type of Co-substituted core@shell systems. This could be rationalized by a less defective structure of the rock-salt cobalt-based oxide (CoO) core, while the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ shell supports a higher resistance to oxygen diffusion.⁶¹

The behavior may imply that upon creation, the Co-mediated spinel shell acts as an effective barrier, impeding further core oxidation, commonly observed in heterostructured $\text{FeO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles.⁴⁰ Indeed, earlier studies found that 12.5 nm, Co-substituted FeO presents limited surface oxidation, with a rock-salt@spinel structure, where the core is preserved 120 days after being exposed to air,⁶¹ while even smaller, 9.5 nm, MNPs appear not to change with aging, as indicated by their rather unchanged magnetic behaviour, 120 days after exposure to ambient conditions.⁶⁵ The observation suggests that samples richer in Co exhibit a better-preserved core, possibly arising from the enhanced stability of the Co^{2+} ions against oxidation to Co^{3+} rather than that of Fe^{2+} counterparts, hence paving the way for synthesizing core@shell nano-

structures that are highly oxidation-resistant over time. The observed intensity increase of the PDF peak in question, also complies with a higher metal ion occupancy in the rock-salt phase, due to its less defective structure (Fig. 2).

Local structure – defect mediated changes

When the contribution of the rock-salt phase is enhanced, as described above, an inevitable lowering of the peak maximum at $r \sim 3.5$ Å is to be expected, changing the 3.0/3.5 Å relative peak intensity ratio, favoring the 3 Å peak. This phenomenon is observed in the PDF data, but it is additionally intensified, implying possible sub-stoichiometry effects, which further lower the intensity of the 3.5 Å peak. The peak at $r \sim 3.5$ Å corresponds to the closest distance between M_{Oh} and M_{Td} in the spinel lattice, (Fig. 2) while a weaker contribution attributed to $M_{\text{Td}}-M_{\text{Td}}$ pairs, at slightly higher interatomic distances (r), affects this peak as well (Fig. 7), as M ions could be either Fe or Co in the spinel structure in our nanoparticle samples. This complexity makes it challenging to investigate whether the peak intensity suppression is caused by atomic site defects (*i.e.* vacant crystallographic sites) either in M_{Oh} sites alone, or M_{Td} sites alone, or both. To further explore whether the dramatic changes in the relative PDF peak intensities are indeed



driven by the presence of vacancies at M sites, and to evaluate whether these vacancies have any site-specific preference, simulated xPDF patterns were obtained based on the normal cubic spinel configuration, while the population of either M-vacancies at the Oh sites or M-vacancies at the Td sites was varied (Fig. 8c and d). The simulations show that the higher the level of M_{Oh} vacancies in the spinel structure, the less intense the 3 Å peak, whereas the 3.5 Å peak is rather unaffected (Fig. 8c). Additionally, when M_{Td} sites become vacant, this decreases dramatically the peak intensity at 3.5 Å and somewhat increases the intensity of the 3 Å peak (Fig. 8d). Combining the above-described trends, we conclude that given a significant percentage of rock-salt volume fraction, M stoichiometry at the Td sites is the dominant effect, although some extent of vacancies on Oh sites cannot be excluded.

To independently verify this proposal, we further extracted the atomic displacement parameters (ADPs) as a function of temperature ($T = 10\text{--}300\text{ K}$), based on the 2-phase model fits of the PDF data mentioned earlier. ADPs reflect atomic thermal motion and possible static disorder of atoms in the structure.⁶⁶ Isotropic T -dependent ADPs (characterised by $U_{iso}\text{ Å}^{-2}$) for M sites in the two phases considered are plotted in Fig. 9. All the ADPs in sample S12 (Fig. 9(a)) show similar values that are typical of nanostructured systems,^{67,68} displaying a smooth upward trend with increased temperature. When going to Co-richer samples (S21 – Fig. 9(b), S35 – Fig. 9(c)) the ADPs for the Oh metal atoms in the spinel phase and those for the metal atoms in the rock-salt phase, remain approximately the same, as depicted by interpolating the ADP curves to $T = 0\text{ K}$ and $T = 300\text{ K}$. On the other hand, the ADPs for the Td metal atoms in the spinel grow with the Co-content (*cf.* %Co increases on going from Fig. 9(a) to Fig. 9(c)), indicating possibly higher static disorder in the M_{Td} sublattice. The absence of M_{Td} ions from their predicted crystallographic sites, as suggested from the previous analysis based on simulations, makes the corresponding M_{Td} - M_{Td} pair bonds more compressible, thus allowing for broader atomic thermal motion. In fact, the ADP_{Td} curve, observably pushes away from the ADP_{Oh} curve on going from S12 to S21 and S35 (Fig. 9). This apparent “splitting” becomes more significant as the Co content increases, implying significantly different static disorder associated with more dramatically perturbed chemical environment of the Td coordinated metal ions as compared to the Oh sites. This trend is further corroborated by the extracted Einstein temperature, Θ_E , obtained from fitting the T -evolution of the ADPs with the correlated Einstein-model (Fig. 9):⁶⁹

$$\sigma^2(T) = \sigma_0^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth \frac{\Theta_E}{2T} \quad (5)$$

In this description, assuming Fe-Fe atom pairs only, Θ_E become significantly smaller for Td ions, when the Co-content increases, thus suggesting lattice softening. At the same time a significant increase of σ_0 for Td sites indicates a notable increase of static disorder in the M_{Td} sub-lattice (ESI, Table S3†). A similar trend could be recognized for the rock-salt ADPs, which however show slightly lower values upon the

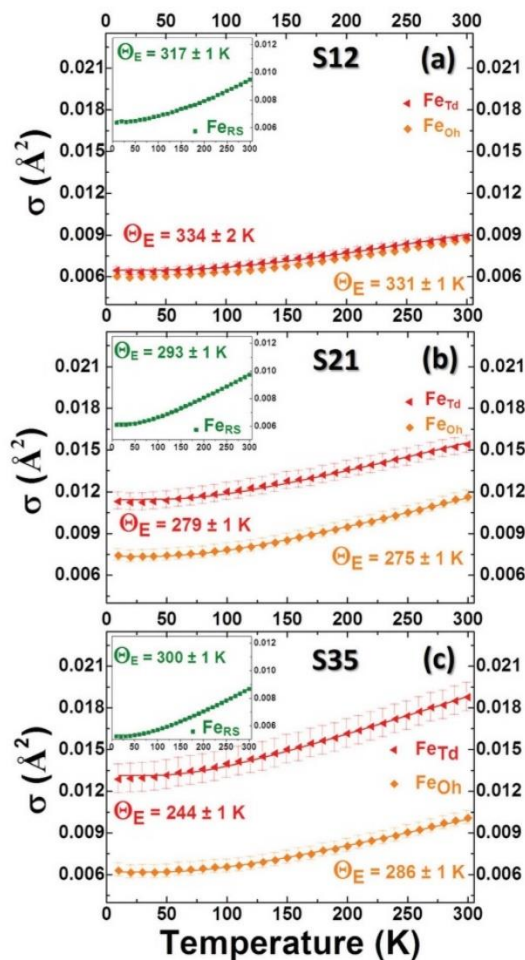


Fig. 9 Refined isotropic temperature parameters (σ) of Fe atoms in rock-salt (RS) (Insets: green points), Fe_{Oh} (orange points) and Fe_{Td} (red points) in spinel, derived from refinements of experimental PDFs in the 10–300 K temperature range, for nanocrystal samples S12 (a), S21 (b) and S35 (c), on the basis of a typical 2-phase model of a rock-salt/spinel configuration. Error bars are shown, although, for RS they are smaller than the actual symbols. The T -dependent temperature parameters were further analysed in view of the correlated Einstein model (solid lines) to obtain the Einstein Temperature, Θ_E and evaluate the average static thermal displacements, σ_0 (see text for details).

Co-level increase, implying the subtle stabilization of the rock-salt phase against the spinel one. Minimal variations in the crystallographic site preference of Co ions (Td or Oh) from sample to sample cannot be excluded as well. Overall, the significant changes in ADPs, Θ_E and σ_0 for Td sites confirm that disorder in the Td spinel sites, mediated by Co incorporation in the lattice, is the predominant effect.

A plausible explanation of the above-mentioned effects may arise from an earlier proposed pathway for rock-salt self-passi-



variation, through clusters of defect-units that coalesce in order to nucleate ferrosipinel phases.^{42,59,60} Based on this mechanism, highly defective rock-salt structures would have a large population of vacant M^{2+} sites in the rock-salt lattice, which would give rise to a significant amount of interstitial M^{3+} ions for charge balancing reasons (Fig. 2d). Such interstitial ions are coordinated by ordered vacant sites (V) in such a manner (*cf.* V_T -Td defect clusters),⁵⁹ which resembles the M_{Td} sites in spinels (Fig. 2e). Thus, during the rock-salt to spinel oxidative conversion, these interstitials may have the tendency to become M-ions occupying Td atomic sites in the spinel structure. In a less-defective rock-salt system, such as that obtained by Co-substitutions (Fig. 2c), there is less need for such charge balancing, thus resulting in fewer interstitial ions. It seems that the lower population of these interstitials in the Co-mediated rock salt phase has as a consequence, a lower population of M_{Td} ions in its oxidized form (spinel) that reflects in more abundant Td vacant sites.

In summary, the PDF analysis was able to evaluate the crystal structure of the rock salt core and the spinel shell and quantify their average relative volumetric ratio (see ESI, Table S3†) for each particle batch. The analysis suggests that the incorporation of Co ions in the Fe_xO phase, cures the commonly suffering from defects structure by effectively increasing the occupancy of metal ion sites in the rock salt phase. This seems to give the core a higher degree of resistance against oxidative conversion to a spinel shell. Thus particles with a higher Co content have also higher volume fractions of the rock salt phase in the core (ESI, Table S3†). The xPDF results indicate that a higher M^{2+} stoichiometry in the rock salt part by Co-substitutions, results in increased levels of unoccupied Td sites in the spinel, likely through oxidative shell creation involving an ordered defect clustering mechanism, while Oh sites may retain a typical moderate sub-stoichiometry, as implied by the comparable across the samples ADPs (Fig. 9).

Magnetic behavior

In view of the variation of Co% content among the nanoparticle samples, the consequent structural evolution of the core@shell structure and the deviation from a perfect, fully stoichiometric crystallographic ordering (*vide supra*), we measured and evaluated their magnetic properties. Our main interest was to investigate whether and at what extent the identified structural characteristics affect the magnetization of the particles, the exchange interactions and the magnetocrystalline anisotropy, as depicted in measurable quantities, such as χ (magnetic susceptibility), M_s (saturation magnetization), H_{EB} (exchange bias field) and H_c (coercive field). The dc magnetic susceptibility $\chi(T)$ curves (Fig. 10d–f), measured based on zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) protocols,⁷⁰ show a broad maximum, indicative of the characteristic temperature, T_B , separating the superparamagnetic from the blocked state, as a result of the competition between the thermal energy and the magnetocrystalline anisotropy on the nanoscale, and is commonly expressed to be proportional to the particle volume and magnetic anisotropy.⁷¹ Here, for

similar particle volumes, T_B seems to be governed by the Co content and is increasing in a nearly linear way (Fig. S7, ESI†), probably due to increased magnetocrystalline anisotropy caused by the incorporation of Co in the lattice. Additionally the ZFC part of the $\chi(T)$ curves presents a sudden drop in all samples (Fig. 10d–f), which resembles the paramagnetic to antiferromagnetic (AFM) transition, marked by the characteristic Néel temperature, T_N . The latter, progressively shifts from a low-temperature transition, as in wüstite (*cf.* FeO, $T_N = 198$ K) towards room temperature, with Co-level increase (*cf.* CoO, $T_N = 291$ K).⁷² It is peculiar though to think whether the subtle anomaly at 125–150 K in the low-Co% sample S12, with an increased volume fraction of the spinel shell, could be linked to a Verwey-like transition (T_V), usually observed in bulk magnetite,⁷³ as well as in its nanostructured counterparts.^{74,75} Actually, similar Verwey-like transitions at various characteristic temperatures for Mn-, Zn-, and Co-substituted spinel ferrites have been reported.⁷⁶

In view of assessing the coupling of lattice to magnetic transitions, the temperature variation of the refined lattice parameters from xPDF is considered. For the spinel phase, they show a systematic evolution with increasing temperature for all samples (Fig. 10g–i). Namely, an initial drop at ~50 K until they reach a minimum between 120 K and 150 K and then a constant expansion with further T increase. It is worth noting that the more intense, step-like drop of the lattice parameter for sample S35 at 50 K coincides with a subtle anomaly shown in the ZFC $\chi(T)$ around the same temperature. It is however unclear if these barely visible anomalies in the magnetization curves are indeed related to delicate magnetoelastic effects, as the resolution of our magnetometer could not permit identifying such systematics across all samples studied. However, the lattice parameters of the rock salt core present also a similar anomaly, in the same T -range as that corresponding to the spinel phase. As the two crystallographic phases are mechanically coupled, magnetostriction (*cf.* compressive strain) may operate through their common inorganic interface to mediate the cross-coupling between the distinct structures.

Additionally, hysteresis loops were recorded under field-cooling conditions to further support the development of a macroscopic, exchange bias field (H_{EB}) caused by interfacial exchange interactions. To further investigate the processes leading to H_{EB} , $M(H)$ loops under gradually increasing cooling fields have been recorded for selected NP samples. Fig. 11(a) shows the evolution of H_{EB} with increasing cooling fields for samples S12 and S21, compared to an earlier studied 15 nm core@shell spherical $FeO@Fe_3O_4$ sample (identified as S15 in reference³⁴). A quite peculiar observation results from their comparison. In S12 H_{EB} values are much higher than those of S15, as expected from the better-preserved AFM core and the subsequently larger interface between the AFM and Fm phases, further assisted by the possible magnetic inhomogeneities stemming from higher magnetocrystalline anisotropy due to Co substitution. There is however, an important diminution of H_{EB} for sample S21, which presents even weaker exchange-bias than the non-Co-containing iron oxide sample.



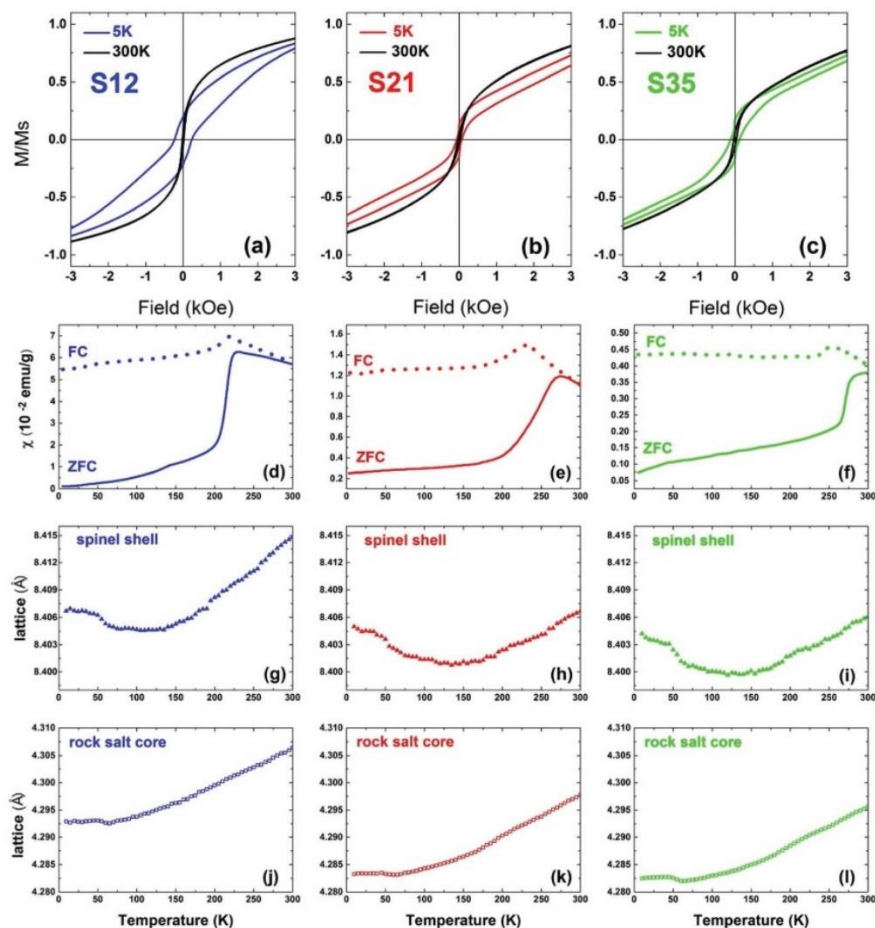


Fig. 10 The low-field part of the normalized hysteresis loops (M/M_s) at 5 K and 300 K for nanocrystal samples S12 (a), S21 (b) and S35 (c) taken under zero field-cooled protocols. Temperature evolution of the zero-field cooled (ZFC, solid lines) and field-cooled (FC, dotted lines) susceptibility curves for the nanocrystals S12 (d), S21 (e) and S35 (f), under a magnetic field of 50 Oe. Lattice parameter temperature evolution in the same T -range for core (j–l) and shell (g–i) crystallographic phases.

Furthermore, while all samples present a weak discontinuous step like variation of magnetization near zero field (Fig. 10a–c), only sample S12, compared to S21, shows two switching field distributions, marked by different maxima in dM/dH ZFC and FC protocols (ESI, Fig. S9†), suggesting an inhomogeneous magnetic behavior possibly arising from coexisting magnetic components of contrasting H_c s. Summarizing, magnetization characteristics, such as χ , M_s , and T_B appear to present the expected, Co-mediated behaviour for such particles, which is mainly related to the spinel phase.^{18,35,77} On the other hand, the morphological and structural study of S12 and S21 (HRTEM and xPDF) suggests that both samples have a rather narrow size distribution, similar average sizes and core to shell volume ratios (Fig. 3, Table S3 in ESI†), which merely would

not give rise to such inhomogeneities in magnetism and the differences in the H_{EBs} .

One can however argue that the outcomes are a likely consequence of the clustering of MNPs that perturbs the intrinsic magnetic properties due to dipolar interactions. We are of the opinion that such an effect may be negligible, because (i) even when the “concentration” of MNPs is the largest (e.g. S35: take into account the mass of cotton wool and nanoparticle powder used, 10.3 vs. 14.6 mg), the estimated volume of the nanoparticle powder is approximately 2% of the volume of cotton wool, inferring a large average distance of the embedded in the cotton wool NCs and (ii) the emerging anisotropy contribution due to Co and vacancies (*vide infra*: Monte Carlo simulations) plays the dominant role in the magnetic behaviour of



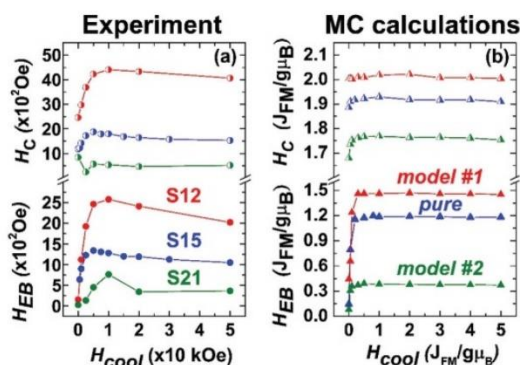


Fig. 11 (a) Experimentally determined exchange bias (H_{EB} , full circles) and coercive fields (H_C , half-full circles) and (b) Monte Carlo calculations of H_{EB} (full triangles) and H_C (half-full triangles) for the three heterostructured nanocrystal models (Fig. 1).

the MNPs and masks the interparticle interactions even in the lower anisotropy case. Thus, a cause for the observed differences must be sought in view of the lattice compositional variations imposed by Co-substitutions and the different distribution of defects (in terms of Fe-vacancies) in the nanoparticle volume.

