

CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE NANOPARTÍCULAS A BASE DE Fe Y SUS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

J. Arenas-Alatorre¹, R. Morales-Luckie², I. Martínez Mera³ L. Rendón¹, J.G, Morales ¹ y V. Sánchez Mendieta³

¹Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364 México 01000 D.F. ²Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, A.P. A-20 Toluca 50120 México. ³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México- Toluca S/N, La Marquesa Ocoyoacac México C.P. 52750. jarenas@fisica.unam.mx

INTRODUCCION

Reportes en la literatura indican que los fenómenos asociados a metales y sus aleaciones en las dimensiones nanométricas son novedosos debido a que tienen un comportamiento diferente a los de su estado volumétrico. Por ejemplo, se ha demostrado que nanopartículas a base de Fe tienen enormes aplicaciones tecnológicas, destacando aquellas en los campos de la electrónica y la catálisis. Estas partículas exhiben fenómenos como los de superparamagnetismo, magnetoresistencia y coercitividad magnética gigante [1,2]. No obstante estas aplicaciones potenciales, en la literatura existen pocos reportes en los que se realice un análisis cristalográfico profundo a nivel de nanopartícula de materiales magnéticos. El comportamiento magnético anisotrópico es dependiente de la estructura cristalina y de la dirección cristalina sobre la que se aplica el campo magnético externo, de ahí la importancia del conocimiento de la estructura cristalina. A nivel nanométrico, tecnológicamente se sabe que funcionan ciertos arreglos de nanopartículas para determinadas aplicaciones, sin embargo en varios casos la física aún es poca clara.

En lo que concierne a la caracterización microestructural de las partículas con propiedades magnéticas, en la literatura existen reportes para diversos sistemas monometálicos (Fe, Ni, Co) y bimetálicos (CoNi, FePt, etc.), sintetizados por diversas técnicas, sin embargo, son pocos los estudios de fase cristalina a nivel partícula de tamaño nanométrico, lo que resulta interesante debido a que menudo se identifican fases a escala nanométrica no reportadas en el estado másico volumétrico para determinados sistemas bimetálicos [3]. Uno de esos sistemas bimetálicos de interés desde el punto de vista cristalino y magnético, dado sus propiedades de magnetorresistencia gigante, superparamagnetismo y coercitividad magnética alta, es el sistema Fe-Cu. En este sistema, ambos metales tienen estructura cristalina diferente, el Fe es BCC y el Cu es FCC, y en la literatura [4, 5] no existen evidencias claras de fases bimetálicas a nivel volumétrico.

En el presente trabajo se presentan resultados de la correlación de forma, tamaño y estructura cristalina de nanopartículas monometálicas y bimetálicas a base de Fe con sus propiedades magnéticas, en particular se presentan resultados de nanopartículas de Fe₃O₄ y Fe-Cu [6-8]. Las nanopartículas se han crecido utilizando métodos químicos y por pulverización "sputtering". Las pruebas magnéticas que se presentan son las de susceptibilidad magnética y de espectroscopía Mössbauer. El análisis cristalográfico de formas de nanopartículas y fases se realizó por técnicas asociadas a la Microscopía Electrónica de Transmisión como CTEM, HRTEM y HAADF.

OBJETIVO

1.- Estudiar el hábito de crecimiento cristalino, fase, forma y defectos cristalinos de nanopartículas a base de Fe (Fe₃O₄, Fe-Cu) crecidas por métodos químicos (coloidal y reducción química) y por métodos físicos (pulverización ("sputtering")).

2.- Asociar las características de forma, tamaño y estructura cristalina de las nanopartículas a base de Fe, con sus propiedades magnéticas.

METODOLOGIA

Síntesis

Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron por método coloidal a temperatura ambiente y sin el uso de tensoactivos. Se utilizaron precursores a base de cloruros ferroso y férrico, agua desionizada, y solución de amoníaco al 29 %. Los tiempos de envejecimiento de la reacción fueron de 2, 5 y 10 minutos y concentración molar de los precursores de 0.0125, 0.25, 0.5 y 1.0.

Las nanopartículas Fe-Cu se sintetizaron por reducción química de FeSO₄ y CuSO₄, el pH utilizado fue de 6.0 y 7.0; el reductor utilizado fue el NaBH₄. Adicionalmente se utilizó el método de pulverización ("sputtering") en el crecimiento de partículas Fe-Cu, utilizando concentraciones de 50% at de cada elemento.