Monte Carlo modeling of MNPs

Evolution of macroscopic magnetic parameters. In order to rationalise the physical property evolution, we utilized Monte Carlo (MC) simulations to investigate how Co substitution in the MNPs' crystal lattices, influence (i) the core/shell volume fraction ratio, (ii) the atomic-scale defects (Fe/Co-lattice site vacancies) and (iii) their distribution in the nanoparticle volume, that altogether may be key parameters that couple to magnetism. MC calculations offer the exchange bias field (H_{EB}) and the coercive field (H_C) as a function of the applied cooling field strength, for low- T (Fig. 11b). The parameters in the simulated models (Fig. 1) were chosen in such a way that we could investigate whether the experimentally observed trend, depicted in Fig. 11a is reproduced when the Co substitution level increases. The core/shell volume ratio, the relative amount of vacancies and their phase preference (core or shell) in these models, are considered as Co-related effects and constitute a simplified, representative illustration of the experimental observations and the conclusions made from the xPDF analysis.

The corresponding amount and type of spin in each region of the three simulated MNPs ("pure", model #1, and model #2; Fig. 1) are given in Table S1 in the ESI† H_{EB} is directly related to the applied H_{cool} , as a result of uncompensated spins frozen at the core-shell interface. There is a sharp increase in the H_{EB} , when starting from zero-field and gradually applying larger H_{cool} (Fig. 11). This is attributed to the competition between the Zeeman energy and the other magnetic interactions within the system. As the H_{cool} increases, the magnetic

coupling between the field and the magnetic moments (Zeeman energy) increases, tending to orient them along the field direction. For high enough fields, such coupling competes with the other magnetic interactions within the system overcoming the exchange coupling at the interface, which leads to a peak and then a gradual decrease of the H_{EB} when the Zeeman energy dominates. This decrease is mainly determined by the intrinsic magnetic anisotropy of the system and by its microstructure.^{53,78} Differences between the observed and the MC calculated results are attributed to the fact that the model takes into account only the essential characteristics of the particle microstructure. H_C on the other hand, although similarly affected by Zeeman energy, is much less dependent on the H_{cool} because it is governed largely by the magnetocrystalline anisotropy in both magnetic phases, thus allowing for relatively high values even at $H_{cool} = 0$. Experimental and MC calculated results shown in Fig. 11 are in line with the described mechanisms. For an in-depth understanding of the mechanisms that dominate these measurable quantities, one has to look more closely into the details of crystal lattice configuration of the simulated models (Fig. 1, section S1 in the ESI†).

Apart from the competition of the spins at the core-shell (AFM-FiM) interface, some spins in the AFM phase (closed to, but not necessarily at the interface) can contribute to the exchange bias. Such spins are pinned to a certain direction after the field cooling, and are coupled to the FiM layer.⁷⁹ The origin of these pinned moments is not yet quite clear, but they are believed to be related with some kind of disorder, such as point defects.⁸⁰ In fact, weak H_{EB} s have been measured in the past for highly defective (due to crystallographic vacancies), single phase sub-critical size ($d \sim 10$ nm) FiM NCs.³⁴ In order to give an estimate of these effects in the MC calculation (Fig. 11b), the contribution of defects accounted for in these models was also examined (Fig. 1, Table S1 in the ESI†). So, upon Co-substitution:

model #1, represents particles with a significant amount of defects in their AFM core and core-IF, acting as pinning centres. The shell, with no defects at all, adopts a perfect FiM ordering. Additionally, the shell's large volume fraction in relation to the total particle volume means that the pinned moments around the defects should exhibit a strong coupling with the easily magnetized FiM phase, resulting in a large exchange bias. The inhomogeneous reversal of spins found in such exchange-bias systems leads to an increased H_C as well,⁸¹ illustrated also in Fig. 11b for model #1.

"pure" model, offers a somewhat lower exchange bias and coercive fields. Although this model has a similar AFM volume (20% core compared to 25% core in model #1), the significantly smaller population of defects in the core and the core-IF results in less pinning centres and consequently exchange interactions, lowering the H_{EB} and H_C . A more defective FiM shell should also negatively affect its ability to couple with pinned spins near the AFM/FiM interface.

model #2, presents the lowest calculated H_{EB} . In this case, there are no defects at all in the AFM core, which could play



the role of pinning centres. The increased volume fraction of the core (50%) results in a relatively thin and highly defective FiM shell, which along with a high Co percentage (Co substitution decreases the magnetization of spinel: Fig. 10d–f, Table S4 in ESI†) is unable to strongly interact with the uncompensated spins at the AFM/FiM interface. Thus, such a small H_{EB} , as shown in Fig. 11b, is the outcome. Normally, an increased Co-level in a given Fe/Co spinel system would increase its coercivity, due to the increased magnetocrystalline anisotropy, mediated by Co. This is not the case in model #2 because of the discussed morphological characteristics (smaller volume of the spinel-FiM phase, which has a rather negligible contribution in H_C) and the very weak exchange coupling interactions.

Towards optimally performing MNPs. The discussed behaviour of the simulated models is in good agreement with the experimental trends. In that respect, sample S12 presents the highest H_{EB} and H_C values among all samples, since it has a rather defective core, surrounded by a not so defective spinel shell, involving a relatively low Co-content, as shown by the structural analysis. On the other hand, sample S21 shows a weaker performance, in terms of H_{EB} and H_C , which is explained by its less defective and larger core, surrounded by a more defective shell together with a higher Co-substitution rate. The S15 would be expected to perform in a similar manner to S12. It turns out though that since heterostructured $\text{FeO}@Fe_3O_4$ NCs⁴⁰ are not able to preserve the oxidation-sensitive core³⁴ (compared to Fe/Co-bearing MNPs, with similar structural and morphological characteristics, e.g. S12), the AFM/FiM interface is compromised as well as the ability of S15 for larger exchange coupling.

To shed light on the effects of Co-substitution and defects (vacant sites), on H_{EB} and H_C , we further investigated several variations of model #1 and model #2, looking into how the core or shell separately may be affected (S1, Fig. S1 and Fig. S2 in ESI†). A particle with a perfectly ordered, non-defective core would exhibit the poorest magnetic response. However, this extreme case is rather impossible to obtain in a lab-based chemical synthesis protocol. Realistically, the rock salt core plays mainly a role in the exchange interactions to the extent that it creates a well-defined AFM/FiM interface, so, it is crucial that it can be sufficiently protected from oxidation and preserved over time. On the other hand, the spinel shell seems to be strongly, negatively impacted by a large population of defects, because these perturb the FiM ordering, and thus the shell's ability to interact with uncompensated or pinned spins in the core, near the interface. We find that raising the Co-concentration has a favourable effect on the properties of interest (Fig. S2, ESI†), including counter-balancing the detrimental defect-induced effects.

Therefore, designing plausible optimized core@shell MNPs, where sizeable H_{EB} and H_C are combined, while high magnetization values are maintained, would require devising NCs, bearing key characteristics, namely: (i) grown in the size range close to 15 nm, (ii) have a moderate Co substitution level (~10%), (iii) involve a well-preserved core, accounting for a

low-fraction (~20–30%) of the entire particle volume, with defects typical of a sub-stoichiometric rock-salt phase, and (iv) a spinel shell that is as less defective as possible, preferably resembling the ideal spinel structure. It is not surprising that S12, which presents a desired magnetic behavior (Fig. 10d and 11a), has such characteristics, making this sample a nearly optimal candidate for applications.

Calculation of the specific absorption rate (SAR)

The measured magnetic properties and the associated lattice-driven effects, discussed in the previous sections, aimed to set the stage for assessing the MNPs' application potential as smart heating mediators. The possibility for exploiting magnetic heating, generated by ferrite particles exposed to AC magnetic fields, offers an innovative modality in biomedical applications. To this extent magnetic hyperthermia treatment of tumours, has been extensively studied in recent years.⁸² Ferrite particles have been widely considered for such applications, as their heating power shows a marked dependency on the particle size and high sensitivity in size-distribution met in real samples.¹¹ In that respect, the largest among them ($d \sim 25$ nm), display enhanced magnetically-induced heating performances, especially when structural defects occurring during synthesis are eliminated.³⁰ However, under particular circumstances, during the oxidative transformation of $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_3O_4$ core-shell nanocubes ($d \sim 2.3$ nm), atomic scale defects, such as Fe^{2+} deficient sites, may positively influence hyperthermic properties.⁸³ Along this direction, raising the population of Fe-vacancies, in small size Fe_3O_4 nanospheres ($d \sim 8$ nm), seems to offer an alternative exploitable pathway for magnetic hyperthermia.³⁴ The differences in the observed heating responses are generally related to critical particle sizes⁸⁴ and magnetic anisotropy terms.⁸⁵ Thus, optimizing the latter for particle sizes, tailored within the biological compatible limits, set by toxicity and patient discomfort,⁸⁶ is particularly important. In this endeavor, heat generation capabilities can be assisted further by tuning the MNPs' morphology,⁵⁵ including topologically arranged coupled core and shell phases,¹² and increased cation deficiency or even control composition.

The detailed characterization of the $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ IONCs, involving properties such as H_{EB} and H_C , pertaining to exchange and magnetocrystalline anisotropies, was aimed at exploring possible complementary pathways for enhancing the heating performance of exchange coupled AFM/FiM phases. For this purpose, we calculated the SAR values for the studied MNPs, according to the linear response theory for the Néel-Brown relaxation model.¹⁰ (S2, ESI†) The calculations were performed for different AC field amplitudes, H_0 , at a frequency of $f = 500$ kHz. The SAR performance for MNPs with various structural characteristics is compiled in Fig. 12. The calculations compare Co-substituted (12%–35%) mixed-metal oxides, developed for this work, and two contrasting iron oxide particles, with no Co-incorporation, reported earlier. The latter are either similar to the Co-derivatives' size, with a $\text{Fe}_x\text{O}@Fe_3O_4$ core@shell (S15; $d \sim 15$ nm) structure, or of a



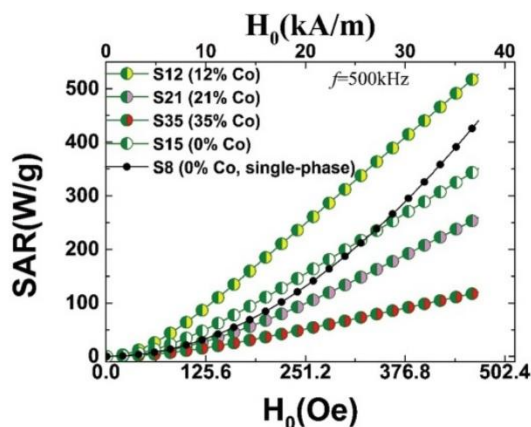


Fig. 12 Specific absorption rate (SAR) calculated on the grounds of susceptibility losses (AC field amplitude, H_0 and $f = 500$ kHz) for Co-substituted heterostructured nanocrystals (15 nm), which are compared with 8 nm (S8) and 15 nm (S15) Fe-containing only³⁴ nanocrystals; SAR values are derived in view of the linear response theory of a modified Néel-Brown relaxation Monte Carlo model.

sub-critical size, involving single-phase (S8; $d \sim 8$ nm), highly defective ferrosipinel NCs.³⁴

Since SAR shows a marked dependency on particle size, the size distribution in real samples is crucial when comparisons are drawn. For example, experiments on cobalt ferrite MNPs (8–25 nm) find SAR values ranging from 40–50 $W g^{-1}$ in small sizes (8 nm) and depending on the conditions (H_0, f), raise up to about 600–800 $W g^{-1}$ at intermediate sizes (13–15 nm).⁸⁷ To place the present work in the context of related experiments, we would like to note that our calculated magnetic fluid heating power of 300–400 $W g^{-1}$ (Fig. 12) for the present core@shell nanoparticles, are for example, within the window of measured SAR values, obtained from polydisperse iron-oxide (cf. maghemite and cobalt ferrite) nanoparticles,¹¹ with characteristic diameters between 12–17 nm (*i.e.* similar to our MNPs), studied also under related conditions ($H_0 = 24.8$ kA m^{-1} and $f = 700$ kHz).

The calculated SAR values follow a smooth monotonic increase (Fig. 12), resembling the experimentally measured upward trends reported previously.⁸⁴ The higher anisotropy volume of MNPs with a core@shell topology results in a deviation from the quadratic field dependence of the SAR,⁸⁷ displayed only by the smaller particle (S8). On one hand, increasing the anisotropy of ferrite MNPs, consisting of a single magnetic phase (S8) by introducing a large amount of defects and thus spin-pining centers, makes such particles to perform comparably to the $Fe_xO@Fe_3O_4$ system (S15) carrying higher exchange anisotropy (cf. S8–S15, Fig. 12). However, when the magnetocrystalline anisotropy is raised by introducing Co ions in the lattice, in addition to an already strongly exchange-coupled system, the resulting SAR performance is assisted further (cf. S12, Fig. 12), thus supporting our aforementioned

hypothesis for a nearly optimally designed candidate (S12). Worth noting though, that the simple coexistence of Co ions and AFM/FiM interfaces does not warrant enhanced SARs. Our calculations indicate that high magnetocrystalline anisotropies, usually expressed by large $H_{C,S}$, and high exchange anisotropies, supported by sizeable $H_{EB,S}$, are prerequisites for optimal SAR values. In fact, the evolution of the calculated SARs (cf. S12 > S15 > S21; Fig. 12) follows the trend obeyed by the related magnetic quantities (Fig. 11) that are mediated by compositional changes (*i.e.* Co-content and vacancies). Further Co-content increase generates an even weaker SAR performance (S35), due to the Co-mediated nanocrystal transformations and the consequent H_{EB} and H_C weakening, already discussed.

Conclusions

The effects of cobalt incorporation in spherical core@shell $Co_yFe_{1-y}O@Co_xFe_{3-x}O_4$ NCs ($d \sim 15$ nm) have been studied on an atomistic level. We find that the sub-stoichiometric rock salt-like wüstite (Fe_yO) tends to heal its vacant Fe sites upon Co substitution, helping its stabilization. The trend becomes more prominent at elevated Co levels that appear to impede the mechanism for the oxidative conversion of rock salt to spinel. Self-passivation of the initially formed rock salt NCs is still possible, creating a spinel-like shell, which yields core@shell nanostructures with relatively high volumetric ratios of the core phase that grows with the Co content. The xPDF analysis indicate that a higher divalent metal (M^{2+}) stoichiometry in the rock salt part by Co-substitutions, results in increased levels of unoccupied tetrahedral (Td) sites in the spinel, likely through oxidative shell creation involving an ordered defect-clustering mechanism. The population of Td site atomic-scale defects of the shell is directly correlated to the core stabilization and increases when Co abundance increases. On the other hand, the extent of octahedral (Oh) vacant sites seems to follow the more conventional behavior met in ferrosipinel nanostructured systems.

Concerning the magnetic properties, the core-to-shell volumetric ratio is shown to have an immediate effect on the buried interface dimensions, thus affecting the exchange coupling interactions, reflecting a sizeable exchange-bias field (H_{EB}). The latter shows a strong correlation with the cooling field strength and depends on the ability of the available uncompensated spins at the AFM-FiM interfaces. On the other hand, the coexistence of Co sites and atomic-scale defects in the crystal structure, in the form of Fe- and/or Co-ion Td vacancies (predominantly in the spinel phase), significantly affects the magnetocrystalline anisotropy and magnetic ordering. We find that raising Co-concentration has favorable effect on the properties of interest, including changes in the magnetization values and coercive fields (H_C). In fact, the enhanced H_C and H_{EB} seem to be prerequisites for hyperthermic effects entailing high specific absorption rates (SAR).



Combining experiments with Monte Carlo simulations, we are able to suggest that designed heterostructured NCs of about 15 nm total diameter (*cf.* below the critical size, $d < 20\text{--}30$ nm), synthesized by controlled colloidal chemistry protocols, with a Co content level of about 10%, which leads to a volumetric fraction of the core to about 20–30% (over the whole particle volume), should result in optimal heating power. To achieve such a performance, the nanoarchitecture is dressed with the advantageous protection of the spinel shell, in contrast to not that well-performing, in terms of SAR, non-Co-containing iron oxide NCs. The suggested Co substitution level allows for a certain amount of desirable defects in the rock salt core, but would not create excessive vacancies in the Td sites in the spinel, which would perturb its otherwise beneficial FIM ordering and the shell's ability to interact with uncompensated spins near the buried interface. Fine tuning of such quantities, could result in MNPs with remarkable magnetically mediated heating power for possible hyperthermia applications.

Author contributions

Investigation: GAnt – synthesis/XRD/TEM/EDS; investigation: EB, MA, GAnt – PDF; investigation: VI and GAus – magnetic measurements; formal analysis; GAnt – experiment; formal analysis: MV and KNT – theory; writing – original draft: GAnt; writing – review and editing: GAnt, EB, AL; supervision: AL; project administration: AL; conceptualisation: AL.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This research used the beamline 28-ID-2 of the National Synchrotron Light Source II, a U.S. Department of Energy (DOE) User Facility operated by Brookhaven National Laboratory (BNL). Work in the Condensed Matter Physics and Materials Science Division at BNL was supported by the DOE Office of Basic Energy Sciences. Both activities were supported by the DOE Office of Science under Contract No. DE-SC0012704. KNT and MV acknowledge the support received by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme: FET Proactive under grant agreement No. 731976 MAGnetic nanoparticle based liquid ENergy materials for Thermoelectric device Applications (MAGENTA) www.magenta-h2020.eu.

Notes and references

- 1 M. Casavola, R. Buonsanti, G. Caputo and P. D. Cozzoli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 837–854.
- 2 A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4303–4306.
- 3 L. He, M. Wang, J. Ge and Y. Yin, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1431–1440.
- 4 N. A. Frey and S. Sun, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, CRC Press, 2011.
- 5 D. W. Elliott and W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 4922–4926.
- 6 P. Tartaj, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer and C. J. Serna, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 5243–5249.
- 7 D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389–458.
- 8 Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167.
- 9 G. C. Papaefthymiou, *Nano Today*, 2009, **4**, 438–447.
- 10 R. E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, **252**, 370–374.
- 11 J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri and F. Gazeau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2628–2635.
- 12 S. Noh, W. Na, J. Jang, J.-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin and J. Cheon, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3716–3721.
- 13 S. Leulmi, H. Joisten, T. Dietsch, C. Iss, M. Morcrette, S. Auffret, P. Sabon and B. Dieny, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 132412.
- 14 R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2373–2433.
- 15 J. Nogués and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **192**, 203–232.
- 16 M.-H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K. Stojak Repa, Z. Nemat, R. Das, Ó. Iglesias and H. Srikanth, *Nanomaterials*, 2016, **6**, 221.
- 17 A. H. Habib, C. L. Ondeck, P. Chaudhary, M. R. Bockstaller and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 07A307.
- 18 W. Baaziz, B. P. Pichon, Y. Liu, J.-M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, E. Terrier, N. Bergeard, V. Halté, C. Boeglin, F. Choueikani, M. Toumi, T. Mhiri and S. Begin-Colin, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5063–5073.
- 19 A. Pardo, B. Pelaz, J. Gallo, M. Bañobre-López, W. J. Parak, S. Barbosa, P. del Pino and P. Taboada, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 2220–2231.
- 20 R. Kant, D. Sharma, A. Bansal and R. Singh, *Mater. Technol.*, 2021, **36**, 513–520.
- 21 K. Pradeev raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, M. R. B. Johan, F. A. Aziz, R. F. Rafique, R. Thamiz Selvi and R. Rathina bala, *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, **13**, 229.
- 22 B. Cojocaru, D. Avram, V. Kessler, V. Parvulescu, G. Seisenbaeva and C. Tiseanu, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 9598.
- 23 P. Bhattacharya and S. Neogi, *Rev. Chem. Eng.*, 2019, **35**, 861–876.
- 24 P. R. Kratzert, J. Puls, M. Rabe and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 2814–2816.



- 25 R. Beaulac, P. I. Archer, S. T. Ochsenein and D. R. Gamelin, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3873–3891.
- 26 D. Chen, R. Viswanatha, G. L. Ong, R. Xie, M. Balasubramanian and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9333–9339.
- 27 S. Gupta, S. V. Kershaw and A. L. Rogach, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6923–6944.
- 28 X. Liu, Y. Zhang, Y. Wang, W. Zhu, G. Li, X. Ma, Y. Zhang, S. Chen, S. Tiwari, K. Shi, S. Zhang, H. M. Fan, Y. X. Zhao and X.-J. Liang, *Theranostics*, 2020, **10**, 3793–3815.
- 29 A. Rajan and N. K. Sahu, *J. Nanopart. Res.*, 2020, **22**, 319.
- 30 R. Chen, M. G. Christiansen, A. Sourakov, A. Mohr, Y. Matsumoto, S. Okada, A. Jasanoff and P. Anikeeva, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 1345–1351.
- 31 S. Tong, C. A. Quinto, L. Zhang, P. Mohindra and G. Bao, *ACS Nano*, 2017, **11**, 6808–6816.
- 32 J.-H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. H. Moon, S. Noh, J. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park and J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 418–422.
- 33 D. Yoo, H. Jeong, S.-H. Noh, J.-H. Lee and J. Cheon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 13047–13051.
- 34 A. Lappas, G. Antonaropoulos, K. Brintakis, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, V. Iannotti, G. Ausanio, A. Kostopoulou, M. Abeykoon, I. K. Robinson and E. S. Bozin, *Phys. Rev. X*, 2019, **9**, 041044.
- 35 S. Anjum, R. Tufail, K. Rashid, R. Zia and S. Riaz, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, **432**, 198–207.
- 36 E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini and C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, **380**, 365–371.
- 37 J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 891–895.
- 38 H. Khurshid, W. Li, S. Chandra, M.-H. Phan, G. C. Hadjipanayis, P. Mukherjee and H. Srikanth, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7942.
- 39 M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, H. Groiss, R. Resel, M. Reissner, G. Hesser, R. T. Lechner, W. Steiner, F. Schäffler and W. Heiss, *Small*, 2009, **5**, 2247–2252.
- 40 R. U. Ichikawa, A. G. Roca, A. López-Ortega, M. Estrader, I. Peral, X. Turrillas and J. Nogués, *Small*, 2018, **14**, 1800804.
- 41 A. Lak, M. Kraken, F. Ludwig, A. Kornowski, D. Eberbeck, S. Sievers, F. J. Litterst, H. Weller and M. Schilling, *Nanoscale*, 2013, **5**, 12286–12295.
- 42 E. Wetterskog, C.-W. Tai, J. Grins, L. Bergström and G. Salazar-Alvarez, *ACS Nano*, 2013, **7**, 7132–7144.
- 43 C.-J. Chen, R.-K. Chiang, H.-Y. Lai and C.-R. Lin, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 4258–4263.
- 44 D. W. Kavich, J. H. Dickerson, S. V. Mahajan, S. A. Hasan and J.-H. Park, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 174414.
- 45 J. Lohr, M. Vasquez Mansilla, M. V. Gerbaldo, M. S. Moreno, D. Tobia, G. F. Goya, E. L. Winkler, R. D. Zysler and E. Lima Jr, *J. Nanopart. Res.*, 2021, **23**, 140.
- 46 B. Kowalczyk, I. Lagzi and B. A. Grzybowski, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, **16**, 135–148.
- 47 C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods*, 2012, **9**, 671–675.
- 48 *Underneath the Bragg Peaks Structural Analysis of Complex Materials*, ed., T. Egami and S. J. L. Billinge, Pergamon, 2012, vol. 16, pp. ii.
- 49 S. J. L. Billinge and M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.*, 2004, 749–760.
- 50 A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch and D. Hausermann, *High Pressure Res.*, 1996, **14**, 235–248.
- 51 P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow and S. J. L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 560–566.
- 52 C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, T. Proffen and S. J. L. Billinge, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **19**, 335219.
- 53 M. Vasilakaki and K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 144402.
- 54 M. Vasilakaki, K. N. Trohidou and J. Nogués, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, srep09609.
- 55 M. Vasilakaki, C. Binns and K. N. Trohidou, *Nanoscale*, 2015, **7**, 7753–7762.
- 56 B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd edn, 2009.
- 57 M. Fantauzzi, F. Secci, M. Sanna Angotzi, C. Passiu, C. Cannas and A. Rossi, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 19171–19179.
- 58 A. Lak, S. Disch and P. Bender, *Adv. Sci.*, 2021, **8**, 2002682.
- 59 C. R. A. Catlow and B. E. F. Fender, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1975, **8**, 3267–3279.
- 60 R. M. Hazen and R. Jeanloz, *Rev. Geophys.*, 1984, **22**, 37–46.
- 61 C.-J. Chen, R.-K. Chiang, S. Kamali and S.-L. Wang, *Nanoscale*, 2015, **7**, 14332–14343.
- 62 W. H. Bragg, *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1915, **30**, 305–315.
- 63 R. W. G. Wyckoff and E. D. Crittenden, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, 1926, **63**, 144–147.
- 64 F. L. Deepak, M. Bañobre-López, E. Carbó-Argibay, M. F. Cerqueira, Y. Piñeiro-Redondo, J. Rivas, C. M. Thompson, S. Kamali, C. Rodríguez-Abreu, K. Kovnir and Y. V. Kolen'ko, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 11947–11957.
- 65 E. Lottini, A. López-Ortega, G. Bertoni, S. Turner, M. Meledina, G. Van Tendeloo, C. de Julián Fernández and C. Sangregorio, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 4214–4222.
- 66 K. N. Trueblood, H.-B. Bürgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, H. H. Schulz, U. Shmueli and S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1996, **52**, 770–781.
- 67 H. Rijckaert, J. De Roo, M. Van Zele, S. Banerjee, H. Huhtinen, P. Paturi, J. Bennewitz, S. Billinge, M. Bäcker, K. De Buysser and I. Van Driessche, *Materials*, 2018, **11**, 1066.
- 68 S. Banerjee, C.-H. Liu, J. D. Lee, A. Kovyakh, V. Grasmik, O. Prymak, C. Koenigsmann, H. Liu, L. Wang, A. M. M. Abeykoon, S. S. Wong, M. Epple, C. B. Murray and S. J. L. Billinge, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 29498–29506.
- 69 J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**, 621–654.



- 70 D. S. Schmool and H. Kachkachi, *Solid State Physics*, ed. R. E. Camley and R. L. Stamps, Academic Press, 2016, vol. 67, pp. 1–101.
- 71 S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **42**, 013001.
- 72 P. A. Cox, *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*, Clarendon Press, 1992, p. 134.
- 73 E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 531–540.
- 74 M. Bohra, K. E. Prasad, R. Bollina, S. C. Sahoo and N. Kumar, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **418**, 137–142.
- 75 A. Mitra, J. Mohapatra, S. S. Meena, C. V. Tomy and M. Aslam, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19356–19362.
- 76 K. L. López Maldonado, L. Vazquez Zubiate, P. de la Presa, J. A. Matutes Aquino and J. T. Elizalde Galindo, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 17C705.
- 77 L. Hu, C. de Montferriand, Y. Lalatonne, L. Motte and A. Brioude, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 4349–4355.
- 78 L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti and L. Signorini, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 052401.
- 79 M. Y. Khan, C.-B. Wu and W. Kuch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **89**, 094427.
- 80 A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1987, **35**, 3679–3682.
- 81 M. D. Stiles and R. D. McMichael, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **63**, 064405.
- 82 C. H. Li, P. Hodgins and G. P. Peterson, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 054303.
- 83 A. Lak, M. Cassani, B. T. Mai, N. Winckelmans, D. Cabrera, E. Sadrollahi, S. Marras, H. Remmer, S. Fiorito, L. Cremades-Jimeno, F. J. Litterst, F. Ludwig, L. Manna, F. J. Teran, S. Bals and T. Pellegrino, *Nano Lett.*, 2018, **18**, 6856–6866.
- 84 G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, A. G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel and K. O'Grady, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, **46**, 312001.
- 85 R. Hergt, S. Dutz and M. Zeisberger, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 015706.
- 86 M. S. Carrião and A. F. Bakuzis, *Nanoscale*, 2016, **8**, 8363–8377.
- 87 T. E. Torres, E. Lima, M. P. Calatayud, B. Sanz, A. Ibarra, R. Fernández-Pacheco, A. Mayoral, C. Marquina, M. R. Ibarra and G. F. Goya, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 3992.



1.3. Δημοσίευση που προέκυψε από κολλοειδείς συνθέσεις νανοκρυσταλλικών δομών Cu-Se-S και σχετική μελέτη μικροσκοπίας TEM και φασματοσκοπίας UV/Vis που πραγματοποιήθηκαν στο ΙΤΕ και το Πανεπιστήμιο Κρήτης.

«Heat-Up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-Se-S Nanostructures—Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction»

Nanomaterials 2021, 11, 3369

DOI: 10.3390/nano11123369



Article

Heat-Up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-Se-S Nanostructures—Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction

Stefanos Mourdikoudis ^{1,2,3,*}, George Antonaropoulos ^{4,5}, Nikolas Antonatos ³, Marcos Rosado ⁶, Liudmyla Storozhuk ^{1,2}, Mari Takahashi ⁷, Shinya Maenosono ⁷, Jan Luxa ³, Zdeněk Sofer ^{3,*}, Belén Ballesteros ^{6,*}, Nguyen Thi Kim Thanh ^{1,2,*} and Alexandros Lappas ^{4,*}

- ¹ Biophysics Group, Department of Physics and Astronomy, University College London, London WC1E 6BT, UK; l.storozhuk@ucl.ac.uk
 - ² UCL Healthcare Biomagnetics and Nanomaterials Laboratories, 21 Albemarle Street, London W1S 4BS, UK
 - ³ Department of Inorganic Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 16628 Prague, Czech Republic; nikolaoo@vscht.cz (N.A.); jan.luxa@vscht.cz (J.L.)
 - ⁴ Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas, Vassilika Voutou, 71110 Heraklion, Greece; ganton@iesl.forth.gr
 - ⁵ Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece
 - ⁶ Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), CSIC and the Barcelona Institute of Science and Technology, Campus UAB, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain; marcos.rosado@icn2.cat
 - ⁷ School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Ishikawa, Japan; mari@jaist.ac.jp (M.T.); shinya@jaist.ac.jp (S.M.)
- * Correspondence: mourdikt@vscht.cz (S.M.); soferz@vscht.cz (Z.S.); belen.ballesteros@icn2.cat (B.B.); ntk.thanh@ucl.ac.uk (N.T.K.T.); lappas@iesl.forth.gr (A.L.)



Citation: Mourdikoudis, S.; Antonaropoulos, G.; Antonatos, N.; Rosado, M.; Storozhuk, L.; Takahashi, M.; Maenosono, S.; Luxa, J.; Sofer, Z.; Ballesteros, B.; et al. Heat-Up Colloidal Synthesis of Shape-Controlled Cu-Se-S Nanostructures—Role of Precursor and Surfactant Reactivity and Performance in N₂ Electroreduction. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3369. <https://doi.org/10.3390/nano11123369>

Academic Editor: Seung Uk Son

Received: 24 October 2021

Accepted: 9 December 2021

Published: 12 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Copper selenide-sulfide nanostructures were synthesized using metal-organic chemical routes in the presence of Cu- and Se-precursors as well as S-containing compounds. Our goal was first to examine if the initial Cu/Se 1:1 molar proportion in the starting reagents would always lead to equiatomic composition in the final product, depending on other synthesis parameters which affect the reagents reactivity. Such reaction conditions were the types of precursors, surfactants and other reagents, as well as the synthesis temperature. The use of ‘hot-injection’ processes was avoided, focusing on ‘non-injection’ ones; that is, only heat-up protocols were employed, which have the advantage of simple operation and scalability. All reagents were mixed at room temperature followed by further heating to a selected high temperature. It was found that for samples with particles of bigger size and anisotropic shape the CuSe composition was favored, whereas particles with smaller size and spherical shape possessed a Cu_{2-x}Se phase, especially when no sulfur was present. Apart from elemental Se, Al₂Se₃ was used as an efficient selenium source for the first time for the acquisition of copper selenide nanostructures. The use of dodecanethiol in the presence of trioctylphosphine and elemental Se promoted the incorporation of sulfur in the materials crystal lattice, leading to Cu-Se-S compositions. A variety of techniques were used to characterize the formed nanomaterials such as XRD, TEM, HRTEM, STEM-EDX, AFM and UV-Vis-NIR. Promising results, especially for thin anisotropic nanoplates for use as electrocatalysts in nitrogen reduction reaction (NRR), were obtained.

Keywords: bottom-up synthesis; electrochemistry; wet chemistry; morphology; copper chalcogenides; nitrogen reduction reaction; metal-organic chemistry

1. Introduction

Noble metal nanoparticles (NPs) have been shown to possess interesting optical properties. More recently, non-noble element copper-deficient copper chalcogenide nanostructures have also been proven to display remarkable plasmonic features. For instance, if colloidal chemical synthetic routes are used, the precursor ratio at the copper-tellurium

system has been reported to affect the final Cu:Te proportion in the nanomaterial product. This, consequently, can influence the resulting crystal structure [1]. Copper selenide NPs are p-type semiconductors which can find applications in several domains, including energy conversion [2] and storage as well as biomedicine [3]. For example, the Cu_{2-x}Se phase has a direct band gap of 2.1 eV. The wide range of possible band gap energies and varying electronic behaviours are most probably related to the variations in Cu to Se stoichiometry, recombination sites due to dislocations, size effects and/or the oxidation state of Cu and Se. Thus, it is clear that the optoelectronic properties of this system are promising and potentially tunable due to the broad range of possible crystal structures, particle sizes and respective band gap values [4]. More specifically, such applications have to do with Li-ion batteries, solar cells and photothermal therapy [5,6]. Several stoichiometric forms of copper selenides exist, such as Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe , CuSe_2 , Cu_5Se_4 , Cu_7Se_5 and non-stoichiometric Cu_{2-x}Se . Their crystalline structures can be cubic, hexagonal, tetragonal, orthorhombic and monoclinic [7]. Several works have highlighted the importance of the choice of the surface ligands in order to tailor smoothly the final optical properties which are crucial for the relative applications. For example, Balitskii et al. illustrated that ligands with electron trapping or donating functional groups could influence the free carrier density and, therefore, the resulting localized surface plasmon resonances (LSPRs) [8]. Zhu et al. synthesized Cu_{2-x}Se with a cubic phase and showed that by modifying the oleic acid to oleylamine ratio, the LSPR wavelength could be tuned over a wide range between 1030–1260 nm [9].

Although there are lots of efficient synthesis routes for copper selenide and other types of metal chalcogenide nanostructures, including solvothermal and colloidal chemical methods [10,11], or even different approaches such as metal-organic vapor phase epitaxy [12], phase-controlled synthesis of Cu-Se nanostructures with high yield and by avoiding the so called ‘hot-injection’ approaches is still under development [13]. Other synthetic methods include, for example, the sacrificing template method [14], hydrothermal synthesis and aerosol-assisted chemical vapor deposition [15]. The morphologies of the copper selenide nanoscale system span from spherical NPs, nanoboxes, nanosheets, nanoribbons, nanocubes and hexagonal nanoplates to other configurations [14]. Especially regarding the Cu_{2-x}Se composition, there are fewer reports on the tuning of their LSPR absorbance over a wide range, in comparison with the Cu_{2-x}S NP system. This may be due to the difficulty to prepare high quality, water soluble and biocompatible copper selenide nanostructures. In fact, the relatively low mutual affinity of copper and selenium may make the size or composition control of the Cu-Se system complicated, especially compared with the Cu-S one [16]. The Cu vacancies (hole densities) in copper chalcogenide NPs arise from the release of copper ions from their surface or grain boundaries. Increasing the number of Cu vacancies, by modifying the value of ‘x’, affects not only the optical properties but can also lead to the improvement of the conductivity of copper chalcogenide NPs [17]. Similarly, decreasing ‘x’ is associated with a decrease in free hole concentration [16]. A lower value of ‘x’ is associated with higher proportion of Cu, also taking into account the Cu_{2-x}Se formula.

Nanostructures with mixed compositions such as copper sulfide-selenide and copper telluride-sulfide prepared by scalable non-injection routes have attracted interest since their optical properties are quite similar to those of the pure binary copper chalcogenides and they can be tuned in a wide range in the near-infrared (NIR) region [18]. In fact, heat-up approaches in organic medium have been shown to be efficient also for the production of other types of ternary systems, such as In-As-Sb semiconductor quantum dots which displayed controlled optoelectronic properties [19]. Considering the composition-dependent optical/electrical properties of metal chalcogenides, in the present work, a one-pot, heat-up metal-organic chemical method was developed, aiming to obtain $\text{Cu}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ nanostructures in a range of compositions, morphologies and crystal structures. Moderate temperatures were employed and Al_2Se_3 was proven to act as an effective selenium source in an unprecedented manner. Dodecanethiol, on the other hand, was shown to act as a massive sulfur

source, which was incorporated in the resulting nanostructures under certain reaction conditions. LSPR peaks were observed in a wide range in the NIR, depending on the features of the different samples. Considerable electrocatalytic activity in the nitrogen reduction reaction was interestingly recorded for some of the copper chalcogenide nanostructures of the present study. This reaction constitutes a mildly operating and environmentally friendly way to produce NH_3 from N_2 [20], and our results are discussed on the basis of the distinct morphologies, compositions and band gaps of different samples.

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis, Composition and Morphology

Initially our goal was to create copper selenide nanostructures using a simple so-called 'heat-up' approach where all reagents are mixed at room temperature and the obtained mixture is heated to a certain temperature. The stoichiometric (1:1) ratio between Cu and Se precursors was kept constant during all synthetic endeavours. We were inspired from the work by Xiao et al. [21] who showed that in principle it is possible to avoid the hot-injection synthetic protocols, which cannot be easily scaled up. A new precursor was tested, aluminium selenide (Al_2Se_3), which had not been previously used to prepare copper selenide NPs. In addition, the final reaction temperature was moderately high (200°C) in most of the samples produced. In the aforementioned paper [21], $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ and elemental Se were employed as selenium sources. With our method, a light green colour was observed at the colloidal dispersion of the NPs produced (Figure S1a), giving a first suggestion of their composition, implying a successful semiconductor production. Apart from Al_2Se_3 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$ was used as the source of copper (see also Table S1 at the Supp. Info, which lists the reagents used for all samples of the current study). Indeed, TEM images for sample Sa1 show the presence of nearly spherical NPs with an average size of 10 ± 2.3 nm (Figure 1a). It is suggested that the pair of surfactants used, oleic acid and oleylamine (Oam), which has been widely employed in NP synthesis [22], helped to keep a controlled size level, hindering uncontrolled growth and aggregation phenomena. Still, the presence of lithium amide seemed not enough to induce an anisotropic plate-like morphology, unlike the case of our previous work on $\text{Cu}_{1.25}\text{Te}$ NPs [1]. Figure 1c shows high resolution-TEM (HRTEM) images of Sa1. The existence of the (110) plane of the orthorhombic Cu_2Se phase (ICDD No 00-019-0401) is indicated by the wide lattice spacings (~ 0.68 nm) in some NPs (Figure 1c, inset on the right side). Such unusually large periodicity has been observed also in a work by White et al., where it was reported to be related to the Cu^+ vacancy ordering mode [23]. Other NPs have apparently shorter lattice spacings (~ 0.35 nm), implying the presence of the (310) plane. ICP-AES (Inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy) measurements revealed an elemental ratio $\text{Cu}:\text{Se}:\text{Al} = 5.7:1:0.2$. The excess of Cu probably occurs in the form of amorphous copper oxide surrounding the Cu-Se cores. The crystal structure of copper selenide might hinder the insertion of 'foreign' elements into its crystal lattice, thus not allowing the presence of a significant amount of aluminium in it [24]. Regarding the fate of the Al of the precursor molecule, it is supposed that it can form some complex compounds with the excess surfactants: afterwards, it can be removed either in the form of a complex or as unreacted Al as part of the supernatant during the centrifugation cycles. Unfortunately, the relatively low yield for Sa1 did not allow to isolate sufficient amount of solid powder for XRD measurements. The UV-Vis-NIR spectrum for this sample features a peak at around 1080 nm (Figure 1d). In a previous report, $\text{Cu}_{1.81}\text{Se}$ NPs of 15 nm size displayed a LSPR band centered at 1100 nm [25]. However, Kriegel et al. had observed the LSPR band with a maximum at around 1350 nm for 12 nm $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ NPs [26]. In another work, 6 nm Cu_{2-x}Se NPs exhibited the highest energy LSPR peak at about 1000 nm, with a LSPR peak near 1300 nm arising for NPs of a 13 nm size [16]. A long and overly comprehensive review paper by Coughlan et al. contains much information on the physical properties of copper chalcogenide NPs, including Cu-Se ones [27]. The respective Tauc plots and the derived band gaps of the different samples of the current study are discussed below.