Caracterización

La caracterización de las muestras se llevo a cabo por técnicas asociadas a un Microscopio Electrónico de Transmisión, tales como HAADF y HRTEM (microscopio JEOL 2010FEG, resolución 1.9 Å). La simulación de imágenes de HRTEM se realizó con ayuda del software SIMULATEM [9]. Adicionalmente para la identificación

de las fases cristalinas presentes en las muestras, se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo D5000. Los resultados de tamaño, fases cristalina y orientaciones cristalinas identificadas se correlacionaron con mediciones de susceptibilidad magnética (χ) y espectroscopia Mössbauer.

RESULTADOS

El tamaño de partícula obtenida para el caso de nanopartículas de Fe_3O_4 crecidas por método coloidal fue desde 3 nm para la muestra con concentración molar 0.0125 y 2 min. de envejecimiento, hasta 36 nm en la muestra 1 molar 5 min de envejecimiento. Por difracción de rayos X se identificó en todas las muestras, únicamente la fase magnetita (Fe_3O_4), excepto en la muestra 1 molar 10 min de envejecimiento, donde además de esta fase se identificó la fase lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$). En la figura 1 se muestran dos imágenes típicas de magnetita obtenidas por CTEM y HRTEM respectivamente de la muestra sintetizada a una concentración molar de 0.25 y 2 min de envejecimiento. En la imagen de HRTEM mostrada en la figura 1b se observa una partícula semiesférica de tamaño 17 nm, en ella nos se observan defectos cristalinos en la red, sin embargo su borde muestra irregularidades, es decir no se observan facetas bien definidas. El eje de zona de la red observada corresponde al $[1\bar{1}2]$.

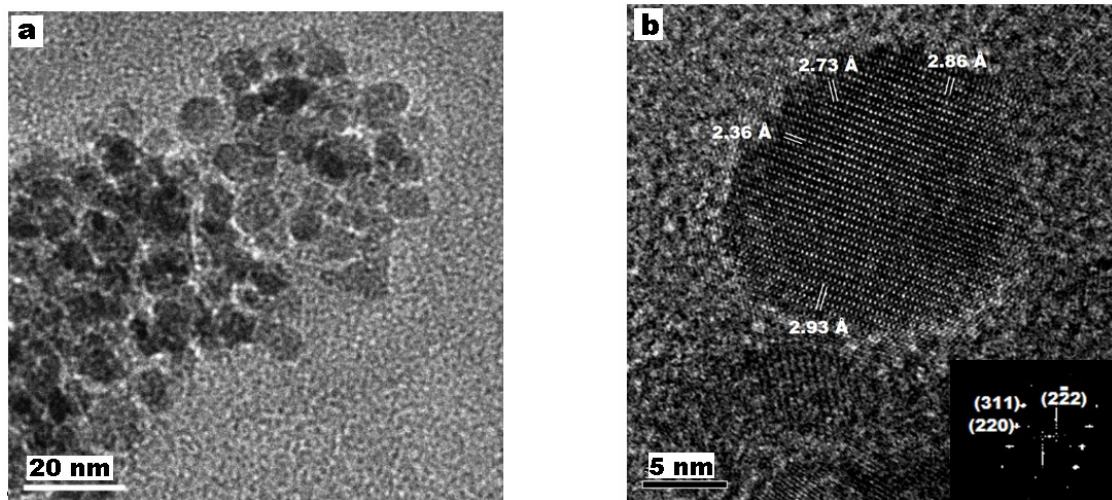


Figura 1. Micrografías típicas obtenidas por TEM de la muestra obtenida a 0.25 molar y 2 minutos de envejecimiento a) Imagen obtenida en el modo de microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM), donde se observan partículas semiesféricas del orden de 10 nm de diámetro. b) Imagen de HRTEM de una partícula de magnetita que no muestra defectos cristalinos en su red (en la dirección $[1\bar{1}2]$), pero cuyos bordes presenta irregularidades. En el recuadro su respectiva transformada de Fourier (FFT).

En la figura 2 se observan el efecto del tamaño de partícula en las pruebas de susceptibilidad magnética, obsérvese como la temperatura de Curie (T_c), disminuye conforme el tamaño de partícula es menor. Para el caso de partículas promedio de 28 nm (muestra 0.5 molar, 5 min. de envejecimiento), la T_c fue de 540 °C, en tanto que para la muestra de tamaño promedio 6 nm (muestra 0.0125 molar, 2 min de envejecimiento) la T_c fue de 520 °C. Cabe destacar en las pruebas de susceptibilidad magnética el efecto del tamaño nanométrico de las partículas al ir aumentando la temperatura, donde se observa un incremento de la susceptibilidad magnética y posteriormente comienza a disminuir conforme se acerca a su T_c , dicho comportamiento no se observa en la magnetita en su estado másico-volumétrico.