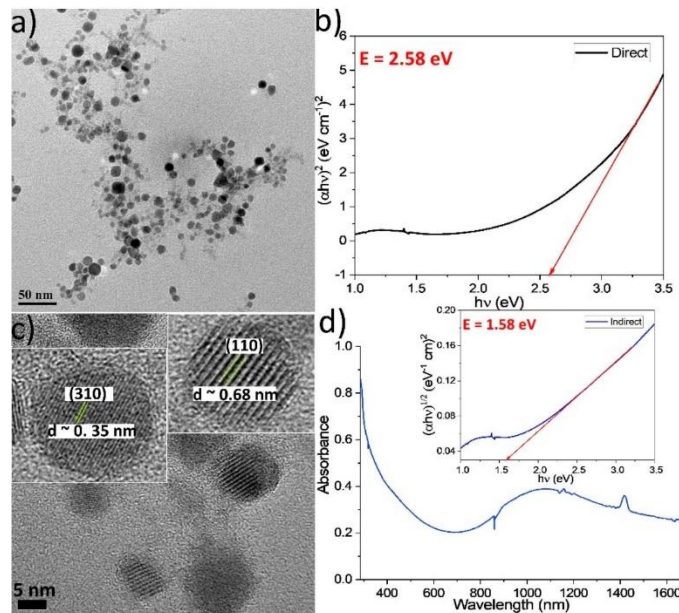


Figure 1. TEM image (a), Tauc plot for direct transitions (b), HRTEM image with manually magnified NPs as insets (c) and UV-Vis-NIR spectrum (d) with Tauc plot for indirect transitions (inset) for sample Sa1.

For the synthesis of Sa2 we attempted to use a more ‘direct’ selenium source, which has also been proven to act successfully in the preparation of metal-selenium chalcogenide nanostructures, that is, elemental Se. Elemental selenium and tellurium are insoluble in the majority of known solvents, which complicates the synthesis of nanostructures containing those elements using ‘simple’ colloidal chemical routes [28]. In our previous work on CuTe nanoplates, trioctylphosphine (TOP) first reacted with Te to provide the TOP-Te precursor [1]. Since selenium has been reported to be soluble in a dodecanethiol-oleylamine mixture [29], we combined these two reagents in sample Sa2. In addition, we added TOP, aiming to study if its co-existence with Li-amide would facilitate to obtain an anisotropic shape, such as in the case of our previous work on Cu-Te nanostructures [1]. The reaction ran rather smoothly, and some yellow colour arose in the course of the synthesis, possibly implying the presence of intermediate complex compounds. This was followed by the appearance of dark brown colour for the final colloid. In fact, TEM images for Sa2 at Figure 2a,b showed the presence of relatively small spherical NPs with a size of 4.5 ± 0.6 nm. The observed size and shape of the NPs cannot be regarded as an unexpected surprise: first of all, TOP was used in its pure form and not in the form of a TOP-Se compound, for instance, such as in the case of our Cu-Te work. Essentially, TOP is a voluminous molecule that has been often associated with hindering excessive particle growth, thus keeping small particle sizes [30]. Another difference with the protocol we used for the Cu-Te is the presence of dodecanethiol in the sample under discussion. Interestingly, ICP-AES measurements revealed a ratio Cu:S:Se = 3.2:1:0.32 in Sa2. It seems that dodecanethiol acted as sulfur donor, whereas a variety of stable complex compounds may have been formed, hindering the incorporation of Se in the NPs. HRTEM images at Figure 2c,d confirm the spherical shape of these NPs, indicating a lattice spacing of around 0.32 nm, assigned to the (811) plane of the Cu₃₁S₁₆ monoclinic crystal structure (ICDD 00-034-0660), but it could also potentially match with the (111) plane of the cubic Cu_{1.8}Se phase (ICDD 01-088-2045). Additionally, in this sample, the presence of a portion of amorphous

copper oxide cannot be excluded, since the samples were kept in air after synthesis. It has to be noted that the reactivity of $\text{Cu}(\text{Oac})_2$ (used in Sa2 as copper precursor) is quite lower than that of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (the Cu source in Sa1, see also experimental part and Table S1 at the Supplementary Materials). Precursors with higher reactivity tend to induce isotropic growth [21]. Still, in the case of Sa2 the reaction conditions used were sufficient to maintain small size and isotropic growth. A peak at around 1360 nm at the UV-Vis-NIR spectrum (Figure S3 at the Supplementary Materials) of Sa2 is in agreement with the presence of copper sulfide composition. The copper sulfide semiconductor shows a prominent LSPR peak in the second biological spectral window of the NIR region (1000–1350 nm), unlike plasmonic metals Ag, Au and Cu which show LSPR peaks in the visible range [31]. Though the particles of the Sa2 sample are relatively small, it is possible that a ‘limited aggregation’ or a somewhat dense arrangement of the NPs led to a red shift of the band to 1360 nm [32]. Normally, smaller NP sizes exhibit LSPR peaks at lower wavelengths in comparison with bigger NPs [16]. Unfortunately, complicated washing procedures resulted in the loss of a significant number of particles, hindering the acquisition of a sufficient sample quantity for XRD measurements.

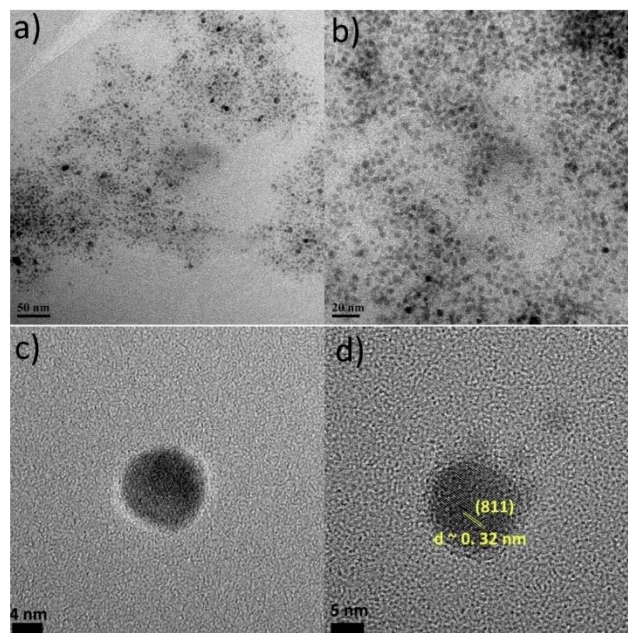


Figure 2. TEM images (a,b) and HRTEM images (c,d) of Sa2.

For the sample Sa3, having observed that we successfully produced NPs using the protocols for Sa1 and Sa2, we decided to test a new protocol by combining those two ones. More specifically, since Al_2Se_3 seemed to be able to indeed act as the Se precursor, we replaced the Se elemental precursor of Sa2 with Al_2Se_3 , which we used in the synthesis of Sa1. Figure 3a,b demonstrate that the majority of the produced NPs had an average size of 4.0 ± 0.5 nm, though a small population of bigger NPs of around 35–45 nm in size was also spotted. It seems that the presence of TOP still maintained most of the NPs at a small size, but the distinct decomposition mode of Al_2Se_3 possibly allowed to produce a portion of larger NPs too. HRTEM images show that some NPs contain crystalline domains which are not always clearly distinguishable, and this complicates the determination of lattice spacing. Still, the NP depicted at Figure 3c has two rather clearly observed

crystalline domains, with lattice spacings 0.33 and 0.2 nm, assigned to the (111) and (220) planes, respectively, of the Cu_2Se cubic crystal structure (ICDD 03-065-2982). The ICP-AES measurements of Sa3 showed a ratio of $\text{Cu}:\text{Se}:\text{S}:\text{Al} = 2.9:1:0.4:0.4$. It seems that also in this sample, Al_2Se_3 acted as an effective selenium source. The partial incorporation of sulfur (due to the dodecanethiol (DDT)) and of Al is also noticed. It seems that under different synthetic conditions (samples Sa1 and Sa3) Al_2Se_3 remains an efficient precursor for the NP system under discussion. This may be due to the fact that copper has low solubility in aluminium at low temperatures, thus preventing the massive insertion of Al in the NPs' crystal lattice [33]. Even at room temperature, a solid solution between Cu and Al might be metastable or difficult to retain, thus suggesting why Al was not massively incorporated in the copper selenide nanostructures. The XRD measurement of Sa3 (Figure 3d) is in fair agreement with HRTEM, indicating the existence of the fcc $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ phase, as the peaks at 52.8 , 31.5 and 62.8° match the ICDD 01-080-4376 pattern of copper selenide (for Co K α source XRD). Since ICP measurements revealed an abundance of Cu, the presence of amorphous copper oxides surrounding the Cu-Se core cannot be excluded. The UV-Vis-NIR spectrum recorded for Sa3 (Figure S4 in the Supporting Information) does not permit to deduce some clear insights, possibly because of the relative particle size polydispersity (co-existence of small with bigger particles) and the presence of Al impurities.

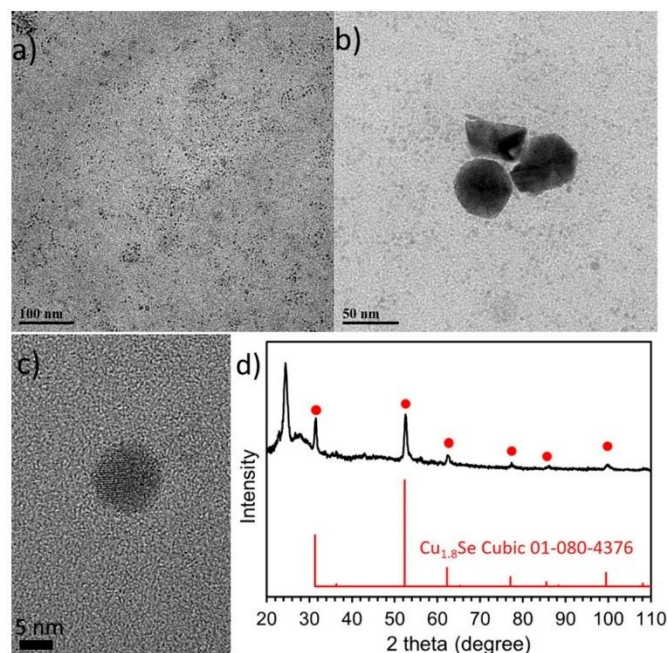


Figure 3. TEM images (a,b), HRTEM image (c) and XRD measurement (d) of Sa3.

As mentioned above, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ has higher reactivity than $\text{Cu}(\text{OAc})_2$; therefore, at sample Sa4 we replaced the latter precursor by the acetylacetonate one, to test its effect, keeping all the other reaction conditions the same as in the case of Sa2. Apart from the fact that precursors with higher reactivity are expected to induce isotropic growth more easily, they tend to produce NPs of a smaller size [21]. In fact, TEM images of Sa4 at Figure S5 show that it consists of NPs of a size of 11.2 ± 2.4 nm, which is somewhat bigger than that of Sa2, whereas a random appearance of a small population of larger NPs in a few zones of the TEM grid was also spotted. This finding demonstrates that the

reactivity of a precursor, in this case the $\text{Cu}(\text{acac})_2$, is not the sole factor which determines the fate of the particle growth. Both precursors, of copper and selenium may not only interact with each other but also with the variety of the other reagents in the flask: all these molecules with amine, carboxylic acid, amide, thiol and phosphine functional groups present distinct functionalities and it is hard to predict how they will behave when they are mixed altogether with the two precursors and heated at high temperature. In our previous work with CuTe NPs, we had noticed that indeed the use of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ instead of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ resulted in smaller NP size: in particular, two populations of rectangular particles with 22.4 and 12.2 nm average sizes were obtained with the former precursor, whereas the $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ systematically yielded a single NP population with an average size above 30 nm [1]. Possibly the DDT, present at Sa4, interacted with the $\text{Cu}(\text{acac})_2$ through its thiol moiety in a manner that hindered the tendency of this copper salt to produce smaller NP sizes. A broad, although not well-defined, band at around 1300 nm (Figure S6) of wavelength was recorded for Sa4, which could imply the existence of a copper sulfide-rich composition, since the $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ sample Sa2 showed rather similar optical properties with the Sa4 [34]. The colloidal dispersion of Sa4 had an orange-like colour (Figure S1b).

Aiming to increase the relatively low yield of Sa4, at sample Sa5 we applied a somewhat higher reaction temperature, with a longer reaction time. Indeed the yield was a bit higher than that of Sa4, and a brownish colloidal product was observed for Sa5. TEM images at Figure 4a,b show the presence of nearly spherical NPs with a mean size of 5.2 ± 0.4 nm. It is possible that the higher reaction temperature (220 °C instead of 200 °C) increased the precursors' reactivity and accelerated the diffusion between copper and selenium, resulting in smaller NP size than in Sa4 [21]. The production of a big amount of nuclei in a short time, due to the higher reaction temperature, may also explain the acquisition of smaller NPs: not much available material would be left to consume and keep feeding the particles, thus an extended stage of particle growth would not be easy to occur. Unfortunately the XRD pattern for Sa5 (Figure S7) does not allow to derive a safe idea on the composition of these particles. The combination of peaks at 24.3° and 45° cannot be matched to a known composition with certainty. ICP-AES composition and STEM-EDS analyses, however, indicate the presence of the copper sulfide phase. In particular, ICP gave a Cu:S:Se ratio of 2.5:1:0.13. In this sample, Se seems to be present in very minor concentrations compared with sulfur. HRTEM images for this sample (Figure S8) confirm that particles are almost spherical in shape and lattice spacing of around 0.3 nm is measured in some of them; however, the mixed composition of Sa5 hinders a safe assignment of a specific crystal structure for this lattice plane. STEM-EDS elemental mapping analysis (Figure S9) yielded a Cu:S ratio of around 1.8 and demonstrated the homogeneous distribution of all elements throughout the NP volume. It seems that under the synthetic conditions used for Sa5, DDT was confirmed to act as a massive sulfur source [18,35]. Concerning the UV-Vis-NIR spectrum of Sa5 (Figure 4c), the LSPR band centered at approximately 1300 nm is in accordance with the existence of a Cu_{2-x}S phase [18].

At the sample Sa6 we decided to study the role of another reagent which has been widely used in nanoparticle synthesis, including for metal chalcogenide systems, that is, trioctylphosphine oxide (TOPO). Therefore, in sample Sa6 we followed the synthetic protocol used for the Sa2, with the exception of replacing the TOP by TOPO. The latter reagent can act as a surfactant, solvent and capping agent, allowing reactions to be carried out also at very high temperatures, exceeding 300 °C. The steric properties of its alkyl groups influence particle growth, tailoring particles morphology [36]. For example, in the case of TOPO-capped CdSe, the TOPO binds to the surface cadmium sites through the lone pairs of electrons on the phosphine oxide group, forming dative bonds [37,38]. In particular, the use of technical-grade (not highly pure) TOPO has been found to be more suitable than the pure one for production of anisotropic nanostructures. The large amount of impurities strongly coordinated to the precursor ions result in a slower growth speed. The role of impurities can sometimes be responsible for difficulties to reproduce a certain nanomaterial, but at times it can also be beneficial, in what concerns a controlled

colloidal synthesis aiming to achieve sols with desired features [39,40]. The impurities of technical-grade TOPO, which was used in Sa6, have been quite well investigated in the current stage and also identified via techniques such as ^{31}P NMR [39].

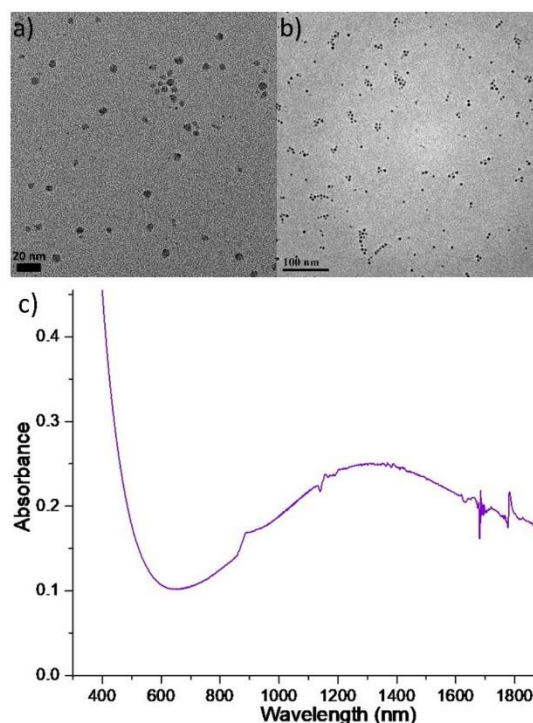


Figure 4. TEM images (a,b), and UV-Vis-NIR spectrum (c) of Sa5.

Depending on the overall growth rate of the reaction, a preferred growth mode along a particular axis of the nanostructures can take place, resulting in anisotropic shapes [41]. With all the above in mind, we carried out the synthesis of Sa6 in the presence of technical-grade (90% purity) TOPO and indeed we observed an anisotropic growth mode, contrary to the previous samples of the current study. TEM and SEM images of Figure 5 depict a tendency for the formation of trigonal nanoplates with sizes of 200–250 nm, with a thickness of around 10–13 nm, as revealed by AFM, HAADF-STEM and SEM imaging (Figures 6 and S10 bottom). The determination of the height profile by AFM was manageable by spotting a larger spheroid particle with a 10 nm thickness and a 550 nm lateral size. A lower population of smaller, also anisotropic, particles was spotted, too. The STEM-EDX analysis of this sample (Figure S10) indicates that there is considerable presence of both Cu and Se throughout the volume of the particles with a rather small concentration of sulfur. Interestingly, the XRD measurement for the sample S6 (Figure 5d) illustrates that the main component is the monoclinic and stoichiometric CuSe phase, as the peaks at 32.6° , 36° , 53° and 59° , are in agreement with the ICDD pattern 00-049-1456. A small portion of the stoichiometric CuSe hexagonal phase (ICDD pattern: 00-027-0185) cannot be excluded. ICP-AES also indicate an approximately equiatomic ratio between copper and selenium elements in the sample under discussion (Cu:Se:S = 1.2:1:0.1). Therefore, all measurements for this sample denote, rather surprisingly, that the presence of DDT was not able to lead to a significant insertion of sulfur in the particle volume. It has been reported that a lower reactivity among the reagents in the reaction pot lowers the chemical potential but can

facilitate the acquisition of larger CuSe particles with a Cu to Se ratio of 1:1 [21]. This is in line with what we observed in the sample under study. In these conditions, the mutual diffusion between copper and selenium becomes slower, nucleation rate also slows down and anisotropic growth is favored, whereas the formation of the nonstoichiometric Cu_{2-x}Se phase is not preferred. The colloidal dispersion of the stoichiometric CuSe nanostructures of sample Sa6 was dark brown, darker than the one of the previous Cu_{2-x}Se samples, and its UV-Vis-NIR spectrum (Figure S11 at the Supplementary Materials) did not contain any clear band within the measured range of wavelengths, probably because of the very large size of these structures. Compared with sample Sa2, which was Se-deficient, the Sa6 contained the 'expected' proportion of Se based on the starting reagent concentrations. Possibly some amount of Se at sample Sa2 formed a complex with TOP, resulting in not fully decomposed TOP-Se. TOPO, in Sa6 is already oxidized and could not form a complex with selenium, thus allowing Se to be easily blended with Cu.

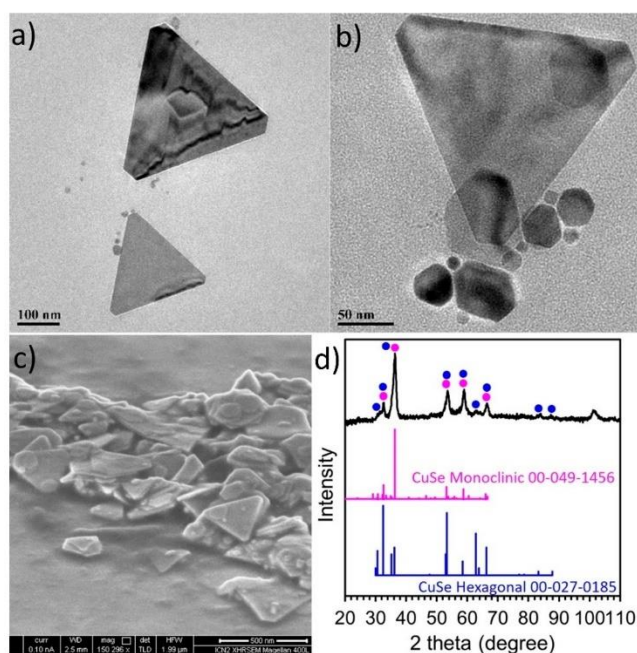


Figure 5. TEM images of sample Sa6 (a,b), SEM image (c) and XRD measurement (d).

Inspired by a protocol published by Lesnyak and co-workers [18], at sample Sa7 we used a mixture of excess DDT and OAc (in 1:2 volume ratio) together with a copper salt ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in our case) and elemental Se. Experimental observations confirmed that the aforementioned mixture also allowed the Se to be dissolved quite well. The above-mentioned reagents TOP, OAm and Li-amide were used again as in the previous samples (Sa1–Sa5). Figure 7a,b shows the presence of nearly spherical particles with a size of 8.9 ± 1.1 nm. Though we used more chemical reagents than those of the protocol by Saldanha et al. [18], this particle size was not much different than that of their Cu_{2-x}S , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_y\text{S}_{1-y}$ and $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}_y\text{S}_{1-y}$ NPs. A fair amount of the particles of Sa7 were monocrystalline, with the HRTEM image of Figure 7d revealing a lattice spacing distance d of around 0.20 nm, implying the presence of the (10 5 2) plane of the cubic $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ crystal structure but it could also be assigned to the (220) lattice plane of the cubic $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (ICDD 01-088-2045). The XRD measurement for sample Sa7 (Figure 8a), indicated that in this

sample, copper selenide phases (especially the $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ one) seem to be in excess, with an amount of $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ phase being present, too. Essentially, ICP yielded a Cu:S ratio of 2.3 and STEM-EDX provided a ratio of 2.4 (Figure S12). A slight excess of copper present in the latter measurements might be attributed to a portion of amorphous copper oxide being present. Additionally, in this sample, selenium appears to have a quite low concentration according to the latter techniques indicating the dominant role of DDT as a sulfur source, which was in excess and overshadowed the role of elemental Se as a precursor. In fact, the DDT can act as a surfactant, too, thus explaining the abundance of sulfur compared with selenium. In other words, a part of the sulfur may stay on the particle surface, rather than inserting the crystal lattice of the formed nanostructures. The UV-Vis-NIR spectrum of the light brown colloidal dispersion of this sample contains a major plasmon band at 1390 nm (Figure 8b). It has been suggested that the initial plasmon bands as soon as the particles are synthesized may be centered to higher wavelengths (e.g., 1700 nm), and oxidation is the driving force that provokes a blue-shift to ~1300 nm or lower wavelengths [18].

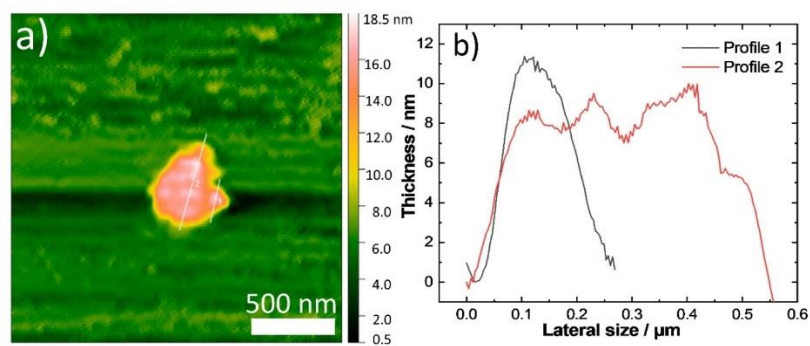


Figure 6. AFM image of a thin nanoplate (a) of sample Sa6 together with the respective measured height profile (b).

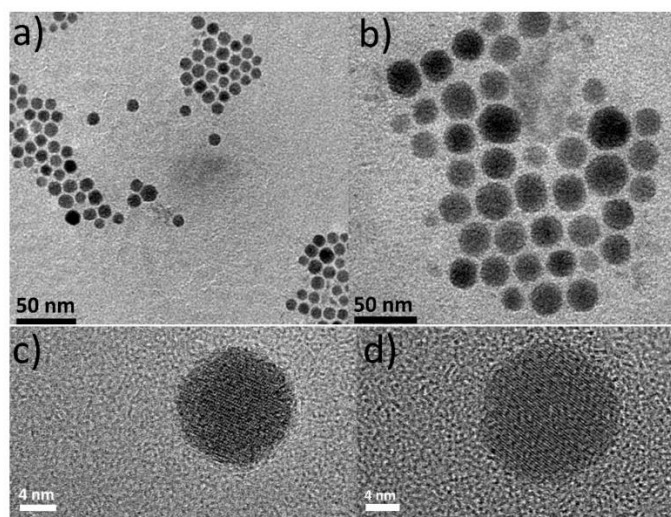


Figure 7. TEM images (a,b) and HRTEM images (c,d) of sample Sa7.

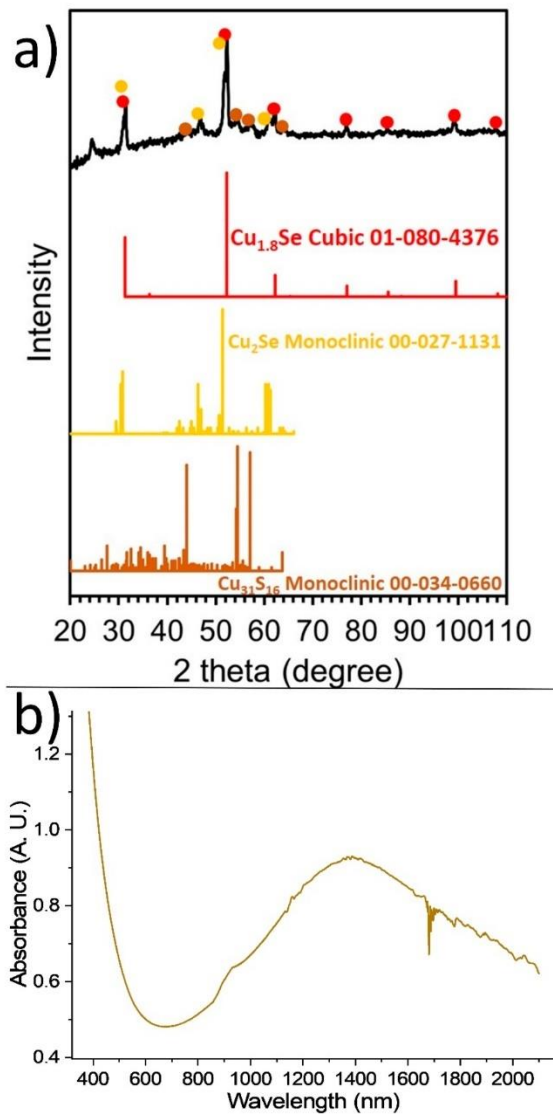


Figure 8. XRD measurement (a) and UV-Vis-NIR spectrum (b) of Sa7.

Finally, for the synthesis of the sample Sa8 we kept the same conditions as in the case of the sample Sa7, but we used the Cu(acac)₂ precursor instead of Cu(OAc)₂. Interestingly, despite the different reactivity between the two precursors, the size of the NPs of Sa8 was similar to that of Sa7, being measured at 8.8 ± 1.4 nm. A good assembly of the NPs onto the grid was shown as soon as the carrier solvent (toluene) evaporated (Figure 9a–c). It seems that the combination of reagents in Sa8 led to a good degree of size and shape monodispersity, also allowing a sufficient interparticle distance, thus resulting in that type of assembly. In fact, the XRD measurement of the Sa8 (Figure 9d) implies that this sample consists of both cubic Cu_{1.8}Se and monoclinic Cu₃₁S₁₆ phases. The corresponding ICDD patterns

of the above phases are the 01-080-4376 and 00-034-0660. The relative excess of sulfur in these particles, compared with selenium, as shown by ICP-AES (Cu:S:Se = 3.2:1:0.3) can be explained by the same reasons that were valid for sample Sa7, as mentioned previously. In particular, also in this case, the use of DDT resulted in the incorporation of sulfur in the crystal lattice of the product, but at the same time DDT can function as a capping agent, thus keeping an amount of sulfur on the surface of the particles. Quite clearly, visible crystalline domains are observed in representative particles at the HRTEM images of this sample (Figure S13). The mixed sample composition hinders a safe assignment for the measurable lattice planes to a specific component. STEM-EDX compositional mapping (Figure S14) demonstrates the homogeneous distribution of the different elements throughout the particle volume in this sample and is in agreement with the proportion between the different elements shown by ICP-AES and XRD. Regarding the UV-Vis-NIR spectrum of sample Sa8, a wide band at around 1600 nm is observed (Figure S15 at the Supplementary Materials).

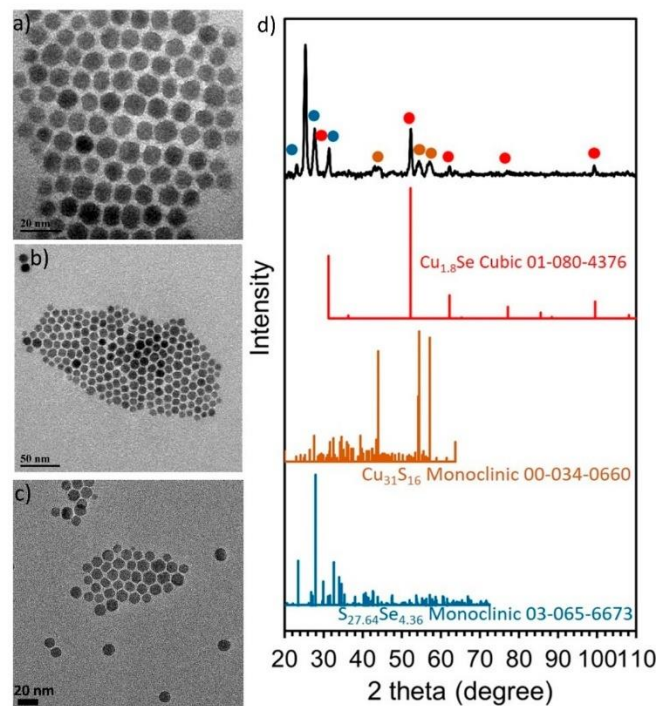


Figure 9. TEM images of sample Sa8 (a–c) and XRD measurement (d).

2.2. Tauc Plots—Band Gaps

Copper selenide presents direct and indirect transitions, and the corresponding band gaps range between 2–3 eV and 1.1–1.5 eV, respectively. In the nanoscale, such values can reach 4 eV and 1.87 eV for direct and indirect transitions [4,42]. Copper sulfide has a band gap in the range 1.2–2 eV for its bulk form [43,44], with certain stoichiometries displaying indirect transitions, whereas others possess direct transitions [45,46].

Sample Sa1 has a direct band gap of 2.58 eV and an indirect one of 1.58 eV, as shown in Figure 1. The corresponding values for Sa2 are 2.79 eV and 1.93 eV, as depicted in Figure S16. The increase in the optical band gap can be assigned to the size decrease in Sa2, compared with Sa1 [47]. However, the band gap deduced for Sa2 denotes that this

sample may contain a significant portion of copper selenide phase, since such values are rather unusual for copper sulfide compositions. The slightly smaller average size of Sa3 is in agreement with its higher values of direct and indirect E_g (2.86 and 2.00 eV, respectively, Figure S17). On the other hand, the somewhat bigger mean size of Sa4 (11.2 nm) does not seem to cause considerably different band gap values (2.83 eV and 2.29 eV for direct and indirect transitions, Figure S18). Additionally, in this sample, these values imply the presence of a significant amount of copper selenide phase, as mentioned above for Sa2. Moreover, the quite small size of Sa5 (~5 nm) is in agreement with the increased E_g values (2.92 and 2.35 eV for the two transition types, respectively; Figure S19). A considerable portion of copper selenide phases seems to be present also in this sample, judging by the band gap values, apart from copper sulfide compositions. The large nanoplate size and nearly stoichiometric Cu-Se composition in sample Sa6 caused lower E_g values (2.35 eV and 1.45 eV for direct and indirect transitions, Figure S20). A trend to decrease the direct band gap when comparing Cu_2Se NPs and CuSe nanoplates has also been observed in a report by Zha and co-workers [48]. Finally, samples Sa7 and Sa8 have similar sizes, and their band gap values are only slightly different (see Figures S21 and S22). Variations in the Cu/S/Se proportions between the two samples can explain those small differences, especially in the direct band gap value (2.72 vs. 2.88 eV). The relation of band gaps with the electrocatalytic activity is presented in the section below.

2.3. Nitrogen Reduction Reaction

Ammonia synthesis under environmentally benign conditions is currently pursued, considering the importance of NH_3 as a widely used chemical reagent in several industrial sectors. Though noble metal electrocatalysts have been frequently proven as very efficient for the NRR, their scarcity and high price make a scaled-up process practically not feasible. Inspired by a review paper by Zhou et al., who describe that Cu-based electrocatalysts can display a promising performance for the NRR, we decided to evaluate such activity for some of our samples [49]. The high abundance, relatively low cost and transition metal electronic structure make such investigations for their NRR capacity worth to work on [49].

In addition, metal chalcogenides such as MoS_2 and MoSe_2 nanosheets have displayed remarkable performance in the NRR with competitive Faradaic efficiencies. The presence of chalcogen atoms and defects such as vacancies has been reported to be beneficial for the NRR. In particular, chalcogen defects may lead to a more spontaneous and exothermic N_2 adsorption step, whereas chalcogen sites can improve the energy profile of the reaction by donating protons for the first protonation of N_2 [50]. Apart from Mo-based electrocatalysts, other dichalcogenides such as TiS_2 and NbS_2 nanosheets have been reported as efficient materials for the NRR [46]. With all the above in mind regarding Cu-containing and chalcogen-containing compounds, we decided to investigate the NRR activity of some of our copper- and chalcogenide-containing samples. NRR experiments were performed using samples which have been left outside the glovebox for a prolonged time (more than 12 months), thus any surface oxide layers that might have been formed are expected to passivate the nanoparticles core, hindering further oxidation and offering compositional stability. Samples Sa7, Sa8 were tested first due to their relatively small and monodisperse size, probably allowing a high surface area, suitable for catalysis. A CV was recorded first for Sa7 between 0.2 and -2 V in 0.1 M KOH (pH = 13), where two pairs of redox peaks were noticed at -0.4 , -0.17 , -1.5 and -1 V (Figure S23). The anodic peaks could be attributed to the oxidation of copper chalcogenide phases (e.g., Cu_2Se to CuSe ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$) or to the formation of electrochemically generated Cu-oxohydroxides), whereas cathodic peaks may be assigned to the reduction in copper chalcogenide phases (e.g., CuSe to Cu_2Se ($\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$) or to the reduction in the sorbed copper sulfide phase) [51,52]. The respective CV recordings for samples Sa8 and Sa6 are depicted at Figures S24 and S25 of the Supplementary Materials.

The NRR activity of sample Sa7 was evaluated in the same electrolyte in an H-cell at potentials of -1.8 and -1.9 V. The highest ammonia yield was observed at -1.9 V, as

demonstrated, producing $115 \pm 0.1 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$, corresponding, however, to a limited Faradaic efficiency of $0.38 \pm 0.1\%$. In order to achieve the best possible accuracy and reliability of the data derived, three independent measurements were taken each time with a clean GC electrode under similar conditions. Interestingly, when applying the potential of -1.8 V , a Faradaic efficiency (FE) of $1.97 \pm 0.2\%$ was derived, even though the NH_3 yield was at $88.2 \pm 0.1 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$. More detailed results are shown in Table 1.

Table 1. NH_3 yields and corresponding Faradaic efficiencies derived at different potentials for three distinct samples (ammonia yield: green colour—FE: black colour. Units: $\mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$ and % correspondingly).

	−1.5 V	−1.7 V	−1.8 V	−1.9 V
Sample Sa6	99/8.8	174/1.29	167/0.34	190/0.1
Sample Sa7		88/1.97	115/0.38	
Sample Sa8		112/2.1	112/1.03	205/0.22

The NRR performance of sample Sa8 was then studied: more specifically, the highest FE for Sa8 was observed at a potential of -1.7 V (FE: 2.1%) with an ammonia yield of $112 \pm 0.1 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$. The use of a -1.8 V potential resulted in a similar value for ammonia yield whereas the FE decreased to 1.03%. Raising the working potential to -1.9 V led to an NH_3 yield of $205 \pm 0.1 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$ but with a quite low FE at 0.22% due to higher electrode charge.

The peculiar morphology of sample Sa6, with its very thin nanoplates, as shown by TEM and AFM measurements, possessing a high surface area and a good number of edges and sharp tips, motivated us to evaluate its electrocatalytic behaviour in NRR, too. Such morphological features are well known to favour high catalytic and electrocatalytic activities. Applying a potential of -1.9 V resulted in an ammonia yield of $190 \pm 0.1 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$, but with a low FE at 0.1%. The use of a -1.8 V potential provided a NH_3 yield of $169 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$ with a slightly higher Faradaic efficiency of 0.34%. An improved FE (1.29%) was observed when applying a potential of -1.7 V , with an ammonia yield of $174 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Interestingly, lowering the applied potential further to -1.5 V led to a decrease for the ammonia yield at $99 \mu\text{gh}^{-1} \text{cm}^{-2}$, but the FE was drastically improved to 8.8%.