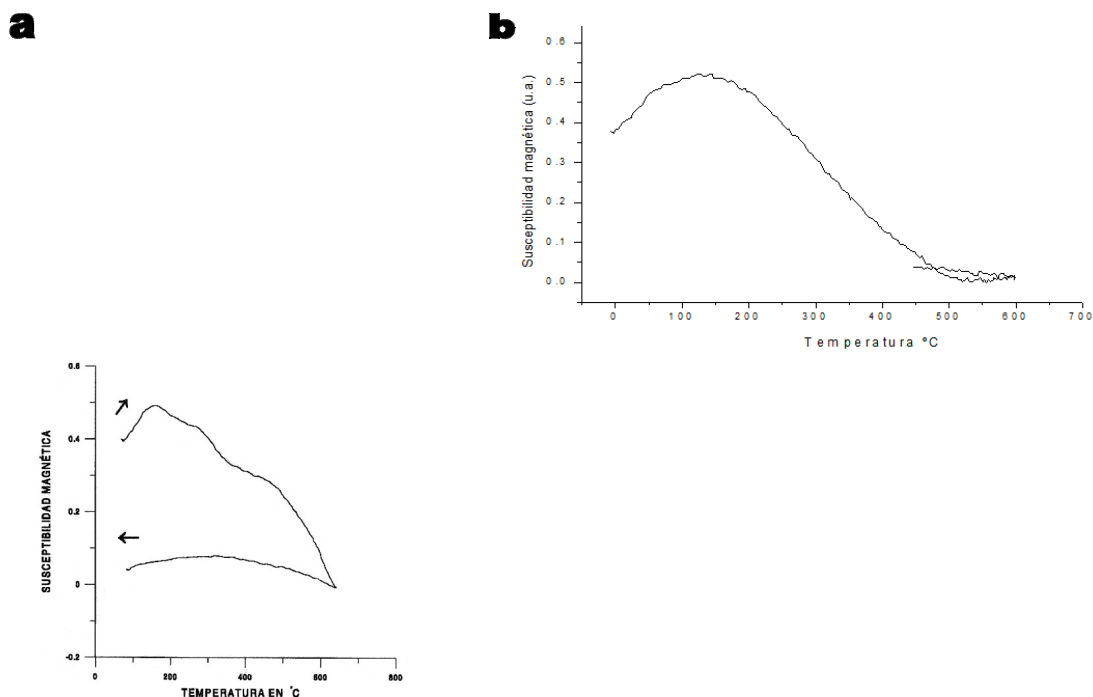


Figura 2.- Pruebas de susceptibilidad magnética en las muestras de tamaño promedio 28 nm (a) y 6 nm (b) respectivamente. Para el primer caso la T_c fue de 540 °C y para el segundo fue de 520 °C. Nótese el aumento de χ conforme aumenta la temperatura y su posterior disminución conforme nos acercamos a la T_c .

En la figura 3a se observa una imagen obtenida por contraste Z (HAADF) de las nanopartículas Fe-Cu crecidas por reducción química de FeSO_4 y CuSO_4 , a pH de 7.0, El tamaño de las partículas para este caso es menor a 10 nm. En la figura 3b y 3c se observa como si la reducción se lleva a cabo a un pH de 4, se obtienen partículas mayores a 40 nm del tipo núcleo-coraza, cuyo núcleo corresponde a Cu y coraza a una fase de Fe aún no identificada. Dichas afirmaciones son corroboradas con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