The stability of samples Sa7 and Sa8 toward the NRR was examined over the course of the two-hour reduction reaction where the potential was kept stable at a given value. In particular, for sample Sa7 one can observe a rather stable pattern for the current density, with no significant decrease during the NRR at a potential of -1.8 V , where it showed its highest FE (Figure S26). Similarly, when applying a potential of -1.7 V , there was no important decline for the current density upon the NRR two-hour slot with sample Sa8 as catalyst (Figure S27). The use of a -1.5 V potential for sample Sa6 demonstrated the stability of the latter sample, too, during a 2 h NRR interval (Figure 10). It seems that selecting a suitable potential was critical for acquiring an optimal value for NH_3 yield and corresponding Faradaic efficiency. Then, the optimum FE values should be accompanied also by a stable behaviour for the materials under study.

The electrocatalytic NRR performance for samples Sa7 and Sa8 was comparable with various Cu-based electrocatalyst materials reported so far, such as Pd_3Cu_1 alloy, RhCu -BUNNs and CuO/RGO [49]. The corresponding activity of the thin 2D-nanoplates of sample Sa6 was even better, at least under certain circumstances, namely applied potentials. The intrinsic catalytic ability of copper also helps in this context. Overall, the relatively similar electrochemically active surface area (ECSA) values for Sa6, Sa7 and Sa8 (Figure S28) indicate similar populations of active sites, thus the adsorption and transfer of reactants to perform the NRR follows nearly common patterns in terms of speed. Possibly the capping ligands used during the synthesis of Sa6 deteriorated the electrocatalytic activity of the sharp tips and edges of its anisotropic structure by

complicating the undisturbed access of reactants on these active sites [53]. Similar FE values have been obtained also for metal dichalcogenide materials with graphene-like structures such as c-MoS₂ nanosheets grown on carbon cloth by hydrothermal method or MoSe₂-based composites [50,54]. Chalcogens such as sulfur and selenium boost the NRR activity of the catalysts by acting as proton donors to the adsorbed dinitrogen and stabilizing the protonated reaction intermediates [54].

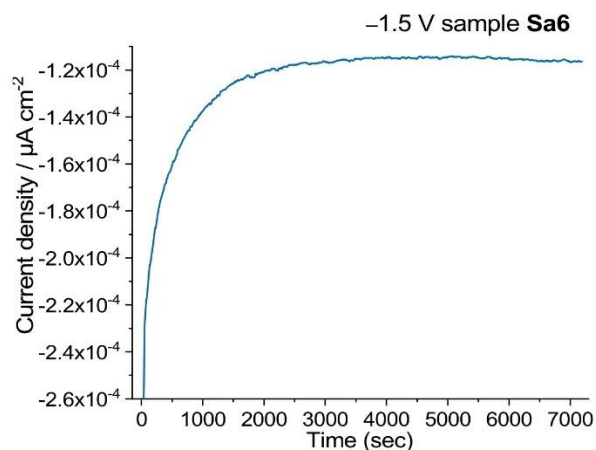


Figure 10. Chronoamperometry measurements for sample **Sa6** recorded over the course of a 2 h nitrogen reduction reaction using a potential of -1.5 V.

3. Conclusions

Copper selenide-sulfide nanostructures were prepared using one-pot heat-up protocols in the presence of a range of different precursors. For the first time it was shown that Al₂Se₃ can be used as aluminium source for the preparation of the nanoparticle system under discussion. The choice of the reaction conditions and especially the reactivity of the reagents affected not only the morphology of the resulting particles, but also their composition. In particular, the Cu_{2-x}Se composition was favoured when no sulfur-containing compound was used, especially in the presence of aluminium selenide precursor and TOP. The use of TOPO promoted the acquisition of larger CuSe nanostructures with stoichiometric composition. On the other hand, adding DDT in combination with TOP and elemental Se was mostly associated with the acquisition of mixed copper selenide-sulfide compositions. However, it is highlighted that the plethora of possible copper chalcogenide crystal phases and compositions makes their precise identification quite complicated: a combination of different and complementary characterization techniques is more than necessary in order to shed a better light on the structural features of such nanostructures. The variation in band gap energies is assigned to the range of different Cu/S/Se proportions and crystal structures in the final nanostructures, as well as morphology and oxidation effects.

Even though the NH₃ yield and FE of the copper chalcogenide nanostructures of our investigation may not yet meet levels which allow scale up and technological exploitation, they are deemed as promising for further studies, due to the low cost and high abundance of Cu. Better control of the particle shape, stability, surfactant coating, creation of more catalytically active sites, careful generation of defects and suppression of the parasitic hydrogen evolution reaction (HER) are approaches that will allow a more attractive catalytic performance with bigger selectivity for the NRR. Of course, other combinations of Cu- or chalcogen-based compositions will be also tested, aiming to optimize the NRR performance of such types of nanostructures.

4. Materials and Methods

Chloroform (99.8%), trioctylphosphine (90%), trioctylphosphine oxide (90%), selenium powder (99.99%), lithium bis(trimethylsilyl) amide ($\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, 97%), 1-dodecanethiol (98%), oleylamine (80–90%), copper (II) acetylacetonate and copper (II) acetate were bought from Sigma-Aldrich (E. U.) Oleylamine (80–90%) was purchased from Acros Organics (E. U.) Oleic acid (99%), aluminium selenide (99%) and toluene (99%) were provided from Alfa-Aesar (E. U.). Ethanol (100%) was bought from HaymanKimia Ltd (UK). All reagents were used as received without additional purification.

4.1. Synthesis of CuSe Nanostructures

All synthesis stages were run using standard Schlenk techniques (Ar-filled glovebox, vacuum line, Schlenk tubes). This ensured inert gas conditions throughout synthesis and storage of reactants and products. For the synthesis of sample Sa1, 0.2 mmol of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ and 20 mg of Al_2Se_3 were introduced in a three-neck flask containing 8.1 g OAm and 1.8 g oleic acid, in the presence of 33.5 mg of $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. The mixture was degassed first at room temperature under stirring, performing three vacuum- N_2 cycles for several minutes. After that, heating to 200 °C was applied at a rate of ~8 °C/min and the reaction flask was kept at that temperature for 45 min under N_2 flow. Then, the mixture was left to cool down naturally at room temperature. The particles were collected by centrifugation with chloroform/ethanol (1:1 volume ratio) twice at 6000 rpm for 10 min each time. Eventually the nanoscale product was stored in toluene to give a light green solution.

For sample Sa2, there are similarities to the strategy used for the sample Sa1, but it was also partially inspired from our previous work on the CuTe system [1]. More specifically, we first mixed 0.6 mL OAm with 0.6 mL DDT at room temperature in a vial and then 95 mg of elemental Se were added. Stirring and degassing were applied as above. The resulting solution was added in a three-neck flask which contained 10 g OAm, 1.8 g oleic acid, 5 g TOP, 200 mg $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ and finally, 240 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (the insertion of those reagents was carried out following this sequence). Further degassing and heating took place as written above, with the same heating rate, but the final temperature was 200 °C. The mixture was held at this temperature for 20 min. Cooling, washing and storage of the nanoparticles were carried out as above, resulting in a dark brown colloidal dispersion.

The synthesis of sample Sa3 was as the one of Sa2, but the selenium source was not elemental Se, it was Al_2Se_3 . Its amount was 116.3 mg. All the other reaction conditions, including final temperature and heating rate, were unchanged.

The sample Sa4 was synthesized as the Sa2, but $\text{Cu}(\text{acac})_2$ was used (314 mg) instead of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Low product yield was observed in this sample, which had a brownish colour.

The sample Sa5 was similar to Sa2, but the reaction time was increased to 30 min and the temperature was 220 °C, aiming to somewhat increase the reaction yield. However, such yield visibly remained relatively low, whereas a considerable number of particles was lost also during washing stage. The final dispersion was brownish.

For sample Sa6, its synthesis was similar to that for Sa2, but the TOP was replaced by 1 g of TOPO. Pursuing a better solubility for elemental Se, the amounts of OAm and oleic acid were doubled in respect to sample Sa2. The produced nanoplates had a dark brown colloidal colour.

The protocol used for sample Sa7 was inspired and modified from [18] but it was also co-inspired by our own published approach for the synthesis of CuTe [1]. In particular, 8 mL DDT were mixed with 16 mL oleic acid and 240 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ were added, followed by 95 mg of elemental Se. After performing degassing cycles at 80 °C and re-cooling to room temperature, 3 mL TOP were added, followed by 3 mL OAm and 200 mg $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. After further degassing at room temperature, the mixture was heated to 220 °C at a rate of 8 °C/min and it was kept at that temperature for 30 min. Cooling, washing and storage steps were the same as above, to give a dark brown colloidal dispersion.

Sample Sa8 was produced as Sa7, but the $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ precursor was replaced by 314 mg of $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

4.2. Characterisation Instruments

The nanoparticles were observed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM 1200-EX operating at an accelerating voltage of 120 kV with a Gatan DigitalMicrograph software). Colloidal dispersions of the samples were deposited on carbon-coated Cu grids and left to dry in air. Nickel-coated or gold-coated grids were used for the compositional quantification of the samples by HAADF-STEM-EDX (see below). Further imaging and compositional analysis were obtained with a FEI Tecnai G2 F20 S/TEM equipped with an EDX detection system. HAADF-STEM-EDX elemental mapping images were acquired with a JEOL 2200 FS microscope operating at an acceleration voltage of 200 kV. Elemental maps and EDS spectra were acquired with SDD detector X-MaxN 80 TS from Oxford Instruments (UK). Additional morphological characterization was performed with a FEI Magellan 400L HRSEM equipped with a through-the-lens detector (TLD). To obtain X-ray diffraction patterns, colloidal dispersions were dried to obtain powder samples for measuring at room temperature between 20–110°. A PANalytical X'Pert³ with Co source ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) in transmission-reflection spinning mode was utilized for XRD measurements. Optical characterization was carried out with an ultraviolet-visible-near-infrared (UV-Vis-NIR) Carry 5000 spectrophotometer using colloidal copper selenide dispersions in toluene. The concentrations of different elements present at the NPs was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP). Powder samples were dissolved in concentrated nitric acid at 60 °C. Then, the solutions were diluted with deionized water to obtain a 2% nitric acid solution for elements quantification with a Varian 720 ICP-AES (Agilent). Atomic force microscopy (AFM) measurements were performed on a Ntegra Spectra (NT-MDT). Surface scans were carried out using a tapping (semi-contact) mode. Cantilevers with a strain constant of 1.5 kN m^{-1} equipped with a standard silicon tip with curvature radius lower than 10 nm were used for all measurements. AFM imaging was obtained by testing a drop-casted sample suspension (1 mg mL^{-1}) on freshly cleaved mica substrate. The measurement was recorded in ambient conditions with a scan rate of 1 Hz and scan line of 512. The acquired data were processed with the software package Gwyddion.

Electrochemical experiments were implemented with an Autolab PGSTAT 204 (Metrohm, Switzerland) potentiostat. In the beginning, the glassy carbon (GC) electrode was polished with an alumina suspension to renew the electrode surface and then washed and wiped before the electrochemical reactions. The clean GC electrode was modified by depositing on its surface a 1.5 μL aliquot of the suspension of the material in study in acetonitrile and left to dry to generate a layer of homogeneously dispersed material. The original and modified GC electrodes were utilized as the working electrodes together with a KCl-saturated Ag/AgCl reference electrode and a platinum counter electrode.

The volume of the electrolyte (0.1 M potassium hydroxide) in the anode and the cathode was 50 mL for each, and a 35 mL acid trap of 0.1 M sulfuric acid was linked to both chambers. Both the anode and the cathode were degassed with pure N_2 (99.999%) with a flow of 20 mL min^{-1} throughout the whole electrolysis process. CV voltammograms were acquired using a scan rate of 100 mV s^{-1} , to examine the voltage window for NRR. The reactions took place at room temperature, and all potentials are referenced against KCl saturated Ag/AgCl. The amounts of ammonia and hydrazine produced were determined using a multiparameter photometer (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA) as described previously by Antonatos et al. [55]. The ammonia yield as well as the Faradaic efficiency were calculated by using the equations described therein [55].

To determine the ECSA, the samples were cycled in a 0.1 M KOH electrolyte from 0.2 V to -0.2 V vs. SCE (saturated calomel electrode). This region was identified by previous testing and showed no faradaic reactions. The measurements were performed with various

scan rates (20, 40, 60, 80 and 100 mV s⁻¹) and the capacitance was determined from the dependence of current density (from geometric area) on scan rate.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano1123369/s1>: Table S1: List of samples produced and experimental conditions. Figure S1: Photographs of the colloidal dispersions of some representative samples produced within this study. Figure S2: HAADF-STEM image and corresponding EDS spectrum for Sa1. Figure S3: UV-Vis-NIR spectrum for Sa2. Figure S4: UV-Vis-NIR spectrum for Sa3. Figure S5: TEM image of Sa4. Figure S6: UV-Vis-NIR spectrum for Sa4. Figure S7: XRD measurement for Sa5. Figure S8: HRTEM images for Sa5. Figure S9: BF-STEM image, EDX spectrum and corresponding elemental maps for copper, oxygen, sulfur, selenium, silicon and phosphorus and elemental analysis quantification for Sa5. Figure S10: HAADF-STEM image (top left) and corresponding EDS spectrum (bottom left) for Sa6. The bottom left image was obtained by tilting the TEM holder at 65 deg, which allows to estimate the thickness of the nanoplates. The bottom right SEM image allows also to estimate the thickness of the nanoplates. Figure S11: UV-Vis-NIR spectrum for Sa6. Figure S12: HAADF-STEM image, EDX spectrum and corresponding elemental maps for carbon, copper, oxygen, sulfur, silicon, selenium and elemental analysis quantification for Sa7. Figure S13: HRTEM images for Sa8. Figure S14: BF-STEM image, EDX spectrum and corresponding elemental maps for copper, sulfur, oxygen, selenium, silicon and elemental analysis quantification for Sa8. Figure S15: UV-Vis-NIR spectrum for Sa8. Figure S16: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa2. Figure S17: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa3. Figure S18: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa4. Figure S19: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa5. Figure S20: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa6. Figure S21: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa7. Figure S22: Tauc plots for direct and indirect transitions for Sa8. Figure S23: Consecutive CV scans of the sample Sa7 in 0.1 M KOH. Figure S24: Consecutive CV scans of the sample Sa8 in 0.1 M KOH. Figure S25: Consecutive CV scans of the sample Sa6 in 0.1 M KOH. Figure S26: Chronoamperometry measurement for sample Sa7 obtained during a 2 h-nitrogen reduction reaction at a potential of -1.8 V. Figure S27: Chronoamperometry measurement for sample Sa8 recorded over the course of a 2 h nitrogen reduction reaction using a potential of -1.7 V. Figure S28: Determination of electrochemical double-layer capacitance (Cdl) of the samples using cyclic voltammetry scans in a non-faradaic region. Reference [56] is cited in the supplementary materials.

Author Contributions: Conceptualization, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), N.A., G.A. and Z.S.; Methodology, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), G.A., N.A., J.L., L.S., Z.S., M.R. and B.B.; Software, M.R., N.A., S.M. (Stefanos Mourdikoudis), N.T.K.T. and S.M. (Shinya Maenosono); Validation, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), S.M. (Shinya Maenosono), M.T., N.A., J.L. and Z.S.; formal analysis, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), N.A., G.A., L.S. and M.R.; Investigation, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), N.A., L.S., M.R. and M.T.; Resources, A.L., B.B., N.T.K.T. and Z.S.; Data curation, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), L.S., N.A., G.A., M.T. and M.R.; writing—original draft preparation, S.M. and N.A.; writing—review and editing, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), S.M. (Shinya Maenosono), N.A., N.T.K.T. and A.L.; visualization, S.M. (Stefanos Mourdikoudis) and A.L.; supervision, A.L. and B.B.; project administration, A.L. and B.B.; funding acquisition, S.M. (Stefanos Mourdikoudis), B.B., A.L., N.T.K.T. and Z.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This project has received funding from the EU-H2020 research and innovation programme under grant agreement No 654360 having benefitted from the access provided by IESL-FORTH in Heraklion, Greece and ICN2 (Barcelona, Spain) within the framework of the NFFA-Europe Transnational Access Activity. This work was also supported by the ERC-CZ program (project LL2003) from the Ministry of Education Youth and Sports (MEYS). NTKT thanks EPSRC UK for financial support (EP/M015157/1). ICN2 is supported by the Severo Ochoa Centres of Excellence program, funded by the Spanish Research Agency (AEI, grant no. SEV-2017-0706), and by the CERCA Program/Generalitat de Catalunya. B.B. acknowledges support from AGAUR agency for 2017SGR327.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request by the corresponding author.

Acknowledgments: The authors thank Ivo Marek for HAADF-STEM-EDX imaging.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

- Willhammar, T.; Sentosun, K.; Mourdikoudis, S.; Goris, B.; Kurttepel, M.; Bercx, M.; Lamoen, D.; Partoens, B.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; et al. Structure and vacancy distribution in copper telluride nanoparticles influence plasmonic activity in the near-infrared. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14925. [CrossRef]
- Yang, D.; Zhu, Q.; Chen, C.; Liu, H.; Liu, Z.; Zhao, H.; Zhang, X.; Liu, S.; Han, B. Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 677. [CrossRef]
- Hessel, C.M.; Pattani, V.P.; Rasch, M.; Panthani, M.G.; Koo, B.; Tunnell, J.W.; Korgel, B.A. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2560. [CrossRef]
- Riha, S.C.; Johnson, D.C.; Prieto, A.L. Cu₂Se nanoparticles with tunable electronic properties due to a controlled solid-state phase transition driven by copper oxidation and cationic conduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1383. [CrossRef]
- Chen, X.Q.; Li, Z.; Dou, S.X. Ambient facile synthesis of gram-scale selenide nanostructures from commercial copper and selenium powder. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13295. [CrossRef]
- Xue, M.-Z.; Zhou, Y.-N.; Zhang, B.; Yu, L.; Zhang, H.; Fu, Z.-W. Fabrication and electrochemical characterization of copper selenide thin films by pulsed laser deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2262. [CrossRef]
- Sibokoza, S.B.; Moloto, M.J.; Mtunzi, F.; Moloto, N. Diphenyldiselenide mediated synthesis of copper selenide nanoparticles and their poly(methyl methacrylate) nanofibers. *Asian J. Chem.* **2018**, *30*, 1455. [CrossRef]
- Balitskii, O.A.; Sytnyk, M.; Stangl, J.; Primetzhof, D.; Groiss, H.; Heiss, W. Tuning the localized surface plasmon resonance in Cu_{2-x}Se nanocrystals by postsynthetic ligand exchange. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 17770. [CrossRef]
- Zhu, D.; Wang, L.; Liu, Z.; Tang, A. Effects of surface ligands on localized surface plasmon resonance and stabilization of Cu_{2-x}Se nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, 145327. [CrossRef]
- Polavarapu, L.; Mourdikoudis, S.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J. Nanocrystal engineering of noble metals and metal chalcogenides: Controlling the morphology, composition and crystallinity. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3727. [CrossRef]
- Hardtdegen, H.; Mikulics, M.; Rieß, S.; Schuck, M.; Saltzmann, T.; Simon, U.; Longo, M. Modern chemical synthesis methods towards low-dimensional phase change structures in the Ge-Sb-Te material system. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2015**, *61*, 27. [CrossRef]
- Mikulics, M.; Hardtdegen, H.H. Fully photon operated transistor/all-optical switch based on a layered Ge₁Sb₂Te₄ phase change medium. *FlatChem* **2020**, *23*, 100186. [CrossRef]
- Chen, X.; Dai, W.; Qin, F.; Xu, K.; Xu, H.; Wu, T.; Li, J.; Luo, W.; Yang, J. Low-dimensional copper selenide nanostructures: Controllable morphology and its dependence on electrocatalytic performance. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 574. [CrossRef]
- Zhu, L.; Gao, F.; Lv, P.; Zheng, Y.; Wang, W.; Zheng, W. Facile synthesis of 3D flower-like Cu_{2-x}Se nanostructures via a sacrificing template method and their excellent antibacterial activities. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 7253. [CrossRef]
- Chen, H.; Zou, B.; Wang, N.; Chen, H.; Zhang, Z.; Sun, Y.; Yu, L.; Tian, Q.; Chen, Z.; Hu, J. Morphology-selective synthesis and wettability properties of well-aligned Cu_{2-x}Se nanostructures on a copper substrate. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3053. [CrossRef]
- Liu, Y.; Zhu, D.; Hu, H.; Swihart, M.T.; Wei, W. Controlled synthesis of Cu_{2-x}Se nanoparticles as near-infrared photothermal agents and irradiation wavelength dependence of their photothermal conversion efficiency. *Langmuir* **2018**, *34*, 13905. [CrossRef]
- Yan, Y.; Wang, T.; Liu, H.; Zhang, S.; Zhang, H.; Li, M.; Sun, Q.; Li, Z. The release and detection of copper ions from ultrasmall theranostic Cu_{2-x}Se nanoparticles. *Nanoscale* **2019**, *11*, 11819.
- Saldanha, P.L.; Brescia, R.; Prato, M.; Li, H.; Povia, M.; Manna, L.; Lesnyak, V. Generalized one-pot synthesis of copper sulfide, selenide-sulfide and telluride-sulfide nanoparticles. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1442. [CrossRef]
- Zhao, T.; Oh, N.; Jishkariani, D.; Zhang, M.; Wang, H.; Li, N.; Lee, J.D.; Zeng, C.; Muduli, M.; Choi, H.-J.; et al. General synthetic route to high-quality colloidal III-V semiconductor quantum dots based on pnictogen chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15145. [CrossRef] [PubMed]
- Li, W.; Li, K.; Ye, Y.; Zhang, S.; Liu, Y.; Wang, G.; Liang, C.; Zhang, H.; Zhao, H. Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with aqueous silver nanodots. *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 10. [CrossRef]
- Xiao, G.; Ning, J.; Liu, Z.; Sui, Y.; Wang, Y.; Dong, Q.; Tian, W.; Liu, B.; Zou, G.; Zou, B. Solution synthesis of copper selenide nanocrystals and their electrical transport properties. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 2139. [CrossRef]
- Mourdikoudis, S.; Liz-Marzan, L.M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465.
- White, S.L.; Banerjee, P.; Jain, P.K. Liquid-like cationic sub-lattice in copper selenide clusters. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14514.
- Zobac, O.; Kroupa, A.; Zemanova, A.; Richter, K.W. Experimental description of the Al-Cu binary phase diagram. *Metal. Mater. Trans. A* **2019**, *50*, 3805. [CrossRef]
- Dorfs, D.; Hartling, T.; Miszta, K.; Bigall, N.C.; Kim, M.R.; Genovese, A.; Falqui, A.; Povia, M.; Manna, L. Reversible tenability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu_{2-x}Se nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11175. [CrossRef] [PubMed]
- Kriegel, I.; Jiang, C.; Rodriguez-Fernandez, J.; Schaller, R.D.; Talapin, D.V.; da Como, E.; Feldmann, J. Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1583. [CrossRef]

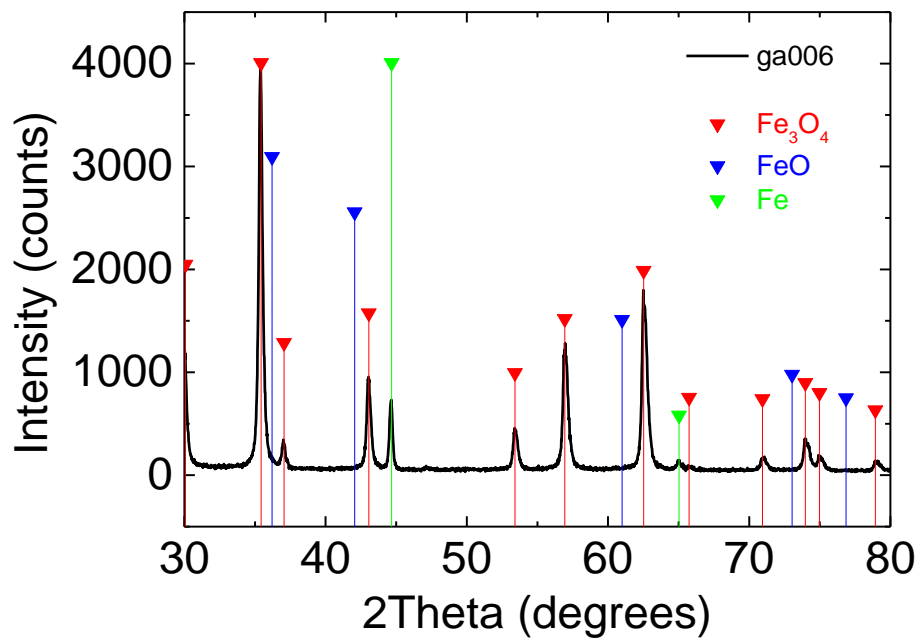
27. Coughlan, C.; Ibanez, M.; Dobrozhan, O.; Singh, A.; Cabo, A.; Ryan, K.M. Compound copper chalcogenide nanocrystals. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5865. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Webber, D.H.; Buckley, J.J.; Antunez, P.D.; Brutchey, R.L. Facile dissolution of selenium and tellurium in a thiol-amine solvent mixture under ambient conditions. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2498. [[CrossRef](#)]
29. Liu, Y.; Yao, D.; Shen, L.; Zhang, H.; Zhang, X.; Yang, B. Alkylthiol-enabled Se powder dissolution in oleylamine at room temperature for the phosphine-free synthesis of copper-based quaternary selenide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7207. [[CrossRef](#)]
30. Shao, H.; Huang, Y.; Lee, H.S.; Suh, Y.J.; Kim, C.O. Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08N702. [[CrossRef](#)]
31. Lesyuk, R.; Klein, E.; Yaremchuk, I.; Klinke, C. Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region. *Nanoscale* **2018**, *10*, 20640. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Gargioni, C.; Borzenkov, M.; D'Alfonso, L.; Sperandio, P.; Polissi, A.; Cucca, L.; Dacarro, G.; Grisoli, P.; Pallavicini, P.; D'Agostino, A.; et al. Self-assembled monolayers of copper sulfide nanoparticles on glass as antibacterial coatings. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 352. [[CrossRef](#)]
33. *Materials Science and Metallurgy Course A: Metals and Alloys*; Lecture Notes; D'Agostino, A., Ed.; University of Cambridge: Cambridge, UK.
34. Marin, R.; Lifante, J.; Besteiro, L.V.; Wang, Z.; Govorov, A.O.; Rivero, F.; Alfonso, F.; Sanz-Rodriguez, F.; Jaque, D. Plasmonic copper sulfide nanoparticles enable dark contrast in optical coherence tomography. *Adv. Healthc. Mater.* **2020**, *9*, 1901627. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Chen, L.; Li, G. Functions of 1-dodecanethiol in the synthesis and post-treatment of copper sulfide nanoparticles relevant to their photocatalytic applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 4587. [[CrossRef](#)]
36. Green, M. The nature of quantum dot capping ligands. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5797. [[CrossRef](#)]
37. Becerra, L.R.; Murray, C.B.; Griffin, R.G.; Bawendi, M.G. Investigation of the surface morphology of capped CdSe nanocrystallites by ^{31}P nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3297. [[CrossRef](#)]
38. Lorenz, J.K.; Ellis, A.B. Surfactant-semiconductor interfaces: Perturbation of the photoluminescence of bulk cadmium selenide by adsorption of tri-n-octylphosphine oxide as a probe of solution aggregation with relevance to nanocrystal stabilization. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10970. [[CrossRef](#)]
39. Abutbul, R.E.; Golan, Y. 'Beneficial impurities' in colloidal synthesis of surfactant coated inorganic nanoparticles. *Nanotechnology* **2021**, *32*, 102001. [[CrossRef](#)]
40. Liz-Marzan, L.M.; Kagan, C.R.; Millstone, J.E. Reproducibility in nanocrystal synthesis? Watch out for impurities. *ACS Nano* **2020**, *14*, 6359. [[CrossRef](#)]
41. Peng, X.; Manna, L.; Wang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadanavich, A.; Alivisatos, A.P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2020**, *404*, 59. [[CrossRef](#)]
42. Petrovic, M.; Gilic, M.; Cirkovic, J.; Romcevic, M.; Romcevic, N.; Trajic, J.; Yahia, I. Optical properties of CuSe thin films—Band gap determination. *Sci. Sinter.* **2017**, *49*, 167. [[CrossRef](#)]
43. Sun, S.; Li, P.; Liang, S.; Yang, Z. Diversified copper sulfide (Cu_{2-x}S) micro-/nanostructures: A comprehensive review on synthesis, modifications and applications. *Nanoscale* **2017**, *9*, 11357. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Patel, T.A.; Panda, E. Copper deficiency induced varying electronic structure and optoelectronic properties of Cu_{2-x}S thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *488*, 477. [[CrossRef](#)]
45. Gupta, K.; Singh, M.; Mohan, P.; Mott, D.; Maenosono, S. Synthesis and Characterization of copper sulfide-manganese sulfide nanoparticles with chestnut morphology and study on the semiconducting properties. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 3898. [[CrossRef](#)]
46. Itoh, K.; Kuzuya, T.; Sumiyama, K. Morphology and composition-controls of Cu_xS nanocrystals using alkylamine ligands. *Mater. Trans.* **2006**, *47*, 1953. [[CrossRef](#)]
47. Shitu, I.G.; Talib, Z.A.; Chi, J.L.Y.; Kechlick, M.M.A.; Baqiah, H. Influence of tartaric acid concentration on structural and optical properties of CuSe nanoparticles synthesized via microwave assisted method. *Results Phys.* **2020**, *17*, 103041. [[CrossRef](#)]
48. Wang, X.; Miao, Z.; Ma, Y.; Chen, H.; Qian, H.; Zha, Z. One-pot solution synthesis of shape-controlled copper selenide nanostructures and their potential applications in photocatalysis and photothermal therapy. *Nanoscale* **2017**, *9*, 14512. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Zhou, H.; Xiong, B.; Chen, L.; Shi, J. Modulation strategies of Cu-based electrocatalysts for efficient nitrogen reduction. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20286. [[CrossRef](#)]
50. Ma, L.; Li, Y.; Xu, Y.; Sun, J.; Liu, J.; Wu, T.; Ding, X.; Niu, Y. Two-dimensional transition metal dichalcogenides for electrocatalytic nitrogen fixation to ammonia: Advance, challenges and perspectives. A mini review. *Electrochem. Commun.* **2021**, *125*, 107002. [[CrossRef](#)]
51. Ciglencecki, I.; Krznanic, D.; Helz, G. Voltammetry of copper sulfide particles and nanoparticles: Investigation of the cluster hypothesis. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 7492. [[CrossRef](#)]
52. Singh, S.C.; Li, H.; Yao, C.; Zhan, Z.; Yu, W.; Yu, Z.; Guo, C. Structural and compositional control in copper selenide nanocrystals for light-induced self-repairable electrodes. *Nano Energy* **2018**, *51*, 774. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

53. Khan, M.D.; Opallo, M.; Revaprasadu, N. Colloidal synthesis of metal chalcogenide nanomaterials from metal-organic precursors and capping ligand effect on electrocatalytic performance: Progress, challenges and future perspectives. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11347. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Giuffredi, G.; Asset, T.; Liu, Y.; Atanassov, P.; Di Fonzo, F. Transition metal chalcogenides as a versatile and tunable platform for catalytic CO₂ and N₂ electroreduction. *ACS Mater. Au* **2021**, *1*, 6. [[CrossRef](#)]
55. Antonatos, N.; Kovalska, E.; Mazanek, V.; Vesely, M.; Sedmidubsky, D.; Wu, B.; Sofer, Z. Electrochemical exfoliation of Janus-like BiTeI nanosheets for electrocatalytic nitrogen reduction. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 590. [[CrossRef](#)]
56. Connor, S.; Schuch, J.; Kaiser, B.; Jaegermann, W. The determination of electrochemical active surface area and specific capacity revisited for the system MnOx as an oxygen evolution catalyst. *Z. Phys. Chem.* **2020**, *234*, 979. [[CrossRef](#)]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

2. Παράρτημα Κεφαλαίου 3

2.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ

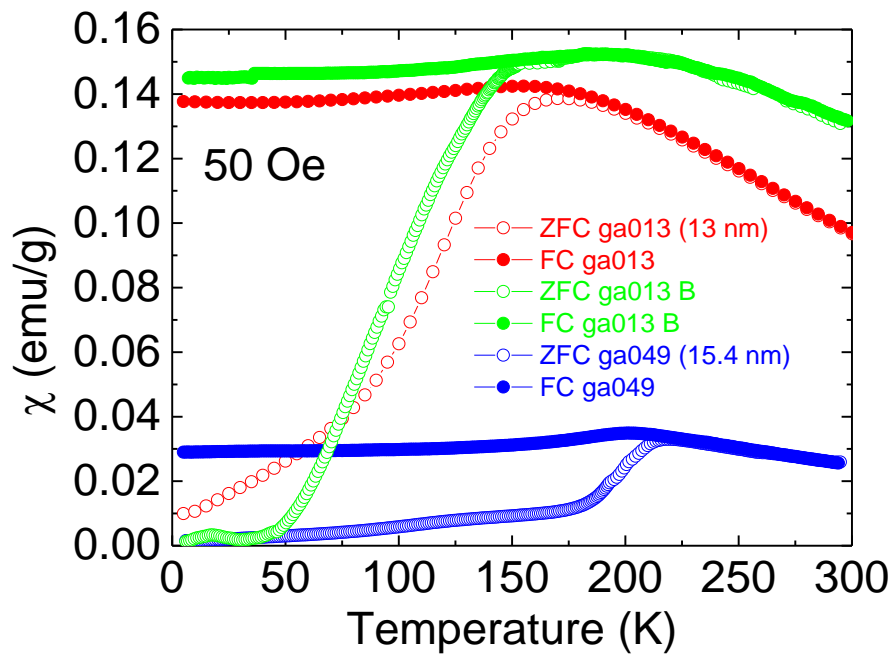


Εικόνα 1 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σωματιδίου παρασκευασμένου με πρόδρομες οργανομεταλλικές ενώσεις, όπου απουσιάζει η επιθυμητή φάση του πυρήνα και εμφανίζονται ενδείξεις μεταλλικού σιδήρου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

3. Παράρτημα Κεφαλαίου 4

3.1. Εξέλιξη μαγνητικών φαινομένων με την οξείδωση



Εικόνα 2 Στην εικόνα αποτυπώνονται συγκριτικά οι μαγνητικές επιδεκτικότητες $\chi(T)$ για σφαιρικά σωματίδια core@shell 15nm (ga049 ή δείγμα S15 στην σχετική μελέτη) συγκριτικά με σφαιρικά core@shell 13 nm (ga013) που βρίσκονται στο όριο μεγέθους για την διατήρηση core@shell δομής. Είναι χαρακτηριστική η διαφορά με τα μεγάλα core@shell όπου υπάρχει σημαντική συνεισφορά AFM φάσης. Τα σωματίδια ga013 μετρήθηκαν ξανά μετά από ένα έτος (ga013B), εμφανίζοντας την διαφοροποίηση που φαίνεται στην πράσινη καμπύλη, η οποία αποδόθηκε στην οξείδωση. Η μη αναμενόμενη ολίσθηση του T_B προς μεγαλύτερες τιμές, οφείλεται μάλλον στην επιπλέον ανισοτροπία που εισάγεται στο σύστημα από αυξημένες κρυσταλλικές ατέλειες κατά την οξείδωση.

3.2. K_{eff} – effective anisotropy constant

	V (nm ³)	T _B (K)	K _{eff} (J/nm ³)
S8	270	119	15.22 x 10⁻²³
C12	1728	198	3.96 x 10⁻²³
S15	1450	218	5.19x 10⁻²³
C18	5832	277	1.69 x 10⁻²³

Η υπολογισμένη στον παραπάνω πίνακα αποτελεσματική μαγνητική ανισοτροπία είναι μόνον ενδεικτική και αποτελεί μάλλον απλούστευση του συστήματος, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που θα μπορούσα να την επηρεάζουν. ¹

3.3. Κρυσταλλικές δομές που χρησιμοποιήθηκαν στα μοντέλα PDF

Magnetite

O'Neill H St C, Dollase W A
 Physics and Chemistry of Minerals 20 (1994) 541-555
 Crystal structures and cation distributions in simple spinels from
 powder XRD structural refinements: $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, Fe_3O_4 and the
 temperature dependence of the cation distribution in $ZnAl_2O_4$
 Database code amcsd 0007824

```
8.3970 8.3970 8.3970 90 90 90 Fd-3m
.125 .125 .125
atom      x      y      z Biso
FeT      .125  .125  .125  .38
FeM       .5    .5    .5    .55
O        .2550 .2550 .2550 .54
```

Wüstite

Wyckoff R, Crittenden E
 Zeitschrift fur Kristallographie 63 (1926) 144-147
 Herstellung und Kristallstruktur von Ferrooxyd (FeO).
 Database_code_amcsd 0018069

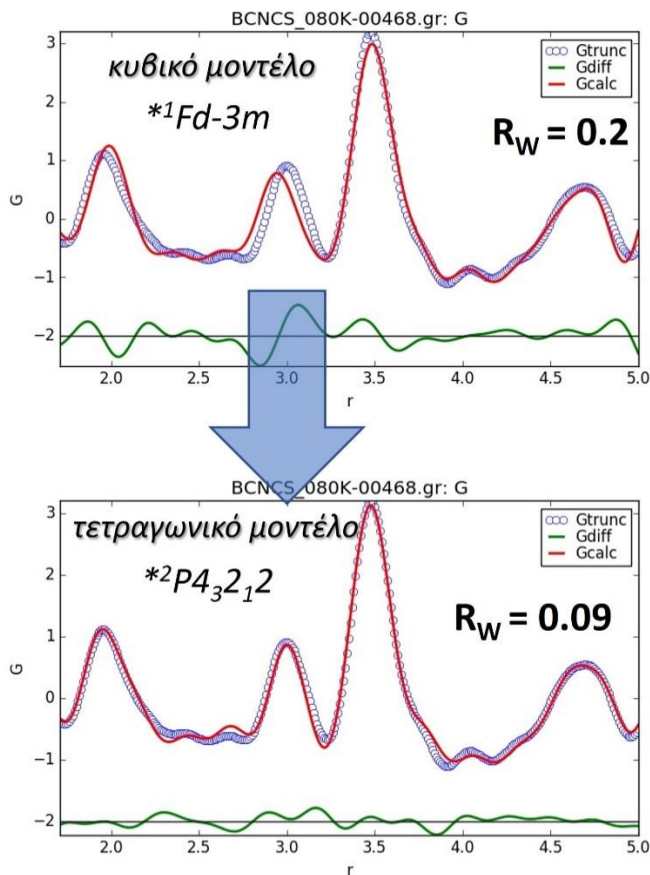
```
4.303 4.303 4.303 90 90 90 Fm3m
atom  x  y  z
Fe1   0  0  0
O1    .5 .5 .5
```

Maghemite

Greaves C
 Journal of Solid State Chemistry 49 (1983) 325-333
 A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and
 covalence in gamma- Fe_2O_3
 Database_code_amcsd 0013508

```
8.3396 8.3396 8.3220 90 90 90 P43212
atom      x      y      z  occ Biso
Fe1      .744  .996  .120      .1
Fe2      .620  .620   0      .1
Fe3      .364  .867 -.016      .1
Fe4      .140  .140   0 .333      .1
O1       .615  .869 -.014      .1
O2       .119  .377 -.005      .1
O3       .137  .861  .007      .1
O4       .383  .631 -.003      .1
```

3.4. Ανάλυση δομής νανο-συμπλέγματος νανοκρυσταλλικών σωματιδίων Μαγκεμίτη με την τεχνική PDF



*¹ Pecharroman C, Gonzalez-Carreno T, Iglesias J E
Physics and Chemistry of Minerals 22 (1995) 21-29

*² Greaves C
Journal of Solid State Chemistry 49 (1983) 325-333

Εικόνα 3 Ενδεικτική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στους 80 K, στην περιοχή $1.7 \text{ \AA} < r < 5.0 \text{ \AA}$, για νανοσύμπλεγμα μαγκεμίτη^{2,3} με την υποβάθμιση της συμμετρίας από κυβική σε τετραγωνική να αποτυπώνεται χαρακτηριστικά στην κορυφή στα $\sim 3.0 \text{ \AA}$.