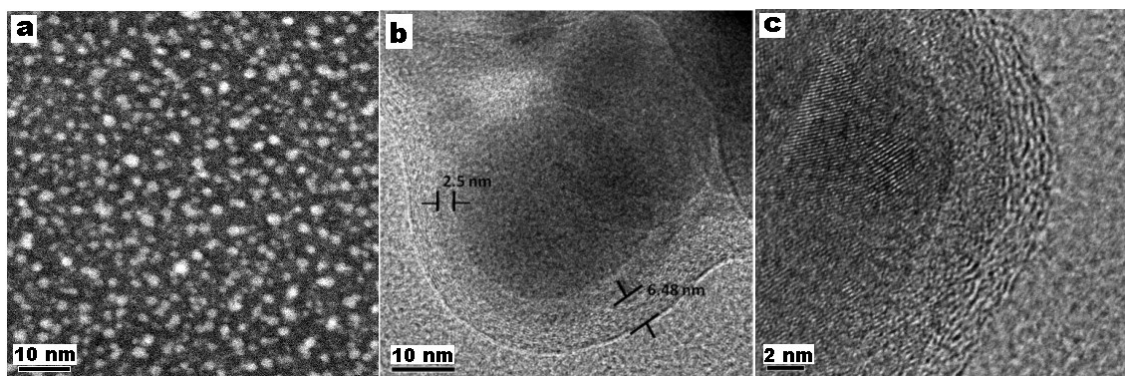


Figura 3.- a) Imagen obtenida por HAADF de una muestra de Fe-Cu obtenida por reducción química de FeSO_4 y CuSO_4 a pH de 6.0. El tamaño de las nanopartículas es menor a 10 nm. b) Partículas del orden de 50 nm del tipo núcleo-coraza. c) Imagen de HRTEM donde se observa un gran desorden cristalino dentro de las partículas, pero donde se observan claramente las fronteras de cada una de las fases.

CONCLUSIONES

- 1.-Mediante método coloidal, se sintetizaron partículas de Fe_3O_4 menores a 10 nm, utilizando concentración 0.0125 M de ambos precursores y tiempo de envejecimiento de 2 minutos. Para el sistema Fe-Cu, por el método de reducción química de FeSO_4 y CuSO_4 se han obtenido partículas en el intervalo 5-10 nm.
- 2.-Las distancias interplanares identificadas en las nanopartículas de Fe_3O_4 predominantemente fueron los correspondientes a planos cristalinos (222), (400) y (022) y defectos cristalinos como dislocaciones no fueron identificados.
- 3.- La reducción en la T_c conforme disminuye el tamaño de partícula, puede atribuirse a la disminución del número de coordinación promedio y por consiguiente a una menor densidad de acoplos magnéticos.
- 4.- En la muestra con composición 30 % at. Fe, 70% at. Cu, se han identificado partículas núcleo-coraza, con coraza de algún compuesto de Fe (no identificado) y núcleo de Cu. La aleación $\text{Fe}_{50-x}\text{Cu}_{50-x}$ exhibe un campo magnético grande, el cual está siendo cuantificado.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo técnico de Roberto Hernández, Angel Flores, Diego Quiterio, Ma. Eufemia Fernández y Samuel Tehuacanero. Igualmente agradecemos el apoyo financiero de CONACyT y al proyecto PAPIIT-IX118004.

REFERENCIAS

- [1] Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic and kinetic effects. Francesca Baletto and Riccardo Ferrando, *Reviews of Modern Physics*, **77** (2005) 371-423.
- [2] Magnetic nanostructures, F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey and R.F. Willis. *Advances in Physics* **47**(1998) 511-597.
- [3] Microstructural characterization of bimetallic Ni-Pt catalysts supported on SiO₂. J. Arenas Alatorre, M. Avalos Borja and G. Díaz. *Applied Surface Science*, *Applied Surface Science* **189** (2002)7-17.
- [4] Local magnetic properties of BCC Fe-Cu alloys. C. Paduani, R.E. Fonseca. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **263**(2003) 93-100.
- [5] Synthesis of Fe-Cu ultrafine particles by mechanochemical processing and their characterization. Y. Todaka, P.G. McCormick, K. Tsuchiya and M. Umemoto. *Scripta Materialia* **44**(2001)1797-1801.
- [6] Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature. I. Martínez Mera, M. E. Espinosa Pesqueira. R. Pérez-Hernández and J. Arenas-Alatorre, *Materials Letters* **61**(2007)4447-4451
- [7] Synthesis and Microstructural Characterization of Fe-Cu Nanoparticles Growth by Chemical Reduction. R. Morales-Luckie, V. Sánchez Mendieta, R. López Castañares and J. Arenas-Alatorre. *Microscopy & Microanalysis* 2005. p. 963- 964.
- [8] An aqueous-phase synthetic route for ruthenium nanoparticles in cellulose nitrate fibres. Victor Sánchez-Mendieta, Raúl A. Morales-Luckie, Pablo García-Tobón, Rafael López-Castañares, Lázaro Huerta and Jesús A. Arenas-Alatorre. *Materials Letters* **62**(17-18)(2008)3103-3105.
- [9] Software SIMULATEM, Dr. Alfredo Gómez, Ing. Luis Beltrán. Instituto de Física UNAM.