3.4.1. Κρυσταλλική δομή μαγκεμίτη κυβικής συμμετρίας

Maghemite

Pecharroman C, Gonzalez-Carreno T, Iglesias J E
 Physics and Chemistry of Minerals 22 (1995) 21-29
 The infrared dielectric properties of maghemite, gamma-Fe₂O₃, from
 reflectance measurement on pressed powders
 Database_code_amcsd 0007898

```
8.33 8.33 8.33 90 90 90 Fd3m
.125 .125 .125
atom      x      y      z  occ
Fe-oct 1/2 1/2 1/2 5/6
Fe-tet 1/8 1/8 1/8
O       1/4 1/4 1/4
```

Κατά τις προσπάθειες προσαρμογής των δεδομένων για δείγματα νανο-συμπλεγμάτων μέσου ολικού μεγέθους ~ 86 nm, με δομικές μονάδες νανοκρυστάλλων μαγκεμίτη μέσου μεγέθους ~ 16 nm, που είχαν ληφθεί με την τεχνική x-PDF επίσης στην ερευνητική εγκατάσταση του NSLS-II στο BNL το 2014, διαφάνηκε ότι το παραπάνω δομικό μοντέλο ή άλλα μοντέλα κυβικής συμμετρίας δεν μπορούσαν να περιγράψουν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα, με το πρόβλημα να εμφανίζεται κυρίως στην αδυναμία περιγραφής της κορυφής στα ~ 3 Å. Καθώς έχει περιγραφεί στο παρελθόν μαγκεμίτης τετραγωνικής συμμετρίας (βλ. 3.3, Greaves 1983)⁴ αποφασίστηκε να διερευνηθεί η υποβάθμιση συμμετρίας του δείγματος εφαρμόζοντας το σχετικό κρυσταλλογραφικό μοντέλο συμμετρίας P4₃2₁2. Πράγματι τα αποτελέσματα δικαίωσαν την επιλογή του μοντέλου, μιας και η προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα έγινε με απόλυτη επιτυχία, όπως φαίνεται ενδεικτικά στην **Εικόνα 3**. Με βάση αυτή την εμπειρία και λόγω της ομοιότητας των δύο σπινελίων, του μαγκεμίτη και του μαγνητίτη, όταν η προσαρμογή του κυβικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα των νανοκρυστάλλων FeO@Fe₃O₄ εμφάνισε το ίδιο χαρακτηριστικό πρόβλημα στην κορυφή των ~ 3 Å, αποφασίστηκε η χρησιμοποίηση του ίδιου μοντέλου τετραγωνικού μαγκεμίτη ως βάση για να περιγράψει την τοπική υποβάθμιση συμμετρίας η οποία στη συνέχεια αποδόθηκε στην ύπαρξη εκτεταμένων κρυσταλλικών διαταραχών στον όγκο των συγκεκριμένων νανοκρυστάλλων.

3.5. Παράμετροι κρυσταλλογραφικών μοντέλων και υπολογισθείσες τιμές

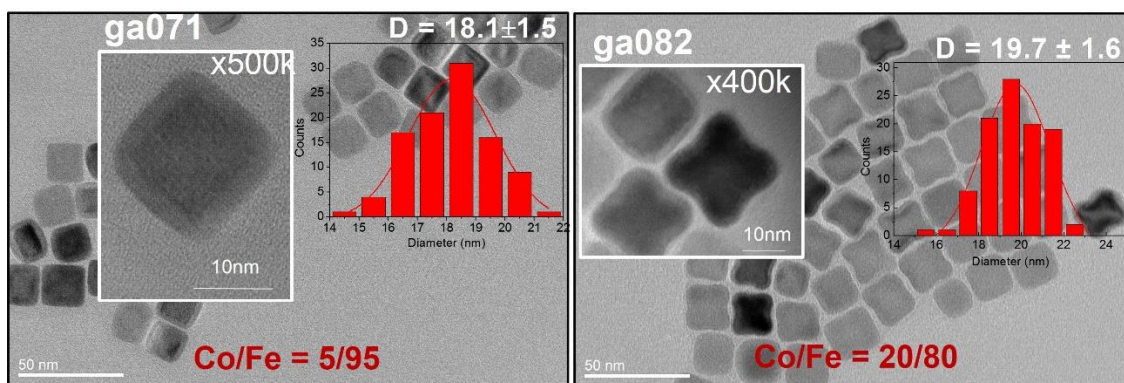
TETRAGONAL (P4 ₃ 2 ₁ 2)								CUBIC (Fd-3m)		
S8				Model T				Bulk Fe _{3-δ} O ₄		Model C
a (Å)	8.4053(1)			8.3396				a (Å)	8.3913(2)	
b (Å)								b (Å)	8.395	
c (Å)	8.1950(1)			8.322				c (Å)		
V (Å ³)	578.9691(1)			578.7862				V (Å ³)	590.8643(1)	
Fe-Td								Fe-Td		
8b	0.741(2)	0.995(1)	0.122(1)	0.744	0.996	0.12	8a	0.125	0.125	
Uiso (Å²)	0.0030(1)			0.001				x=y=z		
Fe atoms/ unit cell	6.30(4)			8				Uiso (Å²)	0.0041(1)	
Fe atoms/ unit cell								Fe atoms/ unit cell	9.40(1)	
Fe-Oh₁								Fe-Oh		
4a	0.624(1)	0.624(1)	0	0.62	0.62	0				
Uiso (Å²)	0.0029(3)			0.001						
Fe-Oh₂								16d		
8b	0.368(2)	0.874(1)	0.983(2)	0.364	0.867	0.984	x=y=z	0.5	0.5	
Uiso (Å²)	0.0032(1)			0.001						
Fe-Oh₃								Uiso (Å²)		
4a	0.164(2)	0.164(2)	0	0.14	0.14	0		0.0052(1)	0.0081	
Uiso (Å²)	0.0014(2)			0.001						
Fe atoms/ unit cell	10.01(3)			16				Fe atoms/ unit cell	17.49(1)	
Total Fe atoms/ unit cell	16.31(6)			24				Total Fe atoms/ unit cell	26.891(1)	
O₁ 8b	0.604(2)	0.856(4)	0.989(3)	0.615	0.869	0.986				
O₂ 8b	0.109(5)	0.363(1)	0.993(3)	0.119	0.377	0.995	O 32e	0.2552(1)	0.2546	
O₃ 8b	0.129(3)	0.867(3)	0.999(3)	0.137	0.861	0.007	x=y=z			
O₄ 8b	0.361(2)	0.624(7)	0.999(5)	0.383	0.631	0.997				
Uiso (Å²)	0.0021(9)			0.001				Uiso (Å²)	0.0108(1)	
ρ₀	0.080(4)			0.0933				ρ₀	0.096(2)	
R_w (%)	7.5			N/A				R_w (%)	8.9	
									N/A	

	Bulk Fe _{3-δ} O ₄	S8	C12	S15	
				<i>Spinel</i>	<i>Rock Salt</i>
a (Å)		8.4053(1)	8.4192(4)	8.4419(2)	
b (Å)	8.3913(2)				4.2574(6)
c (Å)		8.1950(1)	8.2996(6)	8.2527(2)	
V (Å³)	590.8643(4)	578.9691(1)	588.2997(1)	588.1339(1)	77.1673(1)
Fe-Td					
Uiso (Å²) at 8b	0.0041(1)	0.0030(1)	0.0030(1)	0.0037(1)	
Fe atoms/unit cell	9.40(1)	6.30(4)	7.22(1)	7.04(1)	
Fe-Oh					
1. Uiso (Å²) at 4a	Fe-Oh, Uiso (Å ²) 0.0052(1)	0.0029(3)	0.0024(1)	0.0022(2)	Fe, Uiso (Å ²) 0.0029(1)
2. Uiso (Å²) at 8b		0.0032(1)	0.0027(1)	0.0027(1)	
3. Uiso (Å²) at 4a		0.0014(1)	0.0055(3)	0.0005(1)	
Fe atoms/unit cell	17.49(1)	10.01(3)	12.783(4)	11.17(3)	
O					
Uiso (Å²) at 8b	0.0108(1)	0.0021(9)	0.0028(1)	0.0033(2)	0.0046(6)
Total Fe atoms/unit cell					
	26.891(1)	16.31(6)	20.00(1)	18.21(3)	4
ρ₀	0.096(2)	0.080(4)	0.085(3)	0.082(3)	---
Refined model	Cubic (Fd-3m)	Tetragonal (P4 ₃ 2 ₁ 2)	Tetragonal (P4 ₃ 2 ₁ 2)	Tetragonal (P4 ₃ 2 ₁ 2)	Cubic (Fm-3m)
No. of phases	1	1	1	2	
R_w (%)	8.9	7.5	8.4	7.5	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

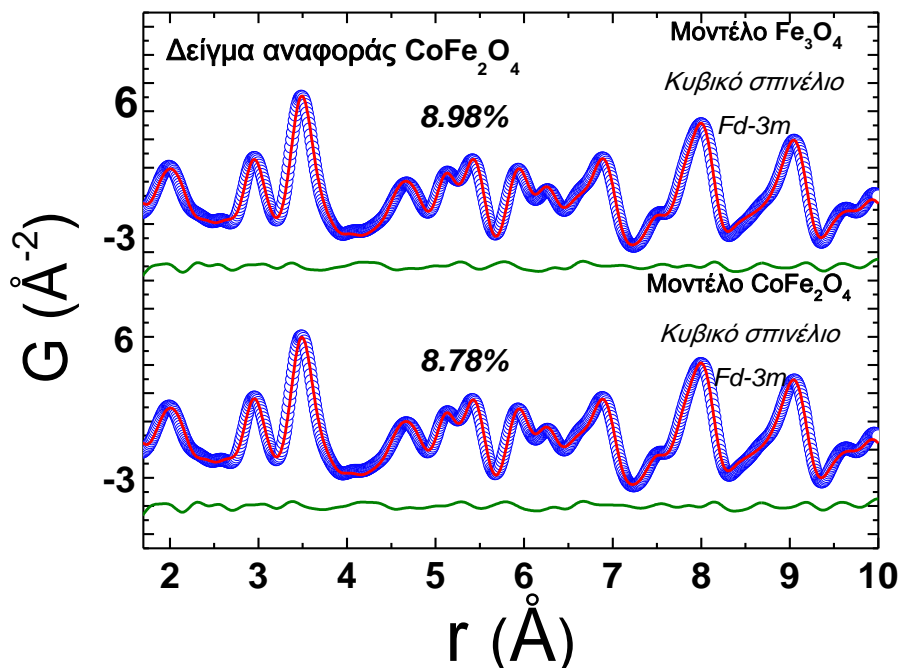
4. Παράρτημα Κεφαλαίου 6

4.1. Μορφοποίηση κυβικών νανοκρυστάλλων $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O} - \text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$



Εικόνα 4 Προσπάθεια μορφοποίησης κυβικών νανοκρυστάλλων με βάση το πρωτόκολλο σύνθεσης του Κεφ. 6. Η σύνθεση με α.α. 071 (αριστερά) απέδωσε καλοσχηματισμένα κυβικά σωματίδια core@shell με εξαιρετική κατανομή μεγεθών και 5% Co. Σε μια αντίστοιχη προσπάθεια με χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης και στόχο ένα ποσοστό Co 20%, παρασκευάστηκαν τα σωματίδια του δείγματος με α.α. 082 (δεξιά) μορφολογίας οκταπόδων (octapods)

Η δυνατότητα μορφοποίησης κυβικών σωματιδίων με τροποποίηση του πρωτοκόλλου σύνθεσης κρίνεται επαρκής. Μπορούν να παραχθούν εξαιρετικά σωματίδια όπως αποδεικνύεται από τη σύνθεση με α.α. 071. Λόγω των δυσκολιών που εισάγουν όμως οι πρόδρομες ενώσεις ελαϊκών, ο έλεγχος της μορφής αποδεικνύεται συχνά δύσκολος (βλ σύνθεση με α.α. 082).

4.2. Μοντελοποίηση δείγματος αναφοράς CoFe_2O_4 

Εικόνα 5 Προσαρμογές πειραματικών δεδομένων του δείγματος αναφοράς συμπαγούς (μη νανοδομημένου) σπινελίου CoFe_2O_4 στους 300 K για $1.7 \text{\AA} < r < 10 \text{\AA}$. Έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφορετικά μοντέλα κυβικού σπινελίου, αυτό του Fe_3O_4 και αυτό του CoFe_2O_4 , με μόνη διαφορά στο δεύτερο την αντικατάσταση όλων των οκταεδρικών Fe με Co, όπως προβλέπεται από την ιδάνικη δομή φερρίτη κοβαλτίου. Αποδεικνύεται έτσι ότι η τεχνική PDF από ακτίνες-X δεν είναι σε θέση να διακρίνει τα δύο ιόντα (Fe,Co) αφού πρακτικά η ποιότητα της προσαρμογής του μοντέλου στα δεδομένα είναι και στις δύο περιπτώσεις η ίδια.

4.3. Παράμετροι κρυσταλλογραφικών μοντέλων και υπολογισθείσες τιμές

	refined parameters			
	Models		Reference Samples	
	Spinel ^[*]	Rock Salt ^[**]	Bulk CoFe ₂ O ₄	Bulk FeO
Symmetry	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fm-3m
a (Å)				
b (Å)	8.397	4.3108	8.37699(4)	4.32151(5)
c (Å)				
V (Å ³)	592.0692	80.1076	587.8466(1)	80.7061(1)
Fe-Td		U _{iso} (Å ²) 0.003		U _{iso} (Å ²) 0.0120(5)
8α				
x=y=z	0.125		0.125	
U _{iso} (Å ²)	0.003		0.0068(1)	
Fe-Oh		x = y = z 0		x = y = z 0
16d				
x=y=z	0.5			
U _{iso} (Å ²)	0.003		0.0074(1)	
O				
32e	0.2551	0.5	0.5	0.5
x=y=z				
U _{iso} (Å ²)	0.003	0.003	0.0074(1)	0.0229(6)
% vol. fraction	100	100
Rw (%)	9.0	14.4

*See ref.⁵

**See ref.⁶

	refined parameters					
	S12		S21		S35	
	Spinel	Rock salt	Spinel	Rock salt	Spinel	Rock salt
Symmetry	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fm-3m	Fd-3m	Fm-3m
a (Å)						
b (Å)	8.415(1)	4.305(1)	8.407(5)	4.296(2)	8.411(6)	4.295(1)
c (Å)						
V (Å ³)	595.885(1)	79.785(1)	594.187(1)	79.285(1)	595.035(1)	79.230(1)
Fe-Td		U _{iso} (Å ²) 0.0096(1)		U _{iso} (Å ²) 0.0098(1)		U _{iso} (Å ²) 0.0087(1)
8α						
x=y=z	0.125		0.125		0.125	
U _{iso} (Å ²)	0.0088(1)		0.0151(6)		0.019(1)	
Fe-Oh		x = y = z 0		x = y = z 0		x = y = z 0
16d						
x=y=z	0.5		0.5		0.5	
U _{iso} (Å ²)	0.0086(1)		0.0118(4)		0.0101(5)	
O		x=y=z 0.5		x=y=z 0.5		x=y=z 0.5
32e						
x=y=z	0.2551		0.2551		0.2551	
U _{iso} (Å ²)	0.018(1)		U _{iso} (Å ²) 0.0288(3)		U _{iso} (Å ²) 0.0254(2)	
% vol. fraction	73.6(1)	26.4(1)	63.6(1)	36.4(1)	47.1(1)	52.9(1)
Rw (%)	12.1		13.4		10.2	
Oh σ ₀	0.00343(2)	...	0.00419(1)	...	0.00312(2)	...
Td σ ₀	0.00387(3)	...	0.00832(3)	...	0.00956(3)	...
RS σ ₀	...	0.00377(2)	...	0.00324(2)	...	0.00242(2)

4.4. Παράμετροι για τους υπολογισμούς Monte Carlo

Αριθμός και είδος στροφορμών σπιν σε κάθε περιοχή του νανοκρυστάλλου, που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς Monte-Carlo των τριών μοντέλων νανοκρυστάλλων. Δίνονται επίσης τα ποσοστά για τους αντίστοιχους σχετικούς λόγους όγκων και το ποσοστό υποκατάστασης.

		συνολικές	θέσεις Fe	ατέλειες	θέσεις Co	% όγκος	% υποκατάσταση
μοντέλο #0	πυρήνας	257	196	61	0	20	0
	διεπιφάνεια πυρήνα	330	319	11	0		
	διεπιφάνεια κελύφους	362	351	11	0	80	
	κέλυφος	2170	1475	695	0		

μοντέλο #1	πυρήνας	461	170	284	7	25	10
	διεπιφάνεια πυρήνα	338	224	36	78		
	διεπιφάνεια κελύφους	558	498	0	60	75	
	κέλυφος	1762	1585	0	177		

μοντέλο #2	πυρήνας	1021	658	0	363	50	35
	διεπιφάνεια πυρήνα	530	349	0	181		
	διεπιφάνεια κελύφους	654	261	55	338	50	
	κέλυφος	914	124	577	213		

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Lappas, A.; Antonaropoulos, G.; Brintakis, K.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Iannotti, V.; Ausanio, G.; Kostopoulou, A.; Abeykoon, M.; Robinson, I. K.; Bozin, E. S. Vacancy-Driven Noncubic Local Structure and Magnetic Anisotropy Tailoring in Fe_3O_4 Nanocrystals. *Phys. Rev. X* **2019**, *9* (4), 041044. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.9.041044>.
- (2) Kostopoulou, A.; Brintakis, K.; Vasilakaki, M.; Trohidou, K. N.; Douvalis, A. P.; Lascialfari, A.; Manna, L.; Lappas, A. Assembly-Mediated Interplay of Dipolar Interactions and Surface Spin Disorder in Colloidal Maghemite Nanoclusters. *Nanoscale* **2014**, *6* (7), 3764–3776. <https://doi.org/10.1039/C3NR06103E>.
- (3) Kostopoulou, A.; Velu, S. K. P.; Thangavel, K.; Orsini, F.; Brintakis, K.; Psycharakis, S.; Ranella, A.; Bordonali, L.; Lappas, A.; Lascialfari, A. Colloidal Assemblies of Oriented Maghemite Nanocrystals and Their NMR Relaxometric Properties. *Dalton Trans* **2014**, *43* (22), 8395–8404. <https://doi.org/10.1039/C4DT00024B>.
- (4) Greaves, C. A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* **1983**, *49* (3), 325–333. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(83\)80010-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(83)80010-3).
- (5) O'Neill, H. S. C.; Dollase, W. A. Crystal Structures and Cation Distributions in Simple Spinel from Powder XRD Structural Refinements: MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl_2O_4 . *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *20* (8), 541–555.
- (6) Wyckoff, R. W. G. In *Crystal Structures - Volume 1*; Interscience Publishers: New York, 1963; pp 85–237.